

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 627**

51 Int. Cl.:
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01)
C09D 201/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07821030 .9**
96 Fecha de presentación: **08.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2076568**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2009**

54 Título: **Composiciones de polímeros parcialmente terminados en grupos sililo**

30 Prioridad:
09.10.2006 DE 102006048041

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2012

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

72 Inventor/es:
**BRAUN, Daniela;
KLEIN, Johann;
BACHON, Thomas;
BOLTE, Andreas y
KUNZE, Christiane**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 387 627 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polímeros parcialmente terminados en grupos sililo

5 La presente invención se refiere a una composición reticulable, que contiene por lo menos un polímero A provisto por lo menos de un grupo sililo reactivo y por lo menos un polímero B provisto por lo menos de un grupo sililo reactivo, el número de los grupos sililo reactivos del polímero A es mayor o igual al número de grupos sililo del polímero B y los grupos sililo reactivos pueden reticularse formando enlaces siloxano. La invención se refiere además a formulaciones, que contienen dicha composición y a la utilización de tales composiciones y así como a las formulaciones que contienen dichas composiciones.

15 Las masas adhesivas y obturadoras reticulables con silanos contienen como ligante polímeros terminados en grupos alcoxisilano o aciloxisilano. Ya son conocidos desde hace mucho tiempo los sistemas de polímeros que disponen de grupos reactivos alcoxi-sililo. En presencia de la humedad del aire, estos polímeros terminados en grupos alcoxisilano son capaces de condensarse entre sí, incluso a temperatura ambiente, desprendiendo grupos alcoxi. En función del contenido de grupos alcoxisilano y de su estructura se formarán polímeros principalmente de cadena larga (termoplásticos), compuestos reticulados tridimensionales de malla relativamente amplia (elastómeros) o sistemas muy reticulados (plásticos termoendurecidos o duroplásticos).

20 Los polímeros tienen por lo general una estructura básica orgánica, que lleva grupos alcoxisilano. Dicha estructura básica orgánica puede ser por ejemplo un poliuretano, poliéster, poliéter, polioliol, poli(met)acrilato, alcohol polivinílico, etc.

25 En el documento DE 197 27 029 A1 se describe una composición de sistema reactivo monocomponente, que contiene un poliuretano terminados en grupos alcoxisilano, un catalizador de reticulación y eventualmente los aditivos habituales.

30 En el documento WO 99/48942 A1 se describen poliuretanos terminados en grupos alcoxisilano y las correspondientes formulaciones que contienen poliuretano, que, además de los poliuretanos alcoxisililados, contienen disolventes, catalizadores, plastificantes, diluyentes reactivos, cargas de relleno y similares.

35 En el documento EP 333222 B1 se reivindica una composición polimérica reticulable, que contienen un polímero sililado basado en un (met)acrilato de alquilo, un polímero sililado basado en un oxialquileno, un compuesto de silicio y un acelerante de reticulación.

En la patente US 3971751 se describen polímeros terminados en grupos sililo, que en su estructura contienen esencialmente unidades polioxialquileno, destinados al sector de los adhesivos y masas de estanqueidad.

40 En la patente US 3278457 se describe la obtención de polímeros de polioxialquileno de peso molecular elevado, de una distribución de pesos moleculares elevados, por la llamada catálisis de cianuro bimetálico.

En el documento EP 0 397 036 se describe la incorporación de grupos sililo reactivo, capaces de reticular, en polímeros de polioxialquileno, por ejemplo por el procedimiento de hidrosililación.

45 Por la patente US 5364955 se conoce otro método de incorporación de grupos sililo reactivos, capaces de reticular, a dichos polímeros de polioxialquileno, que consiste en la reacción de polímeros provistos de una estructura de polioxialquileno y terminados en grupos isocianato con aminosilanos.

50 En el documento EP 1678254 A1 se describe la reacción de un polímero de polioxialquileno terminado en grupos hidroxilo (poliéter-polioliol) con isocianatosilanos con el fin de incorporar grupos sililo reactivos a las estructuras básicas de polioxialquileno.

55 En EP 1678254 A1 se describen composiciones poliméricas formadas por unidades de oxialquilenos mixtos, que contienen no solo mezclas de polímeros, formados por diversas unidades oxialquileno, sino también por polímeros, formados por diversas unidades de oxialquileno.

En EP 327017 B1 se reivindica una composición reticulante, formada por un polímero de oxialquileno sililado, un plastificante polimérico de un peso molecular promedio (numérico) de 500 a 15000 g/mol y polibutadieno líquido.

60 En el documento WO 2005/042605 se publican poliéter-uretanos provistos de grupos funcionales alcoxisilano, que reticulan por acción de la humedad. Para ello se insertan los grupos sililo reactivos en el polímero polioxialquileno, que posteriormente llevará por lo menos dos grupos sililo reactivos, por reacción del polímero polioxialquileno, que contiene grupos reactivos con los grupos isocianato, con silanos provistos de grupos isocianato. La inserción de estos grupos sililo en el polímero polioxialquileno, que posteriormente llevará un grupo sililo reactivo, se realiza por

reacción de un aminosilano con un grupo isocianato. Este método conduce a que la composición contenga polímeros que llevan grupos urea. Pero los grupos urea pueden influir negativamente en las propiedades viscoelásticas o plásticas de las composiciones reticuladas y en la procesabilidad de las composiciones reticulables.

- 5 En todos los poliuretanos reticulables por humedad o en las formulaciones (sistemas) que contienen tales poliuretanos, pero en especial en los sistemas que contienen silicio, normalmente suele ser un inconveniente que los sistemas después del proceso de reticulación se vuelven frágiles y de este modo pierden una gran parte de su elasticidad o presentan resistencias bajas al desgarro progresivo. La pérdida de elasticidad aparece en especial con frecuencia en frío, cuando se enfrían los sistemas conocidos suelen perder su poder de recuperación y su flexibilidad. Sin embargo, los intentos de mejorar elasticidad y flexibilidad de los sistemas reticulados suele conllevar el empeoramiento de otras propiedades del material, por ejemplo una mayor pegajosidad de la superficie, o los sistemas antes de la transformación tienen una viscosidad tan elevada que es necesario por ejemplo recurrir a los disolventes para asegurar la procesabilidad. Se observa también con frecuencia una reducción de la estabilidad de los sistemas al almacenaje. No solo el empeoramiento de propiedades fundamentales del material o del almacenaje, sino también el uso de disolventes son inconvenientes en sentido económico y ecológico.

Tampoco el uso de plastificantes en tales sistemas suele aportar mejoras importantes de las propiedades viscoelásticas.

- 20 Por ejemplo, para la utilización en masillas de estanqueidad y adhesivos muy elásticos suele ser necesario añadir plastificantes de peso molecular bajo, por ejemplo ftalatos, a las composiciones para conseguir la elasticidad necesaria. Aparte de que estos plastificantes suelen ser toxicológicamente preocupantes, la introducción de compuestos de pesos moleculares bajos suele provocar normalmente un empeoramiento de las propiedades viscoelásticas de las formulaciones, por ejemplo un aumento de la viscosidad de la composición reticulable. Por lo demás, la adición de plastificantes de peso molecular influye negativamente en el poder de recuperación de las composiciones reticuladas, es decir, las masas reticuladas (termoendurecidas) no tienen un poder de recuperación suficiente.

- 30 Los plastificantes de peso molecular elevado perjudican además la procesabilidad de las composiciones no reticuladas, en algunos casos de forma considerable. Además, la utilización de plastificantes de peso molecular elevado puede influir de modo desfavorable en las propiedades elásticas y en el poder de recuperación de la composición reticulada.

Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar una composición que, empleando grupos terminales reactivos, no tenga los inconvenientes recién descritos.

- 35 Un objeto especial de la presente invención consiste en desarrollar una composición que pueda reticularse o termoendurecerse mediante uno o varios grupos alcoxilano y a pesar de ello propiedades viscoelásticas y mecánicas mejoradas, y disponga de una elasticidad, flexibilidad y resistencia al desgarro progresivo excelentes incluso a temperaturas bajas.

- 40 Es también objeto de la presente invención desarrollar una formulación o una masa adhesiva, de estanqueidad o de recubrimiento, que contenga la composición de la invención y cuya viscosidad permita una transformación fácil o que a pesar de la viscosidad baja se aseguren propiedades buenas del producto reticulado o termoendurecido, en especial una buena estabilidad en caso de que la radiación UV o el agua incidan sobre superficies de vidrio. Es objeto de la presente invención en especial desarrollar masas adhesivas, de estanqueidad o de recubrimiento, que en estado reticulado se caractericen por un módulo de elasticidad especialmente bajo y al mismo tiempo por una gran capacidad de recuperación cuando cesa la aplicación de la tensión de tracción.

- 50 Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que una composición reticulable, que contiene por lo menos un polímero A y por lo menos un polímero B, que en cada caso tienen por lo menos un grupo sililo reactivo, y el número de grupos sililo reactivos del polímero A es mayor o igual que el número de grupos sililo del polímero B y los grupos sililo reactivos pueden reticular formando enlaces siloxano, ya no tiene los inconvenientes mencionados previamente del estado de la técnica.

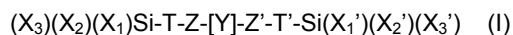
- 55 Se ha podido demostrar que las composiciones de la invención tienen módulos de elasticidad bajos y, por tanto, una gran elasticidad y al mismo tiempo valores muy buenos de alargamiento (estirabilidad). Se ha podido demostrar además que las composiciones de la invención, a pesar de su bajo módulo de elasticidad, poseen al mismo tiempo un excelente poder de recuperación.

- 60 Se ha encontrado además que, variando la porción y el tipo de los grupos no reactivos del polímero B de la composición, se puede ajustar el comportamiento elástico en un amplio intervalo. Además puede acortarse (acelerarse) el período de reticulación, por ejemplo aumentando la porción del compuesto silano provisto de grupos isocianato, que inserta los grupos sililo en la estructura orgánica básica del compuesto.

Es, pues, objeto de la invención una composición reticulable, que contiene (i) por lo menos un polímero A que tiene por lo menos de un grupo sililo reactivo y (ii) por lo menos un polímero B que tiene por lo menos de un grupo sililo reactivo, en los que el número de grupos sililo reactivo de (i) sea mayor o igual que el número de grupos sililo de (ii) y los grupos sililo reactivos puedan reticular formando enlaces siloxano.

5 Es preferido para ello que el polímero A provisto por lo menos de un grupo sililo reactivo sea distinto del polímero B provisto por lo menos de un grupo sililo reactivo, en especial que el número de grupos sililo reactivos del polímero A sea con preferencia mayor que el número de grupos sililo reactivos del polímero B.

10 El polímero A de la composición reticulable de la invención es con preferencia un compuesto de la fórmula general (I)



15 en la que $X_1, X_2, X_3, X_1', X_2', X_3'$ con independencia entre sí significan un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alquenioloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T y T' con independencia entre sí significan un resto alquileno de 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir,

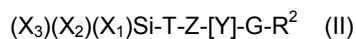
20 Z, Z' con independencia entre sí son un grupo carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno, [Y] es una estructura orgánica básica.

$X_1, X_2, X_3, X_1', X_2', X_3'$ son con preferencia restos alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial de 1 a 4 átomos de C, con preferencia metilo, etilo, propilo, butilo, o un resto OR^1 , dicho R^1 es en especial un resto alquilo que tiene con preferencia de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo que tiene con preferencia de 1 a 40 átomos de C.

25 T y T' con independencia entre sí son con preferencia restos alquileno lineales o ramificados, sustituidos o sin sustituir, de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto metileno, etileno, propileno o butileno. T y T' pueden ser iguales ($T = T'$) o diferentes ($T \neq T'$).

30 El polímero A contiene por lo menos un grupo sililo reactivo. Esto significa que por lo menos uno de los restos $X_1, X_2, X_3, X_1', X_2'$ o X_3' de la fórmula general (I) significa un resto hidrolizable. Tal resto es con preferencia especial un grupo alcoxi, es decir, un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial 1 a 4 átomos de C.

35 El polímero B de la composición reticulable de la invención es con preferencia un compuesto de la fórmula general (II)



40 en la que X_1, X_2, X_3 con independencia entre sí pueden significar un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alquenioloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T es un resto alquileno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 20 átomos de C,

45 Z es un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

[Y] es una estructura orgánica básica,

G es un grupo carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno o un grupo -E-D-E'-,

en el que E es un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

E' es un grupo carbamato, carboxi, carbonato, sulfonato o urea o un átomo de oxígeno,

50 D es un resto alquileno, acileno o arileno, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C, con preferencia metileno, etileno, propileno o butileno,

R^2 es un resto alquilo, acilo o arilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 40 átomos de C o un grupo sililo, que no puede contribuir a la formación de los enlaces siloxano.

55 La unidad $(X_3)(X_2)(X_1)Si-$ o la unidad $(X_1')(X_2')(X_3')Si-$ de la fórmula (I) o (II) significan grupos sililo reactivos, que a continuación se describirán con mayor detalle como elementos estructurales de silicio de la fórmula general (IIIa o IIIb).

60 Los restos X_1, X_2, X_3 de la fórmula (II) son con preferencia restos alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial de 1 a 4 átomos de C, con preferencia metilo, etilo, propilo, butilo, o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo con preferencia de 1 a 40 átomos de C, con preferencia metilo, etilo, propilo o butilo, o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T es con preferencia un resto alquileno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 8 átomos de C, en especial, etileno, propileno o butileno.

