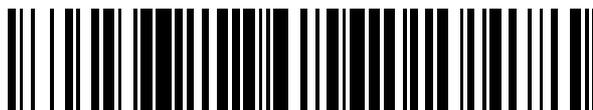


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 209**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/71** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08856024 .8**
- 96 Fecha de presentación: **02.12.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2217633**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2010**

54 Título: **Composiciones curables que contienen poliuretanos sililados**

30 Prioridad:

**04.12.2007 DE 102007058483**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**05.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**05.12.2012**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**HENKELSTRASSE 67**  
**40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**BRAUN, DANIELA;**  
**KLEIN, JOHANN;**  
**KUNZE, CHRISTIANE;**  
**GONZALEZ, SARA;**  
**ZANDER, LARS;**  
**BOLTE, ANDREAS;**  
**BOUDET, HELENE y**  
**SCHULZ, SARAH**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 392 209 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 curables que contienen poliuretanos sililados

5 La presente invención se refiere a composiciones curables por reticulación de silanos, a su preparación y uso en adhesivos y masillas.

10 Los sistemas poliméricos provistos de grupos reactivos alcoxisililo son conocidos. En presencia de humedad estos polímeros terminados en alcoxisilano pueden reaccionar ya a la temperatura ambiente, desprendiendo los grupos alcoxi y condensándose entre sí. Según el contenido de grupos alcoxisililo y su estructura se forman mayormente polímeros de cadena larga (termoplastos), redes tridimensionales de malla bastante ancha (elastómeros) o sistemas muy reticulados (duroplastos).

15 Los polímeros presentan en general un esqueleto orgánico que lleva grupos alcoxisililo en los extremos. El esqueleto orgánico puede ser, por ejemplo, de poliuretano, de poliéster, de poliéter, etc.

20 Los adhesivos y masillas monocomponentes de curado por humedad tienen un papel importante desde hace años en numerosas aplicaciones industriales. Además de los adhesivos y masillas de poliuretano con grupos isocianato libres y los tradicionales adhesivos y masillas de silicona a base de dimetilpolisiloxanos, últimamente también se emplean con mayor frecuencia los llamados adhesivos y masillas modificados con silano. En este último grupo el componente principal del esqueleto polimérico es un poliéter y los grupos terminales reactivos capaces de reticular son grupos alcoxisililo. En comparación con los adhesivos y las masillas de poliuretano, los adhesivos y masillas modificados con silano tienen como ventaja la ausencia de grupos isocianato, concretamente de monómeros de diisocianato, y además se caracterizan por un amplio espectro de adherencia a numerosos sustratos, sin necesidad de tratar previamente la superficie con imprimaciones.

30 Las patentes US 4,222,925 A y US 3,979,344 A describen composiciones de masillas terminadas en siloxano que ya curan a temperatura ambiente y se basan en productos de reacción de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato con 3-aminopropiltrimetoxisilano o 2-aminoetil-, 3-aminopropilmetoxisilano, cuyo resultado es la formación de prepolímeros terminados en siloxano libres de isocianato. Sin embargo los adhesivos y las masillas basados en estos prepolímeros muestran propiedades mecánicas insatisfactorias, sobre todo en lo referente a su elongación y a su resistencia a la rotura.

35 Para la obtención de prepolímeros a base de poliéteres terminados en silano ya se han descrito los métodos citados a continuación:

- Copolimerización de monómeros insaturados con monómeros que presentan grupos alcoxisililo, como p.ej. viniltrimetoxisilano.
- Injerto de monómeros insaturados como el viniltrimetoxisilano sobre termoplastos como polietileno.
- Se hacen reaccionar poliéteres hidroxifuncionales con compuestos de cloro insaturados, como p.ej. cloruro de alilo, mediante una síntesis etérica en poliéter con dobles enlaces olefínicos terminales, que a su vez reaccionan con compuestos hidrosilánicos dotados de grupos hidrolizables, como p.ej.  $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ , mediante una reacción de hidrosililación bajo la acción catalítica de, por ejemplo, compuestos de metal de transición del 8º grupo, para dar poliéteres terminados en silano.
- 45 – En otro método, el poliéter que lleva los grupos insaturados olefínicos se hace reaccionar con un mercaptosilano, como p.ej. el 3-mercaptopropiltrialcoxisilano.
- En otro método, primero se hacen reaccionar poliéteres hidroxilados con di- o poliisocianatos, que luego a su vez se convierten en prepolímeros terminados en silano por reacción con silanos amino- o mercaptofuncionales.
- Otra posibilidad es la reacción de poliéteres hidroxilados con silanos isocianatofuncionales, como p.ej. el 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

50 Estos métodos preparativos y el uso de los prepolímeros terminados en silano arriba citados para aplicaciones de adhesivos/masillas se mencionan en las siguientes patentes: US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387, US-A-5990257, US-A-4960844, US-A-3979344, US-A-3632557, DE-A-4029504, EP-A-601021 o EP-A-370464.