Los restos alquilo R² preferidos son en especial -CH₃ (metilo), -CH₂-CH₃ (etilo), -CH₂-CH₂-CH₃ (propilo), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ (butilo), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ (hexilo), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ (heptilo), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ (octilo) sustituidos o sin sustituir, pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropilo y tert-butilo.

El polímero B contiene por lo menos un grupo sililo reactivo. Esto significa que por lo menos uno de los restos X₁, X₂ o X₃, de la fórmula general (II) constituye un resto hidrolizable. Dicho resto es con preferencia especial un grupo alcoxi, es decir, un resto OR¹, dicho R¹ es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial 1 a 4 átomos de C.

Con la elección de la estructura orgánica básica (Y) apropiada puede influirse decisivamente en las propiedades de las composiciones reticulables.

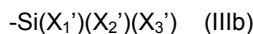
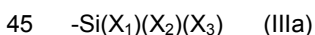
Las estructuras orgánicas básicas (Y) apropiadas incluyen con preferencia compuestos poliméricos, por ejemplo resinas alquídicas, resinas alquídicas modificadas con aceites, poliésteres insaturados, aceites naturales, p.ej. aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, y también epóxidos, poliamidas, poliésteres termoplásticos, p.ej. el poli(tereftalato de etileno) y el poli(tereftalato de butileno), los policarbonatos, polialquilenos, p.ej. polietileno y polibutileno, poliestirenos, polipropileno, co- y terpolímeros de etileno-propileno, acrilatos, p.ej. homó- y copolímeros de ácido acrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, sus sales y similares, resinas fenólicas, homo- y copolímeros de poli(óxido de metileno), poliuretanos, polisulfonas, polioxialquilenos, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosa, butirato de vinilo, polímeros vinílicos, p.ej. polímeros que contienen cloruro de vinilo y/o acetato de vinilo, etilcelulosa, acetato y butirato de celulosa, Rayon, goma laca, ceras, copolímeros de etileno, p.ej. copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, cauchos orgánicos, resinas de silicona y similares. Otros ejemplos incluyen a los poliéteres, por ejemplo el poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), propilenglicol y politetrahydrofurano, polioles, poli(met)acrilato, alcohol polivinílico.

Las estructuras orgánicas básicas preferidas son los poliéteres, poliésteres, poliuretanos y polioles, en especial los poliéteres, p.ej. el polipropilenglicol. En una forma especialmente preferida, la estructura orgánica básica es un polímero de polioxialquileno, obtenido por polimerización mediante apertura de anillo de un compuesto de óxido de alquileno gracias a la catálisis con cianuros bimetálicos.

La estructura orgánica básica (Y) puede ser también un copolímero de los polímeros mencionados previamente. Los polímeros polioxialquileno preferidos son el polioxi-etileno, polioxi-propileno, polioxi-butileno, polioxi-hexileno, polioxi-tetrametileno o copolímeros de los mismos.

Con la elección de unidades polioxialquileno idóneas se pueden por ejemplo regular dentro de un cierto marco las propiedades viscoelásticas de las composiciones reticulables. Por ello, para la utilización de masillas de estanqueidad o de adhesivos, en los que se desea un módulo de elasticidad relativamente bajo, ha demostrado ser especialmente ventajoso el uso de polímeros, que en su estructura orgánica básica contienen fundamentalmente unidades polioxialquileno.

Un grupo sililo reactivo en el sentido de la presente invención es un elemento estructural de silicio de la fórmula general (IIIa) o (IIIb)



en las que por lo menos uno de los restos X₁, X₂, X₃, X₁', X₂' e X₃' es un resto hidrolizable y X₁, X₂, X₃, X₁', X₂' e X₃' con independencia entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un resto aciloxi, amino, mercapto o alquenoiloxi o un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto alcoxi o aciloxi OR¹, dicho R¹ es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C, con preferencia 1 a 4 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C.

Los restos hidrolizables X₁, X₂, X₃, X₁', X₂' y X₃' del grupo sililo reactivo (IIIa o b) sufren en general una reacción de hidrólisis, en la que los grupos silanol se generan p.ej. por reacción con agua (humedad) (reacción: -SiX + H₂O → SiOH + HX) y los grupos silanol resultantes se condensan seguidamente, formándose los enlaces siloxano enlaces siloxano (reacción de condensación).

X₁, X₂, X₃, X₁', X₂' y X₃' de la fórmula (IIIa o b) son con preferencia un grupo alcoxi y/o alquilo. X₁, X₂ y X₃ o X₁', X₂' y X₃' son en especial una combinación de metoxi o etoxi y/o metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo o iso-butilo, con preferencia especial metoxi o etoxi y/o metilo o etilo. Son ejemplos de ello los grupos trimetoxi-, trietoxi-, dimetoximetil-, dimetoxietil-, dimetoxipropil-, dimetoxibutil-, dietoximetil-, dietoxietil-, dietoxipropil-, dietoxibutil-, metoxidimetil-, metoxidietil-, metoxidipropil-, metoxidibutil-, etoxidimetil-, etoxidietil-, etoxidipropil-, etoxidibutil-sililo.

5 Son preferidos los grupos alcoxialquilsililo, es decir, los grupos sililo de la fórmula IIIa o IIIb, en las que $X_1 = OR^1$ o $X_1' = OR^1$. De modo muy especialmente preferido, el grupo sililo reactivo (IIIa o b) tiene dos o tres grupos alcoxi, siendo preferidos dos grupos metoxi y un grupo alquilo o tres grupos metoxi, es decir, los grupos dialquioxialquilsililo, en los que $X_1 = OR^1$ y $X_2 = OR^1$ o $X_1' = OR^1$ y $X_2' = OR^1$ o los grupos trialcóxilisililo en los que $X_1 = OR^1$, $X_2 = OR^1$ y $X_3 = OR^1$ o $X_1' = OR^1$, $X_2' = OR^1$ y $X_3' = OR^1$, en los que OR^1 es con preferencia en cada caso un grupo metoxi.

Se entiende por "grupo carbamato" en el contexto de la presente invención un elemento estructural de la fórmula general (IV)



La unión del grupo carbamato al polímero A y B puede realizarse a través del átomo de nitrógeno o bien a través del átomo de oxígeno con T o T', pero se realiza con preferencia la unión del nitrógeno con T o con T'.

15 Se entiende por "grupo carboxi" en el contexto de la presente invención un grupo de átomos $-COO-$, pero en este caso la unión con T o con T' puede realizarse a través de un átomo de carbono o a través del átomo de oxígeno.

20 Se entiende por un "resto acilo o acileno" en el contexto de la presente invención un grupo de átomos, que se deriva formalmente de ácidos por eliminación del grupo OH, por ejemplo de restos ácido carboxílico $-COO-$ o de ácido sulfónico $-SO_2-$. Los restos acilo o acileno se eligen con preferencia entre $-CO-$, $-NH-CO-$ (acilamino), $-O-CO-$ (aciloxi), $-CO-NR_2$ (carbamoilo), $-P(O)R_2$ (fosfinoilo).

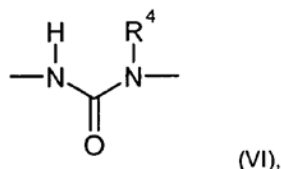
25 Se entiende por "restos alquileno" en el contexto de la presente invención los restos alquilo divalentes, es decir, alquilos, que en ambos extremos pueden contraer una unión. Los restos alquileno preferidos son por ejemplo restos alquileno saturados o insaturados, sustituidos o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C. Los compuestos preferidos se eligen por ejemplo entre $-CH_2-$ (metileno), $-CH_2-CH_2-$ (etileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-$ (propileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (butileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (hexileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (heptileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (octileno), pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropileno, tert-butileno.

30 En el contexto de la presente invención se entiende por "grupo sililo, que no contribuye a la formación de un enlace siloxano" a aquel compuesto que lleva grupos sililo no reactivos, de modo que no contribuyen a la reticulación de la composición reticulable. Estos grupos sililo pueden representarse con un elemento estructural de la fórmula general (V)



40 en la que R^3 con independencia de su aparición es un resto alquilo saturado o insaturado, cíclico o no cíclico, sustituido o sin sustituir, de 1 a 20 átomos de C o un resto aromático sustituido o sin sustituir. R^3 es con preferencia un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto alquilo sustituido o sin sustituir, por ejemplo $-CH_3$ (metilo), $-CH_2-CH_3$ (etilo), $-CH_2-CH_2-CH_3$ (propilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (butilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (hexilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (heptilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (octilo), pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropilo y tert-butilo.

45 En el contexto de la presente invención se entiende por "grupo urea" (E') un elemento estructural de la fórmula general (VI)



50 en el que el enlace del grupo urea con D puede realizarse a través del átomo de nitrógeno que lleva el grupo R^4 , pero también a través del átomo de nitrógeno que lleva el átomo de hidrógeno.

55 El resto R^4 puede significar cualquier resto imaginable, con preferencia un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado o insaturado, cíclico o no cíclico, sustituido o sin sustituir, de 1 a 20 átomos de C, en especial un resto alquilo sustituido o sin sustituir, por ejemplo $-CH_3$ (metilo), $-CH_2-CH_3$ (etilo), $-CH_2-CH_2-CH_3$ (propilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (butilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (hexilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (heptilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (octilo), pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropilo y tert-butilo.

CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ (octilo), pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropilo y tert-butilo, un resto alqueno sustituido o sin sustituir de 1 a 20 átomos de C, con preferencia metileno, butileno, propileno, butileno, un resto aromático sustituido o sin sustituir de 6 átomos de C a 10 átomos de C, siendo también posibles dos restos aromáticos condensados, compuestos éter o compuestos éster.

5 Según otra forma preferida de ejecución, el polímero A y el polímero B de la composición reticulable de la invención guardan una proporción comprendida entre 1:0,01 y 1:5 dentro de la composición total.

10 Otro objeto de la presente invención es una composición reticulable que puede obtenerse por reacción por lo menos de un compuesto reactivo con isocianato con por lo menos un primer compuesto silano que contiene grupos isocianato y con por lo menos un segundo compuesto que contiene grupos isocianato, el producto de la reacción incluye por lo menos dos compuestos poliméricos, el polímero A y el polímero B, que tienen en cada caso por lo menos un grupo sililo reactivo.

15 El polímero A es con preferencia diferente del polímero B, el número de grupos sililo reactivos del polímero A es con preferencia especial mayor que el número de grupos sililo reactivos del polímero B.

El polímero A de la composición reticulable de la invención es con preferencia un compuesto de la fórmula general (I)

20 $(X_3)(X_2)(X_1)Si-T-Z-[Y]-Z'-T'-Si(X_1')(X_2')(X_3')$ (I)

en la que X₁, X₂, X₃, X₁', X₂', X₃' con independencia entre sí significan un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alquenoiloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR¹, dicho R¹ es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

25 T y T' con independencia entre sí significan un resto alqueno de 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir,

Z y Z' son un grupo carbamato,

[Y] es una estructura orgánica básica.

30 X₁, X₂, X₃, X₁', X₂', X₃' son con preferencia restos alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial de 1 a 4 átomos de C, con preferencia metilo, etilo, propilo, butilo, o un resto OR¹, dicho R¹ es en especial un resto alquilo que tiene con preferencia de 1 a 4 átomos de C, con preferencia el metilo, etilo, propilo o butilo, o un resto acilo que tiene con preferencia de 1 a 4 átomos de C.

35 T y T' con independencia entre sí son con preferencia restos alqueno lineales o ramificados, sustituidos o sin sustituir, de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto metileno, etileno, propileno o butileno. T y T' pueden ser iguales (T = T') o diferentes (T ≠ T').

40 El polímero A contiene por lo menos un grupo sililo reactivo. Esto significa que por lo menos uno de los restos X₁, X₂, X₃, X₁', X₂' o X₃' de la fórmula general (I) significa un resto hidrolizable. Tal resto es con preferencia especial un grupo alcoxi, es decir, un resto OR¹, dicho R¹ es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial 1 a 4 átomos de C.

45 El polímero B de la composición reticulable de la invención es con preferencia un compuesto de la fórmula general (II)

$(X_3)(X_2)(X_1)Si-T-Z-[Y]-G-R^2$ (II)

50 en la que X₁, X₂, X₃ con independencia entre sí pueden significar un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alquenoiloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR¹, dicho R¹ es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T es un resto alqueno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 20 átomos de C,

Z es un resto carbamato,

55 [Y] es una estructura orgánica básica,

G es un grupo carbamato o un grupo -E-D-E'-,

E es un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

E' es un grupo carbamato, carboxi, carbonato, sulfonato o urea o un átomo de oxígeno,

60 D es un resto alqueno, acileno o arileno, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C, con preferencia metileno, etileno, propileno o butileno,

R² es un resto alquilo, acilo o arilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 40 átomos de C o un grupo sililo, que no puede contribuir a la formación de los enlaces siloxano.

Los restos X_1 , X_2 , X_3 de la fórmula (II) son con preferencia restos alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial de 1 a 4 átomos de C, o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo con preferencia de 1 a 4 átomos de C, o un resto acilo de 1 a 4 átomos de C,

- 5 T es con preferencia un resto alquileo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 8 átomos de C, en especial metileno, etileno, propileno o butileno.