55 La patente EP-A-0931800 describe la preparación de poliuretanos sililados por reacción de un componente polioliol con una insaturación terminal inferior a 0,02 meq/g con un diisocianato, para obtener un prepolímero terminado en hidroxilo que seguidamente se hace reaccionar con un isocianatosilano de fórmula  $\text{OCN-R-Si}(\text{X})_m(\text{-OR}^1)_{3-m}$  donde m es 0, 1 o 2 y cada radical  $\text{R}^1$  un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de C, y R un grupo orgánico difuncional. Según la teoría de este documento, los poliuretanos sililados de tal tipo poseen una combinación superior de propiedades mecánicas que en tiempos razonables dan lugar a una masilla endurecida poco pegajosa, sin que la viscosidad sea excesiva.

65 La patente WO-A-2003 066701 revela prepolímeros de poliuretano con grupos terminales alcoxisilano y OH, de gran peso molecular y funcionalidad reducida, para usarlos como ligante de masillas y adhesivos de bajo módulo. A tal

fin, primero hay que hacer reaccionar un prepolímero de poliuretano, formado a partir de un componente diisocianato cuyo contenido de NCO es del 20 al 60%, con un polioli que lleva como componente principal un polioxialquilendioli cuyo peso molecular está comprendido entre 3000 y 20000, parando la reacción tras la conversión del 50 al 90% de los grupos OH. A continuación este producto de reacción debe seguir transformándose con un compuesto dotado de grupos alcoxisilano y amino. Con este procedimiento deben obtenerse prepolímeros de peso molecular medio y viscosidad relativamente bajos, que garanticen un elevado nivel de propiedades.

De la patente WO-A-2005 042605 se conocen composiciones de poliéteruretano con grupos alcoxisilano, de curado por humedad, que contienen 20 hasta 90% en peso de un poliéteruretano A con dos o más grupos reactivos silano y 10 hasta 80% en peso de un poliéteruretano B con un grupo reactivo silano. El poliéteruretano A debe presentar segmentos de poliéter con un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de al menos 3000 y una insaturación de al menos 0,04 meq/g, y los grupos reactivos silano deben introducirse por reacción de un grupo reactivo isocianato con un compuesto de fórmula  $\text{OCN-Y-Si(X)}_3$ . El poliéteruretano B debe presentar uno o más segmentos de poliéter con un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 1000 hasta 15000 y los grupos reactivos silano deben introducirse por reacción de un grupo reactivo isocianato con un compuesto de fórmula  $\text{HN(R}_1\text{)-Y-Si(X)}_3$ , donde  $R_1$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático de 1 a 12 átomos de C, X un grupo alcoxi e Y un radical lineal de 2 a 4 átomos de C o un radical ramificado de 5 a 6 átomos de C.

Para reducir la funcionalidad y por tanto la densidad de reticulación de los poliuretanos de curado por humedad con grupos terminales alcoxisilano, la patente WO-A-92/05212 propone usar en la síntesis isocianatos monofuncionales mezclados con diisocianatos. Como es sabido los monoisocianatos tienen una presión de vapor muy elevada y por su toxicidad son materias primas cuestionables desde el punto de vista higiénico laboral.

Además se necesitan composiciones libres de isocianato para preparar adhesivos y masillas 1C o 2C que tengan un tiempo de curado aceptable y una elasticidad y extensibilidad particularmente buenas tras el endurecimiento. Se desea asimismo una vía eficiente de síntesis y composiciones que no dejen pegajosidad residual.

Por consiguiente la presente invención tiene por objeto proporcionar composiciones reticulables, libres de isocianato, que muestren una gran elasticidad y una buena extensibilidad. También es deseable que el tiempo de curado sea el adecuado para el aplicador.

El objetivo de la presente invención se resuelve según lo indicado en las reivindicaciones de la patente.

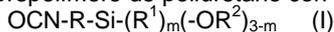
Básicamente consiste en proporcionar un método de preparación de un poliuretano sililado, que comprende:

(A) reacción

(i) de al menos un compuesto polioli de 4.000-30.000 Dalton o g/mol de peso molecular y de al menos un compuesto monofuncional respecto a isocianatos con

(ii) al menos un diisocianato, usando un exceso estequiométrico de suma de compuesto(s) polioli y compuesto monofuncional respecto al compuesto o compuestos de diisocianato, con lo cual se forma un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo; y

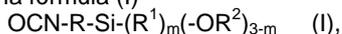
(B) reacción del prepolímero de poliuretano con uno o más isocianatosilanos de la fórmula (I):



donde m es 0, 1 o 2, cada radical  $R^2$  un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cada  $R^1$  un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R un grupo orgánico difuncional.