Los restos alquilo R^2 preferidos son en especial $-CH_3$ (metilo), $-CH_2-CH_3$ (etilo), $-CH_2-CH_2-CH_3$ (propilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (butilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (hexilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (heptilo), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (octilo) sustituidos o sin sustituir, pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropilo y tert-butilo.

El polímero B contiene por lo menos un grupo sililo reactivo. Esto significa que por lo menos uno de los restos X_1 , X_2 o X_3 , de la fórmula general (II) constituye un resto hidrolizable. Dicho resto es con preferencia especial un grupo alcoxi, es decir, un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C, en especial de 1 a 4 átomos de C.

La proporción entre el compuesto reactivo con grupos isocianato y el compuesto provisto de grupos isocianato se sitúa con preferencia entre 3:2 y 2:3, con preferencia especial entre 2:1,5 y 1,5:2, con preferencia muy especial entre 1,5:1 y 1:1,5.

La proporción entre los reactivos se elige con preferencia de modo que la proporción entre los grupos NCO y los grupos reactivos con isocianato, que son con preferencia grupos OH, se sitúe entre 1,5:1 y 1:1,5, con preferencia entre 1,2:1 y 1:1,2, con preferencia muy especial en 1,2:1.

25 Los compuestos reactivos con los grupos isocianato en el contexto de la presente invención son compuestos, que tienen una estructura orgánica básica que lleva por lo menos un grupo reactivo con isocianato, que es con preferencia un grupo hidroxilo.

Estas estructuras orgánicas básicas son con preferencia las mismas estructuras orgánicas básicas ya descritas [Y], por ejemplo de la fórmula (I) y (II).

Las estructuras orgánicas básicas que, con preferencia como grupos terminales llevan grupos hidroxilo como grupos reactivos con los grupos isocianato, incluyen a los compuestos poliméricos, por ejemplo resinas alquídicas, resinas alquídicas modificadas con aceites, poliésteres insaturados, aceites naturales, p.ej. aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, y también epóxidos, poliamidas, poliésteres termoplásticos, p.ej. el poli(tereftalato de etileno) y el poli(tereftalato de butileno), los policarbonatos, polialquilenos, p.ej. polietileno y polibutileno, poliestirenos, polipropileno, co- y terpolímeros de etileno-propileno, acrilatos, p.ej. homo- y copolímeros de ácido acrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, sus sales y similares, resinas fenólicas, homo- y copolímeros de poli(óxido de metileno), poliuretanos, polisulfonas, polioxialquilenos, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosa, butirato de vinilo, polímeros vinílicos, p.ej. polímeros que contienen cloruro de vinilo y/o acetato de vinilo, etilcelulosa, acetato y butirato de celulosa, Rayon, goma laca, ceras, copolímeros de etileno, p.ej. copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, cauchos orgánicos, resinas de silicona y similares. Otros ejemplos incluyen a los poliésteres, por ejemplo el poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), propilenglicol y politetrahidrofurano, polioles, poli(met)acrilato, alcohol polivinílico.

Las estructuras orgánicas básicas preferidas son los poliéteres, poliésteres, poliuretanos y polioles. En una forma especialmente preferida, la estructura orgánica básica es un polímero de polioxialquileno, obtenido por polimerización mediante apertura de anillo de un compuesto de óxido de alquileno gracias a la catálisis con cianuros bimetálicos.

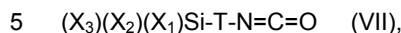
Las estructuras orgánicas básicas mencionadas tienen como grupo terminal por lo menos un grupo hidroxilo, con preferencia varios grupos hidroxilo, como grupos reactivos con los isocianatos.

Las estructuras orgánicas básicas son con preferencia compuestos poliméricos o mezclas de los mismos, se incluyen también los copolímeros.

En una forma preferida de ejecución, semejante estructura orgánica básica, que lleva por lo menos un grupo reactivo con los isocianatos, tiene un promedio de grupos funcionales OH (número promedio de grupos OH por estructura orgánica básica) por lo menos de 1,6 a 3,0, con preferencia por lo menos de 1,7 a 2,2, con preferencia especial por lo menos de 1,8 a 2,0, con preferencia muy especial por lo menos de 1,9 a 2,0.

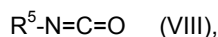
El número de grupos funcionales OH por ejemplo de un poliéter se sitúa con preferencia especial por lo menos entre 1,93 y 2,0, con preferencia muy especial en 1,95, o entre 1,98 y 2,0.

en el contexto de la presente invención, se entiende por compuestos silano provistos de grupos isocianato los compuestos de la fórmula (VII), que tienen por lo menos un grupo sililo reactivo con arreglo al elemento estructural de silicio de la fórmula (III) y por lo menos un grupo isocianato ($-N=C=O$),



en la que X_1 , X_2 , X_3 y T tienen los significados definidos previamente. T es con preferencia un resto alquileo elegido entre $-CH_2-$ (metileno), $-CH_2-CH_2-$ (etileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-$ (propileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (butileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (hexileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (heptileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ (octileno), pero también sus derivados ramificados, por ejemplo isopropileno, tert-butileno. T es con preferencia muy especial $-CH_2-$ (metileno), $-CH_2-CH_2-$ (etileno), $-CH_2-CH_2-CH_2-$ (propileno). Los compuestos silano provistos de grupos isocianato apropiados son con preferencia el isocianato de metildimetoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de dietildimetoxisililmetilo, isocianato de etildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de trimetoxisililpropilo, isocianato de etildietoxisililpropilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de trietoxisililpropilo, isocianato de etildietoxisililpropilo, isocianato de metildietoxisililbutilo, isocianato de trimetoxisililbutilo, isocianato de trietoxisililbutilo, isocianato de dietildimetoxisililbutilo, isocianato de etildimetoxisililbutilo, isocianato de metildietoxisililbutilo, isocianato de trietoxisililbutilo, isocianato de dietildietoxisililbutilo, isocianato de etildietoxisililbutilo, isocianato de metildietoxisililpentilo, isocianato de trimetoxisililpentilo, isocianato de etildietoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililpentilo, isocianato de trietoxisililpentilo, isocianato de etildietoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililhexilo, isocianato de trimetoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo, isocianato de metildietoxisililhexilo, isocianato de trietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo, isocianato de γ -trimetilsiloxidimetoxisililpropilo, isocianato de γ -trimetilsiloxidimetoxisililpropilo, isocianato de γ -trietoxisiloxidietilpropilo, isocianato de γ -trietoxisiloxidietoxisililpropilo o mezclas de dos o más de los mismos.

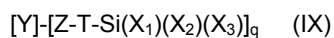
En el contexto de la presente invención se entiende por compuestos provistos de grupos isocianato los compuestos de la fórmula (VIII), que tienen en su molécula por lo menos un grupo isocianato ($-N=C=O$), pero ningún grupo sililo,



R^5 puede ser cualquier resto imaginable, con preferencia un resto alquilo cíclico o no cíclico, sustituido o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C, un resto alqueno sustituido o sin sustituir de 1 a 40 átomos de C, con preferencia un resto aromático sustituido o sin sustituir de 6 átomos de C a 10 átomos de C, también son posibles dos restos aromáticos condensados, compuestos éter o compuestos éster.

En el contexto de la presente invención, los compuestos apropiados provistos de grupos isocianato son con preferencia el isocianato de n-butilo, isocianato de fenilo, isocianato de 4-isopropilfenilo, isocianato de p-toluido, isocianato de 3-cloro-4-metilfenilo, isocianato de 4-trifluorometoxifenilo, diisocianato de etileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotoluileno, 1,3- o -1,4-diisocianato de hexahidro-fenileno, diisocianato de hexahidro-fenileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), 2,4- o 2,6-diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de toluileno (TDI), 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) o sus derivados cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados, por ejemplo el MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos por alquilo, por ejemplo el diisocianato de mono- di-, tri- o tetraalquildifenilenoetano y sus derivados cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados, 4,4'-diisocianato-fenilperfluoretano, ftalato de bisisocianatoetileno, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-difenilo, diisocianatos que llevan átomos de azufre, obtenidos por reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o de sulfuro de dihidroxidihexilo, los di- y triisocianatos de ácidos grasos dímeros o trímeros, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

En una forma preferida de ejecución, el polímero A de la composición reticulable de la invención es un compuesto de la fórmula general (IX)



en la que Y, X_1 , X_2 , X_3 , T y Z tienen los significados definidos anteriormente y q puede ser un número de 2 a 20. q se elige con preferencia de manera que el polímero A sea un compuesto de forma radial (en estrella), cuyos extremos están terminados con grupos sililo reactivos ($-Si(X_1)(X_2)(X_3)$), que pueden reticularse formando enlaces siloxano. Por consiguiente, q es con preferencia el número 3, 4, 5, 6 ó 7, con preferencia muy especial el 3, 4 ó 5.

5 En una forma preferida de ejecución, el peso molecular medio M_w de la estructura orgánica básica [Y] de la fórmula (I), (II) y/o (IX) se sitúa entre 3000 y 50000 g/mol, con preferencia entre 5000 y 20000 ó 25000 g/mol, con preferencia entre 4000 y 18000 g/mol, con preferencia muy especial entre 10000 y 18000 g/mol, en especial entre 12000 y 18000 g/mol y entre 15000 y 18000 g/mol. Son también especialmente preferidos los pesos moleculares medios de 8000 a 19000 g/mol.

10 Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, porque las composiciones de estos pesos moleculares tienen viscosidades que permiten un procesamiento fácil. Cabe pensar además en la utilización de polímeros de peso molecular más elevado. Si por ejemplo debido a un peso molecular elevado o a fuerzas de cohesión interna elevadas, la viscosidad de la composición de la invención es mayor que la deseada, entonces se puede ajustar la viscosidad de transformación añadiendo diluyentes reactivos o plastificantes y, de este modo, se puede preparar una formulación que tenga las propiedades deseadas.

15 El peso molecular ponderal medio M_w puede determinarse por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC, también: SEC). Los expertos ya conocen este procedimiento.

20 En otra forma preferida de ejecución, la estructura orgánica básica (Y) de las composiciones reticulables de la invención tiene con preferencia un peso molecular medio (M_w) por lo menos de 4000 y una polidispersidad PD (M_w/M_n) inferior a 4,8, con preferencia inferior a 1,7.

La polidispersidad PD se sitúa con preferencia por debajo de 1,7, en especial por debajo de 1,5. Es especialmente preferido que la PD sea inferior a 1,45 y con preferencia especial inferior a 1,4.

25 Las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas pueden conseguirse utilizando como estructuras básicas poliméricas los polímeros de polioxialquileno de peso molecular elevado, que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares y, por tanto, una polidispersidad baja. Estos polímeros de polioxialquileno pueden obtenerse con ventaja por la llamada catálisis de cianuros bimetálicos o por una catálisis con hidróxido de cesio o de compuestos fosfazeno o sales fosfazeno. Los polímeros de polioxialquileno obtenidos de este modo se caracterizan por una
30 distribución especialmente estrecha de pesos moleculares, por un peso molecular medio especialmente alto y por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de la cadena del polímero.

35 Estos polímeros de polioxialquileno tienen una polidispersidad PD (M_w/M_n) como máximo de 1,7. Las estructuras orgánicas básicas especialmente preferidas son por ejemplo los poliéteres que tienen una polidispersidad aprox. de 1,01 a 1,3, en especial de 1,05 a 1,18, por ejemplo de 1,08 a 1,11 o de 1,12 a 1,14.

40 En una forma preferida de ejecución de la invención, estos poliéteres tienen un peso molecular medio (M_w) aprox. de 5 000 a 30 000, en especial de 6 000 a 25 000. Son especialmente preferidos los poliéteres que tienen pesos moleculares medios aprox. de 10 000 a 22 000, en especial pesos moleculares medios aprox. de 12 000 a 18 000.

En otra forma preferida de ejecución, la estructura orgánica básica (Y) tiene uno o varios grupos sililo, que no contribuyen a la formación de enlaces siloxano y, por tanto, no contribuyen a la reticulación.

45 En otra forma preferida de ejecución, el polímero A de las composiciones reticulables de la invención contiene con preferencia en promedio por lo menos más de 1,0, en especial más de 1,2, con preferencia más de 1,5, con preferencia muy especial más de 1,8 grupos sililo reactivos en la molécula. Según una forma preferida de ejecución, el polímero A de las composiciones reticulables de la invención contiene en promedio por lo menos más de 1,8 grupos sililo reactivos en la molécula. Con preferencia especial por lo menos de 1,93 a 2,0, con preferencia muy especial 1,95 o de 1,98 a 2,0.
50

En otra forma preferida de ejecución, el polímero B de las composiciones reticulables de la invención contiene con preferencia en promedio de 1,0 a 1,8 grupos sililo reactivos en la molécula, con preferencia de 1,2 a 1,8.

55 En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el polímero A tiene en promedio del 0,4 al 6 por ciento en peso (% en peso) de grupos sililo reactivos, porcentajes referidos al peso total del polímero.

60 El polímero A tiene con preferencia por lo menos un 0,55 % en peso, en especial por lo menos un 0,65 % en peso, aprox. del 0,9 al 6 % en peso, con preferencia especial del 1,1 al 6 % en peso, en especial del 1,3 al 5,85 % en peso de grupos sililo reactivos en la molécula. En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el polímero B tiene en promedio del 0,4 al 4 % en peso de grupos sililo reactivos, porcentajes referidos al peso total del polímero. Con preferencia, el polímero B tiene por lo menos un 0,55 % en peso, en especial un 0,65 % en peso, en especial aprox. del 0,65 al 4 % en peso, con preferencia especial del 1 al 3,95 % en peso, con preferencia muy especial del 1,1 al 2,92 % en peso de grupos sililo reactivos en la molécula.

En otra forma preferida de ejecución, las composiciones reticulables presentes tienen una viscosidad inferior a 150 000 mPas, con preferencia inferior a 100 000 mPas. De modo ventajoso, las composiciones reticulables presentes tienen incluso una viscosidad inferior a 20 000 mPas, en especial entre 1000 y 10000, con preferencia entre 3 000 y 6 000 mPas (medida en el Brookfield RVT, a 23°C, varilla 7, velocidad de giro: 2,5 rpm).

5 En otra forma preferida de ejecución, el polímero A y el polímero B de las composiciones reticulables de la presente invención tienen la misma estructura orgánica básica (Y).

10 En otra forma preferida de ejecución, Z y Z' de la fórmula (I) y/o (II) son un grupo carbamato (IV). Los grupos carbamato de esta posición del polímero A y/o del polímero B mejoran en especial las propiedades viscoelásticas o plásticas de las composiciones reticuladas así como la procesabilidad de las composiciones reticulables.

15 Si en lugar de los grupos carbamato ocupan esta posición por ejemplo grupos urea, entonces las composiciones suelen presentar con frecuencia propiedades materiales peores. Los grupos urea son los llamados "segmentos duros", que en el caso de muchos materiales suelen conducir a un empeoramiento de las propiedades viscoelásticas.

20 Por lo general empeora por ejemplo la procesabilidad, por que aumenta la viscosidad. Pero además el material resultante se endurece o se fragiliza por la presencia de los grupos urea en el polímero A o en el polímero B y pierde su poder de recuperación. Además, un material de este tipo por lo general no tiene una estabilidad suficiente a bajas temperaturas.

En otra forma preferida de ejecución, las composiciones reticulables de la invención contienen un tercer polímero C que se ajusta a la fórmula general (X)

25 $R^2-Z-[Y]-Z'-R^2$ (X)

en el que Z y Z' con independencia entre sí significan un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

30 [Y] es una estructura orgánica básica,

R² es un resto alquilo, acilo o arilo, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C o un grupo sililo, que no contribuye a la formación de enlaces siloxano.

35 Otro objeto de la presente invención son las formulaciones, que contienen las composiciones reticulables de la invención.

40 Son en especial formulaciones que contienen las composiciones reticulables, formadas por (i) por lo menos un polímero A que tiene por lo menos de un grupo sililo reactivo y (ii) por lo menos un polímero B que tiene por lo menos de un grupo sililo reactivo, el número de los grupos sililo reactivos de (i) es mayor o igual que el número de los grupos sililo de (ii) y los grupos sililo reactivos reticulan formando enlaces siloxano.

45 Son también formulaciones, que contienen la composición reticulable que puede obtenerse por reacción por lo menos de un compuesto reactivo con isocianatos con por lo menos un primer compuesto silano provisto de grupos isocianato y por lo menos con un segundo compuesto provisto de grupos isocianato, el producto de reacción incluye por lo menos dos compuestos poliméricos A y B, que tienen en cada caso por lo menos un grupo sililo reactivo.

Son preferidas en especial las formulaciones, en las que Z y Z' del polímero A (fórmula (I)) y/o del polímero B (fórmula (II)) significan un grupo carbamato.

50 Las formulaciones de la invención pueden contener otros ingredientes de adhesivos, masillas de estanqueidad y recubrimientos, que los expertos ya conocen. Las formulaciones pueden contener por ejemplo compuestos elegidos entre el grupo formado por los plastificantes, estabilizadores de humedad, antioxidantes, catalizadores, reticulantes, cargas de relleno, diluyentes reactivos, desecantes, adherentes, estabilizadores UV, auxiliares reológicos y/o disolventes.

55 Las composiciones reticulables de la invención, que contienen por lo menos un polímero A y un polímero B, cada uno de los cuales contiene por lo menos un grupo sililo, en la forma ya descrita previamente en el contexto de la invención pueden tomarse como propuestas para su utilización definitiva. Pero por lo general es ventajoso que las composiciones de la invención se utilicen en una formulación que contenga otros ingredientes adicionales, por ejemplo para regular la viscosidad o para ajustar las propiedades materiales. Por consiguiente, otro objeto de la invención son las formulaciones que contienen las composiciones reticulables de la invención.

60 Una formulación de este tipo contiene además con preferencia uno o varios compuestos elegidos entre el grupo formado por plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, catalizadores, cargas de relleno, diluyentes reactivos, dese-

cantes, adherentes y estabilizadores UV, auxiliares reológicos, colorantes, catalizadores de agua, inhibidores de envejecimiento, espesantes. En caso necesario pueden incorporarse también a las formulaciones otros aditivos, por ejemplo disolventes, lubricantes, antiespumantes.

5 Es posible por ejemplo que la viscosidad de la composición reticulable de la invención sea demasiado elevada para determinadas aplicaciones. Sin embargo se ha encontrado que la viscosidad de la composición de la invención puede reducirse normalmente de modo simple y eficaz empleando un "diluyente reactivo", sin que sufran mermas importantes las propiedades materiales de la composición reticulada, por ejemplo por fenómenos de destrucción de la mezcla (p.ej. migración de los plastificantes) en la masa reticulada.

10 Como diluyentes reactivos son apropiados por ejemplo los poliuretanos que tengan por lo menos un grupo terminal reactivo con el agua, en especial un grupo NCO o un grupo alcoxisilano, o ambos, cuyo peso molecular (M_w) sea como máximo de 10000.

15 El diluyente reactivo tiene con preferencia por lo menos un grupo funcional, que por acción de la humedad sea capaz de reaccionar con un grupo reactivo de la composición reticulable de la invención provocando un alargamiento de la cadena o la reticulación (diluyente reactivo). El grupo funcional (por lo menos uno) puede ser cualquier grupo funcional que reaccione por acción de la humedad provocando la reticulación o el alargamiento de la cadena.

20 Como diluyentes reactivos son idóneos todos los compuestos poliméricos que prácticamente no perjudican las propiedades materiales del producto resultante de la reticulación, o por lo menos no influyen negativamente en ellas de modo que resulte un producto inservible. Son apropiados por ejemplo los poliésteres, poliéteres, polímeros de compuestos con dobles enlaces olefinicamente insaturados o poliuretanos, en el supuesto de que cumplan los requisitos recién citados.

25 Los diluyentes reactivos son con preferencia poliuretanos que, como grupo reactivo, tienen por lo menos un grupo alcoxisilano.

30 Los diluyentes reactivos pueden tener uno o varios grupos funcionales, pero el número de grupos funcionales se situará con preferencia entre 1 y 6, en especial entre 2 y 4, por ejemplo en 3.

35 En una forma preferida de ejecución, la viscosidad de los diluyentes reactivos se sitúa en menos de 20 000 mPas, en especial entre 1 000 y 10000, por ejemplo entre 3 000 y 6 000 mPas (Brookfield RVT, 23°C, varilla 7, 2,5 rpm). Se sitúa con preferencia especial entre 0,1 y 6.000 mPas, con preferencia muy especial entre 1 y 1000 mPas. Los diluyentes reactivos utilizables en el contexto del procedimiento de la invención pueden tener una distribución discrecional de pesos moleculares (PD) y por lo tanto pueden fabricarse por los métodos habituales de la química de los polímeros.

40 Como diluyentes reactivos se utilizan con preferencia los poliuretanos, que pueden obtenerse a partir de un componente polioliol y de un componente isocianato con posterior funcionalización con uno o varios grupos alcoxisililo.

45 En el contexto del presente texto, el término "componente polioliol" incluye un solo polioliol o una mezcla de dos o más polioles, que pueden utilizarse para la obtención de los poliuretanos. Se entiende por un polioliol un alcohol polifuncional, es decir, un compuesto que tiene más de un grupo OH en su molécula.

50 Como componente polioliol para la obtención de los diluyentes reactivos puede utilizarse un gran número de polioles. Por ejemplo alcoholes alifáticos que tengan de 2 a 4 grupos OH en su molécula. Los grupos OH pueden ser primarios o también secundarios. Entre los alcoholes alifáticos adecuados se cuenta por ejemplo el etilenglicol, propilenglicol y alcoholes polifuncionales similares.

55 Para el uso de componente polioliol son también apropiados los poliéteres modificados con polímeros vinílicos. Tales productos pueden obtenerse por ejemplo polimerizando el estireno y/o acrilonitrilo en presencia de poliéteres.

60 Como componente polioliol para la obtención del diluyente reactivo son también apropiados los poliesterpolioles que tengan un peso molecular de 200 a 5 000. Pueden utilizarse por ejemplo los poliesterpolioles que se obtienen por la reacción ya descrita previamente de un alcohol de peso molecular bajo, en especial del etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona. Son también adecuados como alcoholes polifuncionales para la obtención de los poliesterpolioles, tal como se ha mencionado previamente, el 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, el trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Otros poliesterpolioles idóneos pueden obtenerse por policondensación, tal como se ha indicado previamente. Se pueden condensar por ejemplo alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con un exceso de un ácido dicarboxílico y/o

de un ácido tricarbónico o sus derivados reactivos para obtener los poliesterpolioles. Los ácidos dicarbónicos y tricarbónicos apropiados así como los alcoholes idóneos ya se han mencionado anteriormente.

5 En el contexto de la presente invención, los polioles empleados con preferencia especial como componente poliol para la obtención de los diluyentes reactivos son por ejemplo el dipropilenglicol y/o polipropilenglicol de un peso molecular aprox. entre 400 y 2500, y los poliesterpolioles, con preferencia los poliesterpolioles que se obtienen por policondensación del hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol o neopentilglicol o mezclas de dos o más de los mismos con ácido isoftálico o ácido adipico o sus mezclas.

10 Como componente poliol para la obtención de diluyentes reactivos son también apropiados los poliacetales. Se entiende por poliacetales aquellos compuestos que se obtienen a partir de glicoles, por ejemplo dietilenglicol o hexanodiol, y de formaldehído. Los poliacetales que pueden utilizarse en el contexto de la invención pueden obtenerse también por polimerización de acetales cíclicos.

15 Como polioles para la obtención de diluyentes reactivos son también apropiados los policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse por ejemplo por reacción de dioles, por ejemplo el propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, o fosgeno.

20 Como componente poliol para la obtención de diluyentes reactivos son también idóneos los poliacrilatos que llevan grupos OH. Estos poliacrilatos pueden obtenerse por ejemplo por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, que lleven grupos OH. Tales monómeros pueden obtenerse por ejemplo por esterificación de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con alcoholes difuncionales, dichos alcoholes estarán presentes por lo general en un ligero exceso. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados apropiados para ello son por ejemplo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico o ácido maleico. Los ésteres correspondientes, que llevan grupos OH, son por ejemplo el acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo o metacrilato de 3-hidroxi-propilo o mezclas de dos o más de los mismos.

30 Para la obtención de los diluyentes reactivos preferidos según la invención se hace reaccionar el componente poliol en cuestión en cada caso con un isocianato por lo menos difuncional. Como isocianato por lo menos difuncional (poliisocianato) se toma en consideración fundamentalmente cualquier isocianato que tenga por lo menos dos grupos isocianato, pero por lo general en el contexto de la presente invención son preferidos los compuestos que tengan de dos a cuatro grupos isocianato, en especial dos grupos isocianato.

35 En el contexto de la presente invención, el compuesto presente como diluyente reactivo tendrá con preferencia por lo menos un grupo alcoxisilano, entre los grupos alcoxisilano son preferidos los grupos di- y trialcoxisilano.

40 Como poliisocianatos para la obtención del diluyente reactivo son apropiados por ejemplo el diisocianato de etileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, el 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotoluleno, 1,3- o -1,4-diisocianato de hexahidro-fenileno, diisocianato de bencidina, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), 2,4- o 2,6-diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de toluleno (TDI), 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) o sus derivados cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados, por ejemplo el MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos por alquilo, por ejemplo el diisocianato de mono-, di-, tri- o tetra-alquildifenilenoetano y sus derivados cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenil-perfluoretano, ftalato de bisisocianatoetilo, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3-bis-clorometileter-difenilo, diisocianatos que llevan átomos de azufre, obtenidos por reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o de sulfuro de dihidroxidihexilo, los di- y triisocianatos de ácidos grasos dímeros o trímeros, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

55 Como poliisocianatos pueden utilizarse también los isocianatos trivalentes o de valencia superior, que se obtienen por ejemplo por oligomerización de los diisocianatos, en especial por oligomerización de los isocianatos mencionados previamente. Son ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de valencias superiores los triisocianuratos de HDI o de IPDI o sus mezclas o los triisocianuratos mixtos, por ejemplo el poliisocianato de polifenilmetileno, que puede obtenerse por fosgenación de los productos de condensación de anilina-formaldehído.

60 Como diluyentes reactivos pueden utilizarse también p.ej. los compuestos siguientes: polialquilenglicoles reaccionados con isocianatosilanos, carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilanos, p. ej. el metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano y viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltri-

metoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltriatoxisilano, viniltriacetoxisilano, isooctiltrimetoxisilano, isooctiltriatoxisilano, carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo, carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo, hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriatoxisilano y los hidrolizados parciales de estos compuestos.