La reacción del prepolímero de poliuretano con uno o más isocianatosilanos de la fórmula (I) según (B) se realiza para bloquear los grupos hidroxilo del prepolímero, introduciendo la terminación sililo.

Otro objeto de la presente invención es un poliuretano sililado preparable según el método de la presente invención arriba descrito para la producción de un poliuretano sililado. Por tanto la presente invención también se refiere a un poliuretano sililado que se prepara haciendo reaccionar al menos un compuesto polioli de 4.000-30.000 g/mol de peso molecular y al menos un compuesto monofuncional respecto a isocianatos con al menos un diisocianato, empleando un exceso estequiométrico de la suma de compuesto(s) polioli y compuesto monofuncional respecto al compuesto o compuestos de diisocianato. Con esta reacción se forma un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo. A continuación este prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo se hace reaccionar con uno o más isocianatosilanos de la fórmula (I)



con lo cual los grupos hidroxilo del prepolímero se bloquean con el isocianatosilano o se introduce la terminación sililo, dando como resultado un prepolímero de poliuretano con grupos alcoxisililo terminales. En la fórmula (I) m es un número entero entre 0 y 2,  $R^1$  es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  $R^2$  también es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R representa un grupo orgánico difuncional que puede ser preferentemente un grupo alquilenilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Otro objeto de la presente invención es una composición de adhesivo, masilla o material de recubrimiento de curado por humedad y su uso, que contiene uno o más poliuretanos sililados del tipo antes citado o preparados según el método antedicho. Además de los poliuretanos sililados de la presente invención, esta composición puede contener otros ingredientes, como p.ej. plastificantes, cargas, catalizadores y otras sustancias auxiliares y aditivos.

5 Como compuestos polioles, o polioles, se pueden usar en principio múltiples polímeros que lleven al menos dos grupos hidroxilo, por ejemplo cabe mencionar poliésteres, polioles, policaprolactonas hidroxiladas, polibutadienos o poliisoprenos hidroxilados, así como sus productos de hidrogenación, o también poliacrilatos o polimetacrilatos hidroxilados. Se pueden emplear asimismo mezclas de varios compuestos polioles.

No obstante, como polioles se usan con especial preferencia polioxilquilenos, sobre todo polióxidos de etileno y/o polióxidos de propileno.

10 Los polioles que contienen poliéter como esqueleto polimérico poseen una estructura flexible y elástica no solo en los grupos terminales, sino también en el esqueleto polimérico. Con ellos se pueden elaborar composiciones que poseen asimismo mejores características de elasticidad. Los poliéteres no solo son flexibles en su esqueleto, sino que además son resistentes. Así, por ejemplo, los poliéteres no son atacados ni descompuestos por el agua y las bacterias, al contrario que, por ejemplo, los poliésteres.

15 Por tanto se usan preferiblemente polióxidos de etileno y/o polióxidos de propileno.

20 El peso molecular  $M_n$  del esqueleto polimérico de los compuestos polioles está comprendido entre 4000 y 30000 g/mol (Dalton). Conforme a una forma de ejecución preferida de la presente invención, el peso molecular  $M_n$  del compuesto poliol está comprendido entre 5000 y 25000 g/mol. Otros intervalos de peso molecular especialmente preferidos son de 8000 a 20000 g/mol, con mayor preferencia de 12000 a 19000 o de 15000 a 18000 g/mol.

25 Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, porque las composiciones preparadas con compuestos polioles que tienen dichos pesos moleculares presentan unas viscosidades que facilitan el procesamiento posterior.

Según una forma de ejecución preferida del método de la presente invención se usa un compuesto poliol, sobre todo un polioxilquileno, en concreto polióxido de etileno y/o polióxido de propileno.

30 Se prefieren muy especialmente los polioxilquilenos, sobre todo polióxidos de etileno o polióxidos de propileno que poseen una polidispersión PD inferior a 2, preferiblemente inferior a 1,5, sobre todo inferior a 1,3.

35 Como peso molecular  $M_n$  se entiende el peso molecular medio numérico del polímero. Éste, al igual que el peso molecular medio ponderal  $M_w$ , se puede determinar por cromatografía de permeación en gel (GPC, también: SEC). Este método es conocido del especialista. La polidispersión se deduce de los pesos moleculares medios  $M_w$  y  $M_n$ . Se calcula como  $PD = M_w/M_n$ .

40 Se pueden conseguir unas propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas cuando se usan como esqueletos poliméricos polioxilquilenos que poseen una distribución estrecha de masas molares y por consiguiente una baja polidispersión. Estos polioxilquilenos se pueden obtener mediante la llamada catálisis de cianuro de metal doble (catálisis DMC). Estos polímeros de polioxilquileno se caracterizan generalmente por una distribución de masas molares especialmente estrecha, por una elevada masa molar media y por un número muy bajo de enlaces dobles en los extremos de las cadenas poliméricas.