- 5 Para reducir la viscosidad de la composición de la invención, aparte o en lugar de un diluyente reactivo, se puede emplear también un plastificante.

10 Como plastificantes son idóneos por ejemplo los ésteres, por ejemplo los ésteres de ácido abiético, de ácido adípico, de ácido azelaico, de ácido benzoico, de ácido butírico, de ácido acético, de ácidos grasos superiores que tienen de 8 a 44 átomos de C, por ejemplo el adipato de dioctilo, succinato de diisododecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo, los ésteres de ácidos grasos epoxidados o que llevan grupos OH, los ésteres de ácidos de ácidos grasos y las grasas, los ésteres del ácido glicólico, del ácido fosfórico, del ácido ftálico, de alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de C, por ejemplo el ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de butilbencilo, los ésteres de ácido propiónico, de ácido sebácico, de ácido sulfónico, de ácido tiobutírico, de ácido trimelítico, de ácido cítrico y los ésteres basados en la nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), así como las mezclas de dos o más de los mismos.

20 Son especialmente indicados los ésteres asimétricos de ácidos dicarboxílicos alifáticos difuncionales, por ejemplo el producto de esterificación del adipato de monoctilo con 2-etilhexanol (Edenol DOA, de la empresa Cognis, Düsseldorf). Son también apropiados como plastificantes los éteres puros o mixtos de alcoholes lineales o ramificados C4-C16 monofuncionales, o las mezclas de dos más éteres distintos de dichos alcoholes, por ejemplo el éter de dioctilo.

25 En otra forma preferida de ejecución se emplean como plastificantes los polietilenglicoles con grupos terminales cerrados. Por ejemplo los polietilen- o polipropilenglicoldi(alquil C1-4)-éter, en especial los éteres de dimetilo o dietilo del dietilenglicol o del dipropilenglicol, así como las mezclas de dos o más de los mismos. Son especialmente preferidos los polietilenglicoles de grupos terminales cerrados, por ejemplo los polietilen- o polipropilenglicoldialquiléteres, en los que el resto alquilo lleva de uno a cuatro átomos de C y en especial los dimetil- y dietiléteres del dietilenglicol y dipropilenglicol. En especial con el dimetildietilenglicol se consigue una reticulación aceptable incluso en condiciones desfavorables de aplicación (poca humedad ambiental, temperatura baja). Más detalles sobre los plastificantes se encontrarán en la bibliografía técnica correspondiente de la química industrial.

35 Son también apropiados en el contexto de la presente invención como plastificantes los diuretanos. Los diuretanos se pueden obtener por ejemplo por reacción de dioles provistos de grupos OH terminales con isocianatos monofuncionales, eligiendo la estequiometría de tal manera que reaccionen esencialmente todos los grupos OH libres. El eventual exceso de isocianato puede eliminarse seguidamente de la mezcla reaccionante por ejemplo por destilación. Otro método de obtención (poca humedad ambiental, temperatura baja). Más detalles sobre los plastificantes se encontrarán en la bibliografía técnica correspondiente de la química industrial.

40 Para la obtención de los diuretanos basados en dioles pueden utilizarse dioles de 2 a 22 átomos de C, por ejemplo el etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, dibutanodiol, hexanodiol, octanodiol o mezclas industriales de alcoholes hidroxigrasos provistos de aprox. 14 átomos de C, en especial el alcohol hidroxiestearílico. Son preferidas las mezclas de dioles lineales, en especial las que contienen polipropilenglicol de un peso molecular medio (Mn) de 1.000 a 6.000 en una cantidad del 50 % en peso, en especial superior al 70 % en peso. Son muy especialmente preferidos los diuretanos basados exclusivamente en propilenglicol que tienen pesos moleculares medios iguales o distintos, comprendidos entre 1 000 y 4000. Los grupos OH libres de las mezclas de dioles se hacen reaccionar fundamentalmente en su totalidad con monoisocianatos aromáticos o alifáticos o sus mezclas. Los monoisocianatos preferidos son el isocianato de fenilo o el isocianato de toluileno o sus mezclas.

50 Para la obtención de diuretanos basados en diisocianatos se emplean diisocianatos aromáticos o alifáticos o sus mezclas. Como diisocianatos aromáticos o alifáticos son idóneos por ejemplo los isocianatos que se han indicado antes como apropiados para la obtención de los poliuretanos de la invención, con preferencia el diisocianato de toluileno (TDI). Los grupos NCO libres del diisocianato se hacen reaccionar de modo fundamentalmente completo con alcoholes monofuncionales, con preferencia con alcoholes monofuncionales lineales o mezclas de dos o más alcoholes monofuncionales distintos. Son especialmente indicadas las mezclas de alcoholes monofuncionales lineales. Los monoalcoholes apropiados son por ejemplo monoalcoholes de 1 a 24 átomos de C, por ejemplo el metanol, etanol, los isómeros de posición del propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol o dodecanol, en especial los correspondientes compuestos 1-hidroxi, así como las mezclas de dos o más de los mismos. Son también apropiadas las llamadas "mezclas industriales" de alcoholes y de polialquilenglicoléteres de grupos terminales cerrados. Son especialmente indicadas las mezclas de alcoholes que contienen polipropilenglicolmonoalquiléteres de un peso molecular medio (Mn) de 200 a 2 000 en una cantidad superior al 50 % en peso, con preferencia superior al 70 % en peso, porcentajes referidos al peso de la mezcla de alcoholes. Son especialmente preferidos los diuretanos basados en diisocianatos, cuyos grupos NCO libres han reaccionado por completo con polipropilenglicolmonoalquiléteres de un peso molecular medio de 500 a 2.000.

Además de los diluyentes reactivos y plastificantes, la formulación de la invención puede contener otros aditivos, que por lo general sirven para modificar determinadas propiedades materiales de la formulación antes o después de la transformación o para aumentar la estabilidad de la formulación antes o después de la transformación.

5 A menudo es conveniente estabilizar las formulaciones de la invención contra la penetración de la humedad, con el fin de aumentar la estabilidad al almacenaje (shelf-life). Tal mejora de la estabilidad al almacenaje puede conseguirse por ejemplo con la utilización de estabilizantes. Como estabilizantes son apropiados todos los compuestos que reaccionan con el agua formando grupos inertes frente a los grupos reactivos existentes en la formulación, y de este modo experimentan la menor variación posible de su peso molecular.

10 Como estabilizantes son apropiados por ejemplo con preferencia los isocianatos o silanos. Los silanos adecuados son por ejemplo el (metoxicarbonilaminometil)trimetoxisilano, los vinilsilanos, como el 3-vinilpropiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, los oximasilanos, como el metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano o el O,O',O",O"-butan-2-ona-tetraoximosilano (CAS n° 022984-54-9 y 034206-40-1) o los benzamidosisilanos, como el bis(N-metilbenzamido)-metil-etoxisilano (CAS n° 16230-35-6).

La formulación de la invención contiene por lo general aprox. del 0 al 6 % en peso de estabilizantes.

20 La formulación de la invención puede contener además hasta un 7 % en peso, en especial del 3 al 5 % en peso de antioxidantes.

En el contexto de la invención se cuentan como aditivos que pueden utilizarse como estabilizantes o antioxidantes los fenoles impedidos estéricamente que tienen un peso molecular (M_w) elevado, los fenoles polifuncionales y los fenoles que contienen azufre o fósforo. En el contexto de la invención son fenoles que pueden utilizarse como aditivos por ejemplo el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benzeno; el tetrakis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol; el propionato de n-octadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo; 4,4-metilenobis(2,6-di-tert-butilfenol); 4,4-tiobis(6-tert-butil-o-cresol); 2,6-di-tert-butilfenol; 2,4-dimetil-6-tert-butilfenol, 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol); 4,4'-butilideno-bis-(3-metil-6-tert-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-tert-butilfenol); 2,6-di-tert-butil-p-cresol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tioil)-1,3,5-triazina; tetrakis[metilen-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano; 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxil-4-tert-butilfenil)butano; fosfonato de di-n-octadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilo; 4-hidroxibenzoato de 2-(n-octil-tioil)etil-3,5-di-tert-butilo; y sorbitohexa[propionato de 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)]. Como fotoestabilizadores son apropiados por ejemplo aquellos que son productos comerciales de la marca Thinuvin® (fabricante: Ciba Geigy).

35 Los α -silanos preferidos como adherentes, desecantes y/o diluyentes reactivos pueden elegirse con ventaja entre el grupo formado por los α -amino-, α -metacril-, α -carbamatosisilanos y α -alcoxisilanos. Los ejemplos apropiados con el N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano, N-fenilaminometiltrietoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y metacriloximetiltrietoxisilano, carbamato de N-(trietoxisililmetil)-O-metilo y carbamato de N-(metildietoxisililmetil)-O-metilo.

40 Como catalizadores apropiados para intensificar la reticulación o para regular la velocidad de reticulación se toman en consideración en especial las monoaminas, diaminas, poliaminas alifáticas y las aminas heterocíclicas y las aminas aromáticas, por ejemplo la butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina o laurilamina, e tilenodiamina, hexano- o hexildiamina, dibutilamina, trietanolamina, trietilenodiamina, trimetilaminoetilpiperazina, pentametildietileno-triamina, tetrametiliminobisopropilamina y bis(dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina así como el éter de dimorfolinodietilo, dietilenotriamina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililenodiamina, guanidina, difenilguanidina, trietilenotetramina o tetraetilenopentamina, piperidina o piperazina, metafenilenodiamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina, 1,3-diazabicyclo[5.4.6]undeceno-7 (DBU). Otros catalizadores idóneos son los basados en compuestos de metales pesados orgánicos o inorgánicos, por ejemplo el nafenato de cobalto, el laurato de dibutil-estaño, las mercaptidas de estaño, el dicloruro de estaño, el tetraoctoato de circonio, el nafenato de estaño, el estearato de estaño, el dioctoato de antimonio, el dioctoato de plomo, los acetilacetatos metálicos, en especial de hierro. Se toman en consideración en especial todos los catalizadores ya conocidos para acelerar la condensación de silanoles. Por ejemplo los compuestos orgánicos de estaño, de titanio, de circonio o de aluminio. Son ejemplos de tales compuestos el dilaurato de dibutil-estaño, el dimaleato de dibutil-estaño, el octoato de estaño, triisosteato de titanato de isopropilo, tris(dioctilpirofosfato)titanato de isopropilo, bis(pirofosfato de dioctilo)oxiacetatotitanato, circonato de tetrabutilo, tetrakis(acetilacetato) de circonio, circonato de tetraisobutilo, butoxitris(acetilacetato) de circonio, tris(etilacetato) de aluminio. Son especialmente indicados los ésteres de alquilo de dibutil-estaño, como el maleato de alquilo de dibutil-estaño, o el laurato de dibutil-estaño, en especial el maleato de bisetilo de dibutil-estaño, maleato de bisbutilo de dibutil-estaño, maleato de bisetilo de dibutil-estaño, maleato de bisoleilo de dibutil-estaño, maleato de bisacetilo de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, dioctoato de dibutil-estaño, óxido de dibutil-estaño, bistrietoxisilicato de dibutil-estaño, y sus derivados catalíticamente activos. Los catalizadores mencionados pueden utilizarse solos o en forma de mezclas de dos o más de los catalizadores mencionados.

Son también idóneos como catalizadores los compuestos amino que llevan un grupo alcoxisililo, por ejemplo el 3-aminopropiltrometoxisilano.

- 5 Son catalizadores preferidos para regular la velocidad de reticulación de las composiciones reticulables de la invención por ejemplo los compuestos organometálicos, por ejemplo los compuestos de hierro o de estaño, en especial los compuestos 1,3-dicarbonilo de hierro o del estaño bivalente o tetravalente, los carboxilatos de estaño (II) o los dicarboxilatos de dialquil-estaño (IV), o los correspondientes dialcoxilatos, p.ej. el dilaurato de dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, diacetato de dioctil-estaño, maleato de dibutil-estaño, octoato de estaño (II), fenolato de estaño (II) o los acetilacetatos del estaño bivalente o tetravalente. Pueden utilizarse también los titanatos de alquilo, los compuestos silicioorgánicos de titanio o los catalizadores de bismuto, p.ej. el tris-2-etilhexanoato de bismuto, o los compuestos ácidos, como el ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico o ácido ftálico.

- 15 Son también apropiados los siguientes compuestos de estaño: el di(metilmaleato) de di(n-butil)-estaño (IV), di(butilmaleato) de di(n-butil)-estaño (IV), di(metilmaleato) de di(n-octil)-estaño (IV), di(butilmaleato) de di(n-octil)-estaño (IV), di sulfuro de di(n-butil)-estaño (IV), óxido de di(n-butil)-estaño (IV), óxido de di(n-octil)-estaño (IV), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCO-CH₂S), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-1-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

- 20 Pueden utilizarse también compuestos orgánicos de estaño que forman quelatos, p.ej. el di(acetilacetato) de di(n-butil)estaño (IV), di(acetilacetato) de di(n-octil)estaño (IV), di(acetilacetato) de (n-octil)(n-butil)-estaño (IV).

- 25 Como catalizadores de reticulación pueden utilizarse además los borohalogenuros, por ejemplo el borotri fluoruro, borotricloruro, borotribromuro, borotriioduro o halogenuros de boro mixtos. Son especialmente preferidos los complejos de trifluoruro de boro, p.ej. el dietileterato de trifluoruro de boro, que son líquidos y por lo tanto más manejables que los halogenuros de boro gaseosos.

- 30 Como catalizadores pueden utilizarse también con preferencia los compuestos de titanio, aluminio y circonio o mezclas de uno o varios catalizadores de uno o de varios de los grupos recién mencionados. Estos catalizadores son apropiados como catalizadores de reticulación de polímeros de alcoxisilano. Por un lado puede evitarse de este modo el uso de compuestos de estaño, por otro lado puede lograrse una mejor adhesión a las superficies orgánicas que por lo general tienen una adhesión mala, p.ej. los acrilatos. Entre los catalizadores de titanio, aluminio y circonio se emplean con preferencia los catalizadores de titanio, porque con ellos se pueden lograr los mejores resultados de reticulación. Como catalizadores de titanio son apropiados los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o alcoxi sustituido o sin sustituir, es decir, los alcóxidos de titanio de la fórmula general



- 40 en la que R^Z significa un grupo orgánico, con preferencia un grupo hidrocarburo sustituido o sin sustituir, de 1 a 20 átomos de C y los 4 grupos alcoxi -OR^Z son iguales o diferentes. Además uno o varios de los restos -OR^Z pueden reemplazarse por grupos aciloxi -OCOR^Z.

- 45 Son también adecuados como catalizadores de titanio los alcóxidos de titanio, en los que uno o varios grupos alcoxi pueden sustituirse por átomos de halógeno.

- Como catalizadores de titanio pueden utilizarse p.ej. los siguientes alcóxidos de titanio de sustitución mixta o no mixta:

- 50 tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetraaliloxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetra(n-butoxi)titanio, tetraisobutoxititanio, tetra-(2-butoxi)titanio, tetra(t-butoxi)titanio, tetrapentoxi(titanio), tetraciclopentoxititanio, tetrahexoxititanio, tetraciclohexoxititanio, tetrabenzoxititanio, tetraoctoxititanio, tetrakis(2-etilhexoxi)-titanio, tetradecoxititanio, tetradodecoxititanio, tetraestearoxititanio, tetrabutoxititanio dímero, tetrakis(8-hidroxi octoxi)titanio, diisopropoxi-bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de titanio, bis(2-etilhexiloxi)bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de titanio, tetrakis(2-cloroetoxi)titanio, tetrakis(2-bromoetoxi)titanio, tetrakis(2-metoxietoxi)titanio, tetrakis(2-etoxietoxi)titanio, butoxi-trimetoxititanio, di butoxidimetoxititanio, butoxitrietoxititanio, di butoxidietoxititanio, butoxitriisopropoxititanio, di butoxi-diisopropoxititanio, tetrafenoxititanio, tetrakis(o-clorofenoxi)titanio, tetrakis(m-nitrofenoxi)titanio, tetrakis(p-metilfenoxi)titanio, tetrakis-(trimetilsiloxi)titanio.

- 60 Pueden utilizarse también acilatos de titanio: triisopropoxititanio, metacrilato de triisopropoxititanio, dimetacrilato de diisopropoxititanio, trimetacrilato de isopropoxititanio, hexanoato de triisopropoxititanio, estearato de triisopropoxititanio y similares. Como catalizadores halogenados de titanio pueden utilizarse p.ej. los compuestos siguientes: cloruro de triisopropoxititanio, dicloruro de diisopropoxititanio, tricloruro de isopropoxititanio, bromuro de triisopropoxititanio, fluoruro de triisopropoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tributoxititanio.

Pueden utilizarse también complejos de tipo quelato de titanio: bis(etilacetoacetato) de dimetoxititanio, bis(acetilacetato) de dimetoxititanio, bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(acetilacetato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(metilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(t-butilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de diisopropoxititanio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorbutanoato) de diisopropoxititanio, bis(acetilacetato) de diisopropoxititanio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de diisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)titanio, bis(acetilacetato) de di(n-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de diisobutoxititanio, bis(acetilacetato) de diisobutoxititanio, bis(etilacetoacetato) de di(t-butoxi)titanio, bis(acetilacetato) de di(2-etilhexoxi)titanio, bis(acetilacetato) de di(2-etilhexoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(1-metoxi-2-propoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-oxo-2-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-dietilaminopropoxi)titanio, (etilacetoacetato) de triisopropoxititanio, (dietilmalonato) de triisopropoxititanio, (alilacetoacetato) de triisopropoxititanio, (metacriloxietilacetoacetato) de triisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) de 1,2-dioxietanotitanio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanotitanio, 2,4-bis(etilacetoacetato) de dioxipentanotitanio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanotitanio, bis(trietanolaminato) de diisopropoxititanio, tetrakis(etilacetoacetato) de titanio, tetrakis(acetilacetato) de titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(trimetilsiloxi)titanio, bis(acetilacetato) de bis(trimetilsiloxi)titanio.

Se utilizan con preferencia los siguientes complejos de quelato de titanio, porque son productos comerciales y tienen una gran actividad catalítica: bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(acetilacetato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(acetilacetato) de diisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxititanio y bis(acetilacetato) de dibutoxititanio.

Son especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, (etilacetoacetato) de diisopropoxititanio y bis(etilacetoacetato) de dibutoxititanio, es muy especialmente preferido el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio.

Pueden utilizarse también los siguientes catalizadores de titanio: tris(dioctilfosfato) de isopropoxititanio, tris(dodecilsulfonato) de isopropoxititanio, bislactato de dihidroxititanio.

Se pueden utilizar también catalizadores de aluminio como catalizadores de reticulación, p.ej. alcóxidos de aluminio

$Al(OR^2)_3$,

en los que R^2 significa un grupo orgánico, con preferencia un resto hidrocarburo sustituido o sin sustituir de 1 a 20 átomos de C y los restos R^2 pueden ser iguales o diferentes.

En los alcóxidos de aluminio, uno o varios restos alcoxi pueden sustituirse por restos aciloxi $-OC(O)R^2$.

Pueden utilizarse alcóxidos de aluminio en los que uno o varios restos alcoxi pueden sustituirse por grupos halógeno.

De los catalizadores de aluminio descritos son preferidos los alcoholatos de aluminio puros por lo que se refiere a su estabilidad frente a la humedad y a la reticulación de las mezclas, a las que se añaden. Son también preferidos los complejos quelatos de aluminio.

Como alcóxidos de aluminio pueden utilizarse por ejemplo los compuestos siguientes: el trimetoxialuminio, trietoxialuminio, triisobutoxialuminio, tri(n-propoxi)aluminio, triisopropoxialuminio, tri(n-butoxi)aluminio, triisobutoxialuminio, tri(sec-butoxi)aluminio, tri(t-butoxi)aluminio, tri(n-pentoxi)aluminio, triciclopentoxialuminio, trihexoxialuminio, triciclohexoxialuminio, tribenzoxialuminio, trioctoxialuminio, tris(2-etilhexoxi)aluminio, tridecoxialuminio, tridodecoxialuminio, tristearoxialuminio, tributoxialuminio dimero, tris(8-hidroxi octoxi)aluminio, bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de isopropoxialuminio, (2-etil-1,3-hexanodiolato) de diisopropoxialuminio, bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de (2-etilhexoxi)aluminio, (2-etil-1,3-hexanodiolato) de bis(2-etilhexiloxi)aluminio, tris(2-cloroetoxi)aluminio, tris(2-bromoetoxi)aluminio, tris(2-metoxietoxi)aluminio, tris(2-etoxietoxi)aluminio, butoxidimetoxialuminio, metoxidibutoxialuminio, butoxidietoxialuminio, etoxidibutoxialuminio, butoxidisopropoxialuminio, isopropoxidibutoxialuminio, trifenoxialuminio, tris(o-clorofenoxi)aluminio, tris(m-nitrofenoxi)aluminio, tris(p-metilfenoxi)aluminio.

Pueden utilizarse también por ejemplo los acilatos de aluminio: el acrilato de diisopropoxialuminio, metacrilato de diisopropoxialuminio, dimetacrilato de isopropoxialuminio, hexanoato de diisopropoxialuminio, estearato de diisopropoxialuminio.

Pueden utilizarse también compuestos de aluminio halogenados, p.ej. el cloruro de diisopropoxialuminio, dicloruro de isopropoxialuminio, bromuro de diisopropoxialuminio, fluoruro de diisopropoxialuminio, cloruro de dietoxialuminio, cloruro de dibutoxialuminio.

como catalizadores pueden emplearse también complejos quelatos de aluminio, por ejemplo el bis(etilacetoacetato) de metoxialuminio, bis(acetilacetato) de metoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(acetilacetato)

de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(metilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(t-butilacetoacetato) de isopropoxialuminio, (etilacetoacetato) de dimetoxialuminio, (acetilacetonato) de dimetoxialuminio, (etilacetoacetato) de dietoxialuminio, (acetilacetonato) de dietoxialuminio, (etilacetoacetato) de diisopropoxialuminio, (metilacetoacetato) de diisopropoxialuminio, (t-butilacetoacetato) de diisopropoxialuminio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de isopropoxialuminio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorpentanoato) de isopropoxialuminio, bis(acetilacetonato) de isopropoxialuminio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de isopropoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de n-butoxialuminio, bis(acetilacetonato) de n-butoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isobutoxialuminio, bis(acetilacetonato) de isobutoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de t-butoxialuminio, bis(acetilacetonato) de t-butoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de 2-etilhexoxialuminio, bis(acetilacetonato) de 2-etilhexoxialuminio, (etilacetoacetato) de 1, 2-dioxietanaluminio, (etilacetoacetato) de 1, 3-dioxipropanoaluminio, (etilacetoacetato) de 2, 4-dioxipentanoluminio, (etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanoaluminio, bis(trietanolaminato) de isopropoxialuminio, tris(etilacetoacetato) de aluminio, tris(acetilacetonato) de aluminio, bis(etilacetoacetato) de (acetilacetonato) de aluminio.

Se utilizan con preferencia los siguientes complejos quelatos de aluminio porque son productos comerciales y tienen una actividad catalítica elevada: bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(acetilacetonato) de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(acetilacetonato) de isopropoxialuminio, bis(acetilacetonato) de n-butoxialuminio, bis(acetilacetonato) de t-butoxialuminio, etilacetoacetato de dimetoxialuminio, acetilacetonato de dietoxialuminio, etilacetoacetato de diisopropoxialuminio, metilacetoacetato de diisopropoxialuminio y (t-butilacetoacetato) de diisopropoxialuminio.

Son especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de n-butoxialuminio, etilacetoacetato de dimetoxialuminio, etilacetoacetato de dietoxialuminio y etilacetoacetato de diisopropoxialuminio.

Son muy especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio y el etilacetoacetato de diisopropoxialuminio.

Pueden utilizarse también por ejemplo los siguientes catalizadores de aluminio: el bis(dioctilfosfato) de isopropoxialuminio, bis(dodecibencilsulfonato) de isopropoxialuminio, bislactato de hidroxialuminio.

Como catalizadores de circonio son apropiados: el tetrametoxicirconio, tetraetoxicirconio, tetraaliloxicirconio, tetra-n-propoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, tetra(n-butoxi)circonio, tetraisobutoxicirconio, tetra-(2-butoxi)circonio, tetra(t-butoxi)circonio, tetra-pentoxicirconio, tetraciclohexoxicirconio, tetrahexoxicirconio, tetraciclohexoxicirconio, tetrabenzoxicirconio, tetraoctoxicirconio, tetrakis(2-etilhexoxi)-circonio, tetradecoxicirconio, tetradodecoxicirconio, tetraacetoxicirconio, tetrabutoxicirconio dimérico, tetrakis(8-hidroxiocetoxi)circonio, diisopropoxi-bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de circonio, bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de bis(2-etilhexiloxi)circonio, tetrakis(2-cloroetoxi)circonio, tetrakis(2-bromoetoxi)circonio, tetrakis(2-metoxietoxi)circonio, tetrakis(2-etoxietoxi)circonio, butoxi-trimetoxicirconio, dibutoxidimetoxicirconio, dibutoxidietoxicirconio, dibutoxiditriisopropoxicirconio, dibutoxididiisopropoxicirconio, tetrafenoxicirconio, tetrakis(o-clorofenoxi)circonio, tetrakis(m-nitrofenoxi)circonio, tetrakis(p-metilfenoxi)circonio, tetrakis(trimetilsiloxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio, bis(acetilacetonato) de dibutoxicirconio, etilacetoacetato de triisopropoxicirconio, acetilacetonato de triisopropoxicirconio, etilacetoacetato de tris(n-butoxi)circonio, acetilacetonato de tris(n-butoxi)circonio, tris(etilacetoacetato) de isopropoxicirconio, tris(acetilacetonato) de isopropoxicirconio, tris(etilacetoacetato) de n-butoxicirconio, tris(acetilacetonato) de n-butoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de (acetilacetonato) de n-butoxicirconio.

Se emplean con preferencia por ejemplo el bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio, (etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, (etilacetoacetato) de tris(n-butoxi)circonio, tris(etilacetoacetato) de isopropoxicirconio, tris(etilacetoacetato) de n-butoxicirconio y bis(etilacetoacetato) de (acetilacetonato) de n-butoxicirconio.

Se emplean con preferencia muy especial el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, el (etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio y el tris(etilacetoacetato) de isopropoxicirconio.

Se pueden utilizar también por ejemplo acilatos de circonio: triisopropoxicirconio, metacrilato de triisopropoxicirconio, dimetacrilato de diisopropoxicirconio, trimetacrilato de isopropoxicirconio, hexanoato de triisopropoxicirconio, estearato de triisopropoxicirconio y similares.