45 Estos polímeros de polioxilquileno tienen una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) de 1,7 como máximo.

Son esqueletos poliméricos orgánicos especialmente preferidos, por ejemplo, los poliéteres con una polidispersión de aproximadamente 1,01 hasta 1,3, en particular de aproximadamente 1,05 hasta 1,18, por ejemplo de 1,08 hasta 1,11 aproximadamente o de 1,12 hasta 1,14 aproximadamente.

50 En una forma de ejecución preferida de la presente invención estos poliéteres tienen un peso molecular medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 5.000 hasta 30.000 g/mol, en concreto de 6.000 hasta 25.000 g/mol aproximadamente. Se prefieren especialmente los poliéteres con pesos moleculares medios de aproximadamente 10.000 hasta 22.000 g/mol, en concreto con pesos moleculares medios de aproximadamente 12.000 hasta 18.000 o 15.000 hasta 18.000 g/mol.

55 Como diisocianatos para preparar el prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo son adecuados por ejemplo: etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,4-tetrametoxibutandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, bis(2-isocianato-etil)fumarato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilendiisocianato, benzidindiisocianato, naftalin-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), así como sus mezclas isoméricas. También pueden usarse derivados de MDI parcial o totalmente hidrogenados, por ejemplo MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), difenilmetandiisocianatos sustituidos con alquilo, por ejemplo mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetandiisocianato, así como sus derivados cicloalquílicos parcial o totalmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, ftalato de-bis-isocianatoetil, 1-

clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difeníl-diisocianato, diisocianatos azufrados como los que se pueden preparar por reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o de sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos de ácidos grasos o mezclas de dos o más de dichos diisocianatos.

5 Según una forma de ejecución preferida del método de la presente invención, el compuesto monofuncional respecto a los isocianatos se elige entre monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas.

10 Según la etapa (A) (i) se usa una cantidad tal de la mezcla de polioles formada por al menos un compuesto polioliol de 4.000 – 30.000 g/mol de peso molecular y un compuesto monofuncional respecto a los isocianatos, que la suma de compuestos polioles y de compuesto o compuestos monofuncionales (respecto a los isocianatos) está en exceso estequiométrico respecto al compuesto o compuestos de diisocianato. Esto significa que el número total de grupos hidroxilo de los compuestos polioles - así como, dado del caso, del monoalcohol, y, dado del caso, de grupos SH o amino de los monomercaptanos o monoaminas - está en exceso estequiométrico respecto a los grupos isocianato del compuesto o compuestos de diisocianato, o sea, es mayor que el número de grupos isocianato. Desde luego, cuando se usa un exceso tan grande, es preferible que la suma de los compuestos polioles también esté en exceso estequiométrico respecto al compuesto o compuestos de diisocianato. En este caso, el número total de grupos hidroxilo de los compuestos polioles está en exceso estequiométrico respecto a los grupos isocianato del compuesto o compuestos de diisocianato, o sea, es mayor que el número de grupos isocianato. Se prefiere especialmente el uso de una mezcla de polioles formada por uno o más compuestos polioles y al menos un compuesto monofuncional respecto a los isocianatos, por ejemplo una mezcla de polioles formada por un compuesto polioliol y un compuesto monofuncional respecto a los isocianatos.

20 De este modo se puede regular la funcionalidad del poliuretano sililado resultante, ajustando por ejemplo el grado de sililación o de terminación en sililo a un valor preferido de 1,5 hasta menor de 2,0, sobre todo entre 1,6 y 1,8.

25 Según la presente invención, como compuestos monofuncionales son adecuados los que tienen una funcionalidad de 1 respecto a los grupos reactivos isocianato. Con esta finalidad pueden utilizarse en principio todos los alcoholes monofuncionales (monoalcoholes), aminas (monoaminas) o mercaptanos (monomercaptanos), particularmente alcoholes monofuncionales de hasta 36 átomos de carbono, aminas monofuncionales primarias y/o secundarias de hasta 36 átomos de carbono o mercaptanos monofuncionales de hasta 36 átomos de carbono. Pero también pueden usarse mezclas de polialcoholes, poliaminas y/o polimercaptanos como compuestos monofuncionales, siempre que su funcionalidad media sea claramente inferior a 2.

30 Se prefieren especialmente, por ejemplo, monoalcoholes como alcohol bencílico, metanol, etanol, los isómeros del propanol, del butanol y del hexanol, monoéteres de etilenglicol y/o dietilenglicol, y también alcoholes primarios de 8 hasta 18 átomos de C que pueden obtenerse por reducción de ácidos grasos, como octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol y octadecanol, sobre todo en forma de mezclas técnicas de los mismos. Se prefieren los monoalcoholes de 4 hasta 18 átomos de C, porque es muy difícil producir los alcoholes inferiores exentos de agua.

35 También se pueden emplear monoalquilpoliéteralcoholes de distinto peso molecular, prefiriéndose un promedio numérico del peso molecular entre 1000 y 2000 g/mol. Un ejemplo preferido es el monobutilpropilenglicol.

40 También se pueden usar alcoholes grasos saturados de hasta 26 átomos de carbono, preferiblemente los que tienen hasta 22 átomos de carbono, que pueden sintetizarse a escala industrial por reducción (hidrogenación) de ésteres metílicos de ácidos grasos. Como ejemplos cabe citar los alcoholes caproico, caprílico, pelargónico, cáprico, láurico, miristílico, cetílico, estearílico, gadoleico y behenílico o los alcoholes guerbet 2-hexildecanol, 2-octildodecanol, 2-deciltetradecanol, 2-dodecilhexadecanol, 2-tetradeciloctadecanol, 2-hexadecileicosanol, alcohol guerbet de alcohol erucílico, alcohol behenílico y Ocenoles.

45 En caso necesario se pueden usar mezclas resultantes de la guerbetización de alcoholes grasos industriales junto con los otros alcoholes antes citados.

50 La proporción de compuesto(s) monofuncional(es) (respecto a isocianatos) es del 10 hasta el 40 por ciento molar, referido a la mezcla de polioles que contiene compuesto(s) polioliol(es) y al menos un compuesto monofuncional (respecto a isocianatos), con especial preferencia del 15 hasta el 30 por ciento molar.

55 El exceso estequiométrico de la suma de compuesto o compuestos de polioliol y compuesto monofuncional respecto al compuesto de diisocianato utilizado o a la mezcla de diisocianatos es de 1,1 hasta 2,0, preferiblemente entre 1,2 y 1,5. Así se garantiza que el producto de reacción formado en la etapa A sea un prepolímero de poliuretano con grupos hidroxilo terminales.

60 Para la subsiguiente reacción del prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo con uno o más isocianatosilanos o alcoxisilanos monofuncionales en isocianato de la fórmula (I) son adecuados los isocianatosilanos relacionados a continuación:

65 metildimetoxisililmetilisocianato, etildimetoxisililmetilisocianato, metildietoxisililmetilisocianato, etildietoxisililmetil-

isocianato, metildimetoxisililetilisocianato, etildimetoxisililetilisocianato, metildietoxisililetilisocianato, etildietoxisililetilisocianato, metildimetoxisililpropilisocianato, etildimetoxisililpropilisocianato, metildietoxisililpropilisocianato, etildietoxisililpropilisocianato, metildimetoxisililbutilisocianato, etildimetoxisililbutilisocianato, metildietoxisililbutilisocianato, dietiletoxosililbutilisocianato, etildietoxosililbutilisocianato, metildimetoxisililpentilisocianato, etildimetoxisililpentilisocianato, metildietoxosililpentilisocianato, etildietoxosililpentilisocianato, metildimetoxisililhexilisocianato, etildimetoxisililhexilisocianato, metildietoxosililhexilisocianato, etildietoxosililhexilisocianato, trimetoxisililmetilisocianato, trietoxisililmetilisocianato, trimetoxisililetilisocianato, trietoxisililetilisocianato, trimetoxisililpropilisocianato, trietoxisililpropilisocianato, trimetoxisililbutilisocianato, trietoxisililbutilisocianato, trimetoxisililpentilisocianato, trietoxisililpentilisocianato, trimetoxisililhexilisocianato, trietoxisililhexilisocianato.

R es preferentemente un grupo hidrocarbonado alifático bivalente que puede ser saturado o insaturado y tiene preferiblemente una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, sobre todo metileno, etileno o propileno. Se prefieren especialmente 2 hasta 6 átomos de carbono. Con especial preferencia R es también un radical alquilo difuncional, lineal o ramificado, de 1 hasta 6, sobre todo de 2 hasta 6 átomos de carbono.

Según otra forma de ejecución preferida R representa  $-\text{CH}_2-$ . Estos compuestos tienen una gran reactividad en los grupos sililo, lo cual contribuye a reducir los tiempos de solidificación y endurecimiento.

Según otra forma de ejecución preferida R representa  $-(\text{CH}_2)_3-$ . Cuando R se escoge como grupo propileno estos compuestos presentan una flexibilidad especialmente alta. Esta característica se atribuye a la mayor longitud de las cadenas conectoras, pues los grupos metileno ya son en general flexibles y móviles.