Como catalizadores halogenados de circonio se pueden utilizar los compuestos siguientes: cloruro de triisopropoxicirconio, dicloruro de diisopropoxicirconio, tricloruro de isopropoxicirconio, bromuro de triisopropoxicirconio, fluoruro de triisopropoxicirconio, cloruro de trietoxicirconio, cloruro de tributoxicirconio.

Además se pueden utilizar también los complejos quelatos de circonio: el bis(etilacetoacetato) de dimetoxicirconio, bis(acetilacetonato) de dimetoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, bis(acetilacetonato) de dietoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxicirconio, bis(t-butilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de diisopropoxicirconio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorbutanoato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxicirconio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)circonio, bis(acetilacetonato) de di(n-butoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de diisobutoxicirconio, bis(acetilacetonato) de diisobutoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de di(t-butoxi)circonio, bis(acetilacetonato) de di(t-butoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de di(2-etilhexoxi)circonio, bis(acetilacetonato) de di(2-etilhexoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(1-metoxi-2-propoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-oxo-2-butoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-dietilaminopropoxi)circonio, (etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, (diethylmalonato) de triisopropoxicirconio, (alilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, (metacriloxi-etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de 1, 2-dioxietanocirconio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanocirconio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentanocirconio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanocirconio, bis(trietanotaminato) de diisopropoxicirconio, tetrakis(etilacetoacetato) de circonio, tetrakis(acetilacetonato) de circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(trimetilsiloxi)circonio, bis(acetilacetonato) de bis(trimetilsiloxi)circonio.

Se emplean con preferencia los siguientes complejos quelatos de circonio por que son productos comerciales y tienen una gran actividad catalítica: el bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, bis(acetilacetonato) de dietoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio y el bis(acetilacetonato) de dibutoxicirconio.

Son especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, (etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio y el bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio, es muy especialmente preferido el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio.

Pueden utilizarse también los siguientes catalizadores de circonio: el tris(dioctilfosfato) de isopropoxicirconio, tris(dodecilsulfonato) de isopropoxicirconio, bislactato de dihidroxycirconio.

Se puede recurrir también a sales metálicas de ácidos carboxílicos como catalizadores de reticulación, o a una mezcla de dichas sales, estas se eligen entre los carboxilatos de los metales siguientes: calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o circonio.

Entre los carboxilatos son preferidos los de calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso y circonio porque tienen una gran actividad. Son especialmente preferidos los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio y circonio. Son muy especialmente preferidos los carboxilatos de hierro y de titanio.

Se pueden utilizar p.ej. los compuestos siguientes: el (2-etilhexanoato) de hierro(II), (2-etilhexanoato) de hierro(III), (2-etilhexanoato) de titanio(IV), (2-etilhexanoato) de vanadio(III), (2-etilhexanoato) de calcio(II), 2-etilhexanoato de potasio, (2-etilhexanoato) de bario(II), (2-etilhexanoato) de manganeso(II), (2-etilhexanoato) de níquel(II), (2-etilhexanoato) de cobalto(II), (2-etilhexanoato) de circonio(IV), neodecanoato de hierro(II), neodecanoato de hierro(III), neodecanoato de titanio(IV), neodecanoato de vanadio(III), neodecanoato de calcio(II), neodecanoato de potasio, neodecanoato de bario(II), neodecanoato de circonio(IV), oleato de hierro(II), oleato de hierro(III), tetraoleato de titanio, oleato de vanadio(III), oleato de calcio(II), oleato de potasio, oleato de bario(II), oleato de manganeso(II), oleato de níquel(II), oleato de cobalto(II), oleato de circonio(IV), naftenato de hierro(II), naftenato de hierro(III), naftenato de titanio(IV), naftenato de vanadio(III), dinaftenato de calcio, naftenato de potasio, dinaftenato de bario, dinaftenato de manganeso, dinaftenato de níquel, dinaftenato de cobalto, naftenato de circonio(IV).

En lo que respecta a la actividad catalítica son preferidos el 2-etilhexanoato de hierro(II), 2-etilhexanoato de hierro(III), 2-etilhexanoato de titanio(IV), neodecanoato de hierro(II), neodecanoato de hierro(III), neodecanoato de titanio(IV), oleato de hierro(II), oleato de hierro(III), oleato de titanio(IV), naftenato de hierro(II), naftenato de hierro(III) y naftenato de titanio(IV), y especialmente preferidos el 2-etilhexanoato de hierro(III), neodecanoato de hierro(III), oleato de hierro(III) y naftenato de hierro(III).

En lo que respecta a la ausencia de coloraciones son preferidos: el 2-etilhexanoato de titanio(IV), 2-etilhexanoato de calcio(II), 2-etilhexanoato de potasio, 2-etilhexanoato de bario(II), 2-etilhexanoato de circonio(IV), neodecanoato de titanio(IV), neodecanoato de calcio(II), neodecanoato de potasio, neodecanoato de bario(II), neodecanoato de circonio(IV), oleato de titanio(IV), oleato de calcio(II), oleato de potasio, oleato de bario(II), oleato de circonio(IV), naftenato de titanio(IV), naftenato de calcio(II), naftenato de potasio, naftenato de bario(II) y naftenato de circonio(IV).

Los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y circonio pueden utilizarse a título individual o en forma de mezcla de varios catalizadores elegidos entre uno o varios de los grupos mencionados previamente. Además, estos carboxilatos metálicos pueden utilizarse en combinación con carboxilatos de estaño, de plomo, de bismuto y de cerio.

La formulación de la invención puede contener hasta un 5 % en peso, por ejemplo entre el 0,002 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,1 y el 0,5 % en peso de dichos catalizadores, porcentajes referidos al peso total.

- 5 Pueden estar presentes otros aditivos, que sirven para variar determinadas propiedades de la formulación. Entre ellos puede haber por ejemplo colorantes, p.ej. el dióxido de titanio, cargas de relleno, p.ej. talco, arcilla y similares. Eventualmente, los adhesivos de la invención pueden contener pequeñas cantidades de polímeros o copolímeros termoplásticos, por ejemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-ácido acrílico, etileno-metacrilato y etileno-acrilato de n-butilo, que confieren al adhesivo un plus de flexibilidad, tenacidad y resistencia mecánica. Es igualmente posible añadir determinados polímeros hidrófilos, por ejemplo alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polivinilmetiléter, poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona, polietiloxazolina, almidón o ésteres de celulosa, por ejemplo los acetatos que tienen un grado de sustitución inferior a 2,5.

- 15 La formulación de la invención puede contener hasta un 80 % en peso de cargas de relleno. Como cargas de relleno son idóneos por ejemplo los compuestos inorgánicos inertes frente a los isocianatos y silanos, por ejemplo la creta, la cal en polvo, el ácido silícico precipitado, el ácido silícico pirogénico, las zeolitas, las bentonitas, los minerales molidos, el carbonato cálcico, el cuarzo en polvo, el dióxido de silicio precipitado, el anhídrido silícico, el silicio hidratado, el negro de humo, el carbonato magnésico, la arcilla calcinada, la arcilla normal, el talco, el óxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cinc, la celulosa, la madera en polvo (serrín), la mica, la paja (tamo, granza), el grafito, el aluminio pulverizado fino, el sílex en polvo, las esferillas de vidrio, el vidrio molido, las fibras de vidrio y los recortes de fibras de vidrio así como otras cargas de relleno inorgánicas que los expertos ya conocen, así como las cargas de relleno orgánicas, en especial los recortes de fibras y las esferillas huecas de plástico, así como las cargas de relleno funcionales, que influyen positivamente en las propiedades reológicas, por ejemplo el ácido silícico altamente dispersado, en especial con una superficie BET reducida, del orden de 20-150 m²/g, con preferencia de 30-100 m²/g, con preferencia especial de 50 m²/g. Es especialmente ventajoso que los ácidos silícicos pirogénico y/o precipitado tengan una superficie BET de 10 a 90 m²/g. Cuando se utilizan no provocan un aumento adicional de la viscosidad en la formulación de la invención, sino que contribuyen a reforzarla cuando se halla en estado reticulado.

- 30 Para muchas aplicaciones son preferidas las cargas de relleno que confieren propiedades tixotrópicas a las formulaciones. Estas cargas de relleno se describen también como auxiliares reológicos, p.ej. el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos o los plásticos hinchables, por ejemplo el PVC. Para poderse expulsar con facilidad por presión del recipiente dosificador (p.ej. un tubo), estas formulaciones poseen una viscosidad de 3.000 a 15.000, con preferencia de 40.000 a 80.000 mPas o incluso de 50.000 a 60.000 mPas.

- 35 Son también idóneas como cargas de relleno las esferillas huecas que están forradas con una cáscara mineral o una cáscara de plástico. Pueden ser por ejemplo esferillas huecas de vidrio, que son productos comerciales por ejemplo de la marca Glass Bubbles[®]. Las esferillas huecas de plástico, p.ej. Expancel[®] o Dualite[®], se fabrican con materiales inorgánicos u orgánicos, todas ellas tienen un diámetro de 1 mm o menos, con preferencia de 500 µm o menos.

- 40 Las cargas de relleno se emplean con preferencia en una cantidad del 1 al 80 % en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.

- 45 La formulación de la invención puede contener hasta aprox. un 2 % en peso, con preferencia un 1 % en peso de estabilizantes UV. Como estabilizantes UV son especialmente indicados los llamados estabilizantes a la luz de tipo amina impedida estéricamente (HALS). En el contexto de la presente invención es preferido utilizar un estabilizante UV que lleve un grupo silano y durante la reticulación quede incorporado al producto final.

Para ello son especialmente indicados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (de la empresa Great Lakes, EE.UU.).

- 50 La formulación de la invención puede contener por ejemplo aditivos que permitan modificar las propiedades adhesivas. Para ello son idóneas por ejemplo las llamadas resinas de pegajosidad (tackifier), que pueden dividirse en resinas naturales y resinas sintéticas (artificiales). Son resinas de pegajosidad apropiadas por ejemplo las resinas alquídicas, las resinas epoxi, las resinas de melamina, las resinas fenólicas, las resinas de uretano, las resinas de hidrocarburo, las resinas naturales, por ejemplo la colofonia, la esencia de trementina y el tallol (tal-oil). Como resinas sintéticas de hidrocarburo son idóneas por ejemplo las resinas cetónicas, las resinas de indeno-cumarona, las resinas de isocianato y las resinas de terpeno-fenol. En el contexto de la presente invención es preferida la utilización de resinas sintéticas.

- 60 Las formulaciones de la invención pueden contener además agentes ignífugos, por ejemplo los habituales compuestos fosforados, en especial el fósforo elemental, los fosfatos y los fosfonatos, por ejemplo el fosfato de trietilo o el fosfato de tricloropropilo. Tales compuestos pueden tener al mismo tiempo propiedades plastificantes y reguladoras de la viscosidad. Otros agentes ignífugos apropiados son por ejemplo el fosfato de difenilcresilo, el fosfato de trifenilo, el metanofosfonato de dimetilo y similares. Como agentes ignífugos pueden utilizarse además las parafinas

cloradas. Son también adecuados los poliésteres o polieterpolioles halogenados, por ejemplo los polieterpolioles bromados comerciales.

Es, pues, otro objeto de la presente invención una formulación, que contiene:

- 5
- del 5 % en peso al 80 % en peso de una composición según una de las reivindicaciones de 1 a 8 o una mezcla de dos o más de tales composiciones,
 - del 0 % en peso al 50 % en peso de un diluyente reactivo o de una mezcla de dos o más diluyentes reactivos,
 - del 0 % en peso al 7 % en peso de estabilizantes UV,
- 10
- del 0 % en peso al 50 % en peso de plastificantes,
 - del 0 % en peso al 80 % en peso de cargas de relleno.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las composiciones reticulables de la invención o de las formulaciones de la invención como adhesivos, masas de estanqueidad o recubrimientos. Las formulaciones de la invención son especialmente indicadas por ejemplo como adhesivos de contacto, adhesivos de 1 componente, adhesivos de 2 componentes, adhesivos de montaje, masas de estanqueidad, en especial como masas cubrejuntas, y para el sellado de superficies.

- 15

Las formulaciones de la invención son apropiadas por ejemplo como adhesivos para plásticos, metales, espejos, vidrio, cerámica, sustratos minerales, madera, cuero, textiles, papel, cartón y gomas, dichos materiales podrán pegarse en cada caso consigo mismos o con cualquier otro tipo de material.

- 20

Las formulaciones de la invención son adecuadas además por ejemplo como masilla de estanqueidad para plásticos, metales, espejos, vidrio, cerámica, sustratos minerales, madera, cuero, textiles, papel, cartón y goma, dichos materiales podrán sellarse en cada caso consigo mismos o con cualquier otro tipo de material.

- 25

Las formulaciones de la invención son adecuadas además por ejemplo como recubrimientos, en especial recubrimientos de superficies de plásticos, metales, vidrio, cerámica, sustratos minerales, madera, cuero, textiles, papel, cartón y goma.

- 30

En todas las aplicaciones mencionadas, las formulaciones de la invención pueden utilizarse como sistemas mono-componente, es decir, sistemas que reticulan con la humedad ambiental o como sistemas bicomponente, en este caso el segundo componente contiene agua.