Preferentemente m es cero o uno, es decir, el alcoxisilano monofuncional o el isocianatosilano lleva un grupo trialcoxi o dialcoxi. En general los polímeros que contienen grupos di- o trialcoxisililo disponen de sitios de enlace muy reactivos que proporcionan un rápido endurecimiento, grados de reticulación elevados y por lo tanto buenas resistencias finales. Otra ventaja a tener en cuenta de estos polímeros que contienen grupos alcoxi es que durante el curado por humedad se desprenden y evaporan alcoholes en una cantidad que resulta inofensiva. Por tanto estas composiciones también son especialmente apropiadas para el bricolaje. El empleo de grupos dialcoxisililo tiene la ventaja particular de que, una vez endurecidas, las correspondientes composiciones son más elásticas, blandas y flexibles que los sistemas que contienen grupos trialcoxisililo. Por consiguiente son especialmente adecuadas como masillas. Además durante el endurecimiento desprenden menos alcohol y por tanto son particularmente interesantes cuando debe reducirse la cantidad de alcohol liberado.

En cambio con grupos trialcoxisililo se puede alcanzar un mayor grado de reticulación, lo cual es especialmente ventajoso si se desea que la masa curada sea más dura y firme. Además los grupos trialcoxisililo son más reactivos, por tanto reticulan con mayor rapidez y requieren menos cantidad de catalizador, y presentan ventajas en cuanto a la "fluencia en frío" – la estabilidad dimensional de un correspondiente adhesivo sometido a la acción de fuerzas y, dado el caso, de temperatura.

Como grupos alcoxi se escogen concretamente los grupos metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi.

Se prefiere especialmente una forma de ejecución en que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  es un grupo metilo. Los compuestos con grupos alcoxisililo tienen distintas reactividades químicas según la naturaleza de los radicales alquilo unidos al átomo de oxígeno. Entre los grupos alcoxi el grupo metoxi es el que muestra mayor reactividad. Por lo tanto se puede recurrir a estos grupos sililo cuando se desea un endurecimiento especialmente rápido. En comparación con los grupos metoxi, los radicales alifáticos más largos como el etoxi disminuyen la reactividad del grupo alcoxisililo terminal y se pueden usar ventajosamente para graduar las velocidades de reticulación. Evidentemente, aparte de metoxi y etoxi también se pueden emplear radicales superiores, de menor reactividad por su naturaleza. Ello es de especial interés cuando se desea un endurecimiento retardado, por ejemplo en el caso de adhesivos que después de la aplicación permitan el desplazamiento recíproco de las superficies unidas, para encontrar la posición definitiva.

Se prefieren especialmente el metildimetoxisililmetilisocianato, metildietoxisililmetilisocianato, metildimetoxisililpropilisocianato y etildimetoxisililpropilisocianato o sus análogos de trialcoxi, sobre todo trimetoxisililpropilisocianato o 3-isocianatopropil-trimetoxisilano y trietoxisililpropilisocianato o 3-isocianatopropil-trietoxisilano.

El o los isocianatosilanos se emplean en una cantidad al menos estequiométrica respecto a los grupos hidroxilo del prepolímero de poliuretano, pero preferiblemente en un ligero exceso estequiométrico de isocianatosilanos sobre los grupos hidroxilo. Este exceso estequiométrico de los isocianatosilanos respecto a los prepolímeros que contienen grupos hidroxilo está comprendido entre 4 y 15 por ciento de equivalentes, preferiblemente entre 5 y 10 por ciento de equivalentes, respecto a los grupos isocianato.

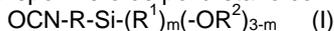
Otro objeto de la presente invención es un poliuretano sililado que puede prepararse según el método de la presente invención arriba descrito. Este tipo de poliuretano sililado se puede preparar mediante un proceso que comprende:

(A) reacción

(i) de al menos un compuesto poliol de 4.000-30.000 Dalton o g/mol de peso molecular y de al menos un compuesto monofuncional respecto a isocianatos con

(ii) al menos un diisocianato, usando un exceso estequiométrico de suma de compuesto(s) polioliol y compuesto monofuncional respecto al compuesto o compuestos de diisocianato, con lo cual se forma un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo; y

(B) reacción del prepolímero de poliuretano con uno o más isocianatosilanos de la fórmula (I):



donde m es 0, 1 o 2, cada radical R<sup>2</sup> un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cada R<sup>1</sup> un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R un grupo orgánico difuncional.

Por consiguiente las formas de ejecución descritas para el método de la presente invención también sirven para el poliuretano sililado según la presente invención.

Otro objeto de la presente invención es una composición curable que reticula mediante silanos, la cual contiene al menos un poliuretano sililado que pueda obtenerse mediante el método de la presente invención o al menos un poliuretano sililado según la presente invención.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de un preparado que contiene uno o más poliuretanos sililados preparables mediante el método de la presente invención o de uno o más poliuretanos sililados según la presente invención o de una composición según la presente invención, como adhesivo, masilla o recubrimiento.

Las composiciones o preparados de adhesivos y masillas según la presente invención, además de los compuestos de poliuretano sililado anteriormente citados, contiene otras sustancias auxiliares y aditivos que confieren a estos preparados mejores propiedades elásticas, mejor capacidad de recuperación, tiempo de aplicación suficientemente largo, rápido endurecimiento a fondo y baja pegajosidad residual. Entre estas sustancias auxiliares y aditivos cabe citar, por ejemplo, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes o diluyentes reactivos, secantes, promotores de adherencia y estabilizantes UV, fungicidas, ignífugos, pigmentos, aditivos reológicos, colorantes o pastas pigmentadas y/o, dado el caso, pequeñas cantidades de disolvente.

Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, ésteres del ácido adípico, ésteres del ácido azelaico, ésteres del ácido benzoico, ésteres del ácido butírico, ésteres de ácidos grasos superiores con aproximadamente 8 hasta 44 átomos de C, ésteres de ácidos grasos hidroxilados o epoxidados, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres del ácido glicólico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido ftálico de alcoholes lineales o ramificados de 1 hasta 12 átomos de C, ésteres del ácido propiónico, ésteres del ácido sebácico, ésteres del ácido sulfónico, ésteres del ácido tiobutírico, ésteres del ácido trimelítico, ésteres del ácido cítrico, así como ésteres basados en nitrocelulosa y poli-(acetato de vinilo) y mezclas de dos o más de ellos. Son especialmente idóneos los ésteres asimétricos del adipato de monoctilo con 2-etilhexanol (Edenol DOA, de la firma Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) y también los ésteres del ácido abiético.

Entre los ésteres del ácido ftálico son adecuados, por ejemplo, el ftalato de dioctilo (DOP), el ftalato de dibutilo, el ftalato de diisoundecilo (DIUP) o el ftalato de butilbencilo (BBP); entre los adipatos el adipato de dioctilo (DOA) y el adipato de diisododecilo; succinato de diisododecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo.

También son apropiados como plastificantes los éteres monofuncionales puros o mixtos de alcoholes C<sub>4-16</sub> lineales o ramificados o las mezclas de dos o más éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo el dioctiléter (disponible como Cetiol OE, de la firma Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Como plastificantes son igualmente adecuados los polietilenglicoles con grupos terminales cerrados. Por ejemplo polietilenglicol- o polipropilenglicoldialquil-C<sub>1,4</sub>-éter, sobre todo los dimetil- o dietiléteres de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de ellos.

Se prefieren especialmente polietilenglicoles con grupos terminales cerrados como los polietilen- o polipropilenglicoldialquiléteres, en que el radical alquilo es de uno hasta cuatro átomos de C, y en concreto los dimetil- y dietiléteres de dietilenglicol y dipropilenglicol. En particular, con dimetildietilenglicol se consigue un endurecimiento aceptable, incluso en condiciones de aplicación desfavorables (poca humedad ambiental, baja temperatura). Para mayores detalles sobre plastificantes se remite a la correspondiente literatura de la química industrial.

Los plastificantes pueden usarse en los preparados en una proporción entre 0 y 40, preferiblemente entre 0 y 20% en peso (respecto a toda la composición).

Según la presente invención "estabilizantes" son los antioxidantes y los estabilizantes contra el UV y la hidrólisis. Como ejemplos cabe mencionar los fenoles estéricamente impedidos habituales del comercio y/o los tioéteres y/o los benzotriazoles sustituidos y/o las aminas tipo "HALS" (fotoestabilizadores basados en aminas impedidas). En el marco de la presente invención se prefiere usar un estabilizante de UV que lleve un grupo sililo y quede incorporado al producto final durante la reticulación o el endurecimiento. Para ello son especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (de la firma Great Lakes, USA). Además se pueden añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre. El preparado de la presente invención puede contener hasta un 2% en peso, preferiblemente un 1% en peso, de estabilizantes. Asimismo el

preparado de la presente invención puede contener hasta un 7% en peso, preferiblemente hasta un 5% en peso, de antioxidantes.

5 Como catalizadores pueden emplearse todos los compuestos conocidos capaces de catalizar la división hidrolítica de los grupos hidrolizables de las agrupaciones de silanos y la subsiguiente condensación de los grupos Si-OH en agrupaciones de siloxano (reacción de reticulación o función promotora de adherencia). Como ejemplos cabe citar titanatos como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, compuestos de bismuto como tris-2-etilhexanoato de bismuto, carboxilatos de estaño como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, tridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, octoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenato de estaño; alcóxidos de estaño como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopropóxido de dibutilestaño; óxidos de estaño como el óxido de dibutilestaño y el óxido de dioctilestaño; productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, bis-acetilacetato de dibutilestaño; compuestos orgánicos de aluminio como tris-acetilacetato de aluminio, tris-etilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos quelados como tetraacetilacetato de circonio y tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos amínicos o sus sales con ácidos carboxílicos, como butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilaminas, monoetanolaminas, dietanolaminas, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, oleílaminas, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metil morfolina y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU); una resina poliamídica de bajo peso molecular obtenida a partir de un exceso de una poliamina y de un ácido polibásico; aductos de una poliamina en exceso con un epóxido; promotores de adherencia a base de silanos con grupos amino, como 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(β-aminoetil)-aminopropilmetildimetoxisilano. El catalizador, preferiblemente mezclas de varios catalizadores, se usa en una cantidad de 0,01 hasta aproximadamente 5% en peso respecto al peso total del preparado. Se prefieren % en peso de 0,01 hasta 1, especialmente de 0,03 hasta 0,5, con especial preferencia inferior a 0,1% de catalizador, respecto al peso total del preparado.