- 35
- Son, pues, otro objeto de la presente invención los adhesivos, masillas de estanqueidad y recubrimientos que contienen las composiciones reticulables de la invención.

Las composiciones reticulables de la invención reticulan por lo general en presencia de humedad.

- 40
- Los siguientes ejemplos ilustran la invención con mayor detalle.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

- 45
- En un reactor de 5000 ml se secan con vacío a 80°C 3282 g (281 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (índice de hidroxilo = OHZ = 9,6). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,7 g de laurato de dibutil-estaño y a continuación 142 g (674 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% de NCO = 19,9). Después de agitar durante una hora a 80°C se enfría el polímero resultante y se le añaden 71,0 g de viniltrimetoxisilano y 53,3 g de una mezcla del 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.
- 50

Ejemplo comparativo 2

- 55
- En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 326 g (28 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se les añaden a 80°C 0,07 g de laurato de dibutil-estaño y después 11,4 g (68 mmoles) de isocianatometiltrimetoxisilano (% NCO = 24,9). Después de agitar durante una hora a 80°C se enfría el polímero resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla del 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.
- 60

Ejemplo comparativo 3

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 325 g (29 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 10,1). En atmósfera de nitrógeno se les añaden a 80°C 0,07 g de laurato de dibutil-estaño y después 12,5 g (59 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,6). Después de agitar durante una hora a 80°C se enfría el polímero resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo comparativo 4

15 En un matraz de tres bocas de 250 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 140 g (12 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,5). En atmósfera de nitrógeno se les añaden a 80°C 70 mg de laurato de dibutil-estaño y después 4,1 g (24 mmoles) de isocianatometildimetoxisilano (% NCO = 24,5). Después de agitar durante una hora a 80°C se enfría el polímero resultante y se le añaden 3,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 1

25 En un matraz de tres bocas de 250 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 140 g (12 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (índice de hidroxilo, (OHZ) = 9,5). En atmósfera de nitrógeno se le añaden después a 80°C 0,3 g de dilaurato de dibutil-estaño. Se añaden 0,7 g (7 mmoles) de isocianato de n-butilo (contenido de NCO = 42,0 %). Después de agitar durante una hora se le añaden 3,7 g (21 mmoles) de isocianatometildimetoximetilsilano (% NCO = 24,5) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 3,0 g de O-metilcarbamato de N-trimetoxisililmetilo y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo. En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 2

40 En un matraz de tres bocas de 4000 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 3435,0 g (297 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se les añaden a 80°C 7,3 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 17,8 g (178 mmoles) de isocianato de n-butilo (% NCO = 42,0). Después de agitar durante una hora se añaden 88,2 g (416 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,8) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 73,4 g de viniltrimetoxisilano y 55,1 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo. En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 3

50 En un matraz de tres bocas de 250 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 140 g (12 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se le añaden a 80°C 0,3 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 0,5 g (5 mmoles) de isocianato de n-butilo (% NCO = 42,0). Después de agitar durante una hora se añaden 4,4 g (20 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,0) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 3,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 4

60 En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 325 g (28 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se le añaden a 80°C 0,7 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 2,8 g (28 mmoles) de isocianato de n-butilo (% NCO = 42,0). Después de agitar durante una hora se

añaden 8,4 g (39 mmoles) de isocianatotrimetoxipropilsilano (% NCO = 19,6) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvín 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 5

En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 324 g (28 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se le añaden a 80°C 0,7 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 1,7 g (17 mmoles) de isocianato de n-butilo (% NCO = 42,0). Después de agitar durante una hora se añaden 10,8 g (51 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,6) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvín 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 6

En un matraz de tres bocas de 250 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 140 g (12 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,5). En atmósfera de nitrógeno se le añaden a 80°C 0,3 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 0,4 g (5 mmoles) de isocianato de n-butilo (% NCO = 42,0). Después de agitar durante una hora se añaden 3,6 g (21 mmoles) de isocianatometil dimetoximetilsilano (% NCO = 24,5) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 3,0 g de viniltrimetoxisilano y 2,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvín 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 7

En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 327 g (28 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se le añaden a 80°C 0,7 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 2,8 g (28 mmoles) de isocianato de n-butilo (% NCO = 42,0). Después de agitar durante una hora se añaden 6,8 g (40 mmoles) de isocianatometil dimetoximetilsilano (% NCO = 24,6) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvín 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 8

En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 327 g (28 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 9,7). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,07 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 2,0 g (17 mmoles) de isocianato de fenilo (% NCO = 35,0). Después de agitar durante una hora se añaden 8,5 g (40 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,6) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvín 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 9

En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 324 g (28 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 10,1). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,07 g de laurato de dibutil-estaño. Después se añaden 2,1 g (18 mmoles) de isocianato de fenilo (% NCO = 35,0). Después de agitar durante una hora se añaden 11,3 g (53 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,6) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvín 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un

recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 10

5 En un matraz de tres bocas de 500 ml de capacidad se secan con vacío a 80°C 325 g (29 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (OHZ = 10,1). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,07 g de laurato de di butil-estaño. Después se añaden 2,8 g (23 mmoles) de isocianato de fenilo (% NCO = 35,0). Después de agitar durante una hora se añaden 10,0 g (47 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 19,6) y se agita a 80°C durante una hora más. Se enfría la mezcla de prepolímeros resultante y se le añaden 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla formada por el 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y un 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). En atmósfera de nitrógeno se almacena el producto en un recipiente de vidrio con ausencia de humedad, después se procesa con arreglo al procedimiento general (ejemplo 11) para formar una composición reticulable.

Ejemplo 11

Método general de obtención de las composiciones reticulables de la invención.

20 A continuación se mezclan íntimamente en un reactor provisto de agitador 25 partes en peso de la mezcla de polímeros preparada en los ejemplos correspondientes con 20 partes en peso de ftalato de diisoundecilo empleando un mezclador del tipo Speed mixer durante 30 s. Se incorporan sucesivamente a la mezcla resultante 45 partes en peso de carbonato cálcico precipitado (un 50 % de Socal U1S2 y un 50 % de Omya BLP3), 3,35 partes en peso de dióxido de titanio de tipo rutilo estabilizado (Kronos 2056), 1,5 partes de viniltrimetoxisilano (Wacker Geniosil XL 10), 0,95 partes en peso de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Wacker Geniosil GF96) y 0,05 partes en peso de dilaurato de dibutil-estaño y se mezcla a fondo la anterior mezcla en un mezclador Speed mixer durante 30 s.

Ejemplo 12

30 Condiciones de ensayo

A los polímeros obtenidos se les añade en cada caso un 1 % de N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano y un 0,2 % de dilaurato de dibutil-estaño. Se determina el tiempo de formación de piel (skin over time / SOT) y el tiempo de formación de una capa sin pegajosidad (tack free time / TFT) de las mezclas resultantes.

35 Con las mezclas recién mencionadas se aplica también una capa de 2 mm de grosor sobre una lámina de poliéster que reviste una placa de vidrio. Se troquelan probetas (haltera S2) de estas láminas después de 7 días de haberlas almacenado (23°C, 50 % de humedad relativa del aire) y se determinan los datos mecánicos (módulos, alargamiento, poder de recuperación) con arreglo a las normas DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

40

Tabla 1: Propiedades de las formulaciones de los ejemplos de la invención y de los ejemplos comparativos. Resultados obtenidos después de 7 días

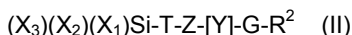
	Ejemplos comparativos										Ejemplos														
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
SOT [min]	23	10	42,5	3,25	5,0	20	22,30	60	20	4,3	5,35	50	33	30											
TFT [h]	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24											
rotura [N/mm ²]	0,76	0,75	0,67	0,92	0,80	0,57	0,57	0,26	0,43	0,77	0,11	0,44	0,59	0,49											
alargamiento [%]	137	164	120	298	489	218	153	129	123	485	273	168	148	136											
módulo E [N/mm ²]	0,63	0,62	0,61	0,55	0,32	0,32	0,44	0,25	0,38	0,29	0,06	0,33	0,46	0,40											
poder de recuperación [%]	90	0	95	0	0	85	80	90	90	0	0	90	80	90											

REIVINDICACIONES

1. Composición reticulable, que consta de:

- 5 (i) por lo menos un polímero A que tiene por lo menos de un grupo sililo reactivo y
(ii) por lo menos un polímero B que tiene por lo menos de un grupo sililo reactivo,

10 en los que el número de grupos sililo reactivos de (i) es mayor o igual que el número de grupos sililo reactivos de (ii) y los grupos sililo reactivos puedan reticular formando enlaces siloxano; dicho polímero B es un compuesto de la fórmula general (II):



15 en la que X_1 , X_2 , X_3 con independencia entre sí pueden significar un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alqueniloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T es un resto alquileno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 20 átomos de C,

Z es un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

[Y] es una estructura orgánica básica,

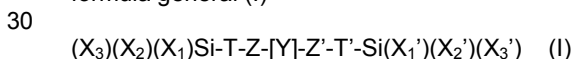
20 G es un grupo carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno o un grupo -E-D-E'-, en el que E es un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

E' es un grupo carbamato, carboxi, carbonato, sulfonato o urea o un átomo de oxígeno,

D es un resto alquileno, acileno o arileno, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C, con preferencia metileno, etileno, propileno o butileno,

25 R^2 es un resto alquilo, acilo o arilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 40 átomos de C o un grupo sililo, que no contribuye a la formación de los enlaces siloxano.

2. Composición reticulable según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero A es un compuesto de la fórmula general (I)



35 en la que X_1 , X_2 , X_3 , X_1' , X_2' , X_3' con independencia entre sí significan un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alqueniloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T y T' con independencia entre sí significan un resto alquileno de 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir,

Z, Z' con independencia entre sí son un grupo carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

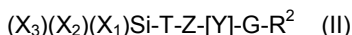
[Y] es una estructura orgánica básica.

40 3. Composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 2, caracterizada porque la estructura orgánica básica (Y) tiene una polidispersidad PD (M_w/M_n) menor que 4,8, con preferencia menor que 1,7.

45 4. Composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque la estructura orgánica básica (Y) lleva uno o varios grupos sililo, que no contribuyen a la formación de enlaces siloxano.

5. Composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque Z y Z' de la fórmula (I) y/o de la fórmula (II) es un grupo carbamato.

50 6. Composición reticulable que puede obtenerse por reacción por lo menos de un compuesto reactivo con los grupos isocianato con por lo menos un primer compuesto silano provisto de grupos isocianato y con por lo menos un segundo compuesto provisto de grupos isocianato; el producto de la reacción incluye por lo menos dos compuestos poliméricos, el polímero A y el polímero B, que tienen en cada caso por lo menos un grupo sililo reactivo; el número de grupos sililo reactivos del polímero A es mayor o igual que el número de grupos sililo reactivos del polímero B; el polímero B es un compuesto de la fórmula general (II):



60 en la que X_1 , X_2 , X_3 con independencia entre sí pueden significar un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alqueniloxi, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR^1 , dicho R^1 es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T es un resto alquileno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 20 átomos de C,

Z es un resto carbamato,

[Y] es una estructura orgánica básica,

G es un grupo carbamato o un grupo -E-D-E'-,

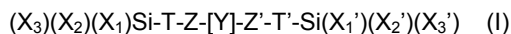
E es un resto carbamato, carboxi, carbonato o sulfonato o un átomo de oxígeno,

E' es un grupo carbamato, carboxi, carbonato, sulfonato o urea o un átomo de oxígeno,

5 D es un resto alquileo, acileno o arileno, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, de 1 a 40 átomos de C, con preferencia metileno, etileno, propileno o butileno,

R² es un resto alquilo, acilo o arilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir de 1 a 40 átomos de C o un grupo sililo, que no puede contribuir a la formación de los enlaces siloxano.

10 7. Composición reticulable según la reivindicación 6, caracterizada porque el polímero A es un compuesto de la fórmula general (I)



15 en la que X₁, X₂, X₃, X₁', X₂', X₃' con independencia entre sí significan un átomo de halógeno, un grupo amino, mercapto o alquenilo, un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto OR¹, dicho R¹ es un resto alquilo de 1 a 40 átomos de C o un resto acilo de 1 a 40 átomos de C,

T y T' con independencia entre sí significan un resto alquileo de 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir,

20 Z y Z' son un grupo carbamato,

[Y] es una estructura orgánica básica.

8. Composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque el polímero A contiene en promedio por lo menos más de 1,2 grupos sililo reactivos por molécula, con preferencia más de 1,5, con muy preferencia especial más de 1,8.

25 9. Composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque el polímero B contiene en promedio de 1,2 a 1,8 grupos sililo reactivos por molécula.

30 10. Adhesivos, masas de estanqueidad y recubrimientos que contienen una composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 9.

11. Formulaciones que contienen una composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 9.

35 12. Formulación que contiene:

- del 5 % en peso al 80 % en peso de una composición según una de las reivindicaciones de 1 a 8 o una mezcla de dos o más de tales composiciones,

- del 0 % en peso al 50 % en peso de un diluyente reactivo o de una mezcla de dos o más diluyentes reactivos,

- del 0 % en peso al 7 % en peso de estabilizantes UV,

40 - del 0 % en peso al 50 % en peso de plastificantes,

- del 0 % en peso al 80 % en peso de cargas de relleno.

13. Uso de una composición reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 9 o de una formulación según una de las reivindicaciones 11 ó 12 como adhesivo, masilla de estanqueidad o recubrimiento.

45