30 La composición o preparado de la presente invención puede llevar adicionalmente cargas. Como cargas adecuadas cabe mencionar, por ejemplo, creta, cal molida, sílice precipitada y/o pirogénica, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierras de diatomeas, alúminas, arcilla, talco, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos. También pueden usarse cargas orgánicas, sobre todo negro de humo, grafito, fibras de madera, serrín, virutas de madera, celulosa, algodón, pulpa, escamas de madera, paja, tamo, cáscara de nuez molida y otras fibras cortadas. Además pueden agregarse fibras cortas como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbón, fibra de Kevlar e incluso fibras de polietileno. El aluminio en polvo también es adecuado como carga.

40 Las sílices pirogénicas y/o precipitadas tienen ventajosamente una superficie BET de 10 hasta 90 m<sup>2</sup>/g, sobre todo de 35 hasta 65 m<sup>2</sup>/g. Su empleo no produce ningún aumento adicional de la viscosidad del preparado de la presente invención, pero ayuda a reforzar el preparado endurecido.

45 Se usa con especial preferencia una sílice altamente dispersa con una superficie BET de 45 hasta 55 m<sup>2</sup>/g, sobre todo con una superficie BET de aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g. Como ventaja adicional estas sílices tienen un tiempo de incorporación 30 hasta 50% menor que las sílices con mayor superficie BET. Otra ventaja es que dichas sílices altamente dispersas se pueden incorporar en mucha mayor concentración a los adhesivos, masillas y materiales de recubrimiento terminados en silano, sin que se resientan sus características de fluidez.

50 También cabe la posibilidad de utilizar como carga sílices pirogénicas y/o precipitadas con mayor superficie BET, ventajosamente 100 - 250 m<sup>2</sup>/g, sobre todo 110 - 170 m<sup>2</sup>/g. Gracias a la mayor superficie BET se puede lograr el mismo efecto, p.ej. refuerzo del preparado endurecido, con menor porcentaje en peso de sílice, lo cual permite usar otras sustancias para mejorar otros requisitos del preparado según la presente invención.

55 Asimismo sirven como cargas las esferas huecas con una envoltura mineral o de plástico. Por ejemplo pueden ser esferas huecas de vidrio, que pueden adquirirse con la marca comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico se pueden adquirir p.ej. con las marcas comerciales Expancel® o Dualite®. Éstas están formadas por materiales inorgánicos u orgánicos, cada una con un diámetro de 1 mm o menos, preferiblemente de 500 μm o menos.

60 Para algunas aplicaciones se prefieren cargas que confieran tixotropía a los preparados. Dichas cargas también se describen como aditivos o materiales reológicos, p.ej. geles de sílice, arosiles, carbón, negro de humo o plásticos hinchables como el PVC. Además pueden usarse como modificadores reológicos los siguientes aditivos orgánicos: aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso, derivados de urea y derivados de poliurea. A fin de poder extraerlos bien a presión de un dispositivo dosificador adecuado (p.ej. de un tubo) estos preparados deben tener una viscosidad de 30.000 hasta 150.000, preferiblemente de 40.000 hasta 80.000 mPas, en concreto de 50.000 hasta 60.000 mPas o incluso de 3.000 hasta 15.000 mPas.

Las cargas se usan preferiblemente en una cantidad del 1 hasta el 80% en peso, con mayor preferencia del 5 hasta el 60% en peso, respecto al peso total del preparado.

Son ejemplos de pigmentos adecuados el dióxido de titanio, los óxidos de hierro o el negro de humo.

Con frecuencia conviene estabilizar adicionalmente los preparados de la presente invención mediante secantes contra la entrada de humedad, a fin de alargar su tiempo de almacenamiento. Ocasionalmente también hay que rebajar la viscosidad del adhesivo o masilla de la presente invención para determinadas aplicaciones mediante el empleo de un diluyente reactivo. Como diluyentes reactivos se pueden usar todos los compuestos miscibles con el adhesivo o la masilla, que reduzcan su viscosidad y lleven al menos un grupo reticulable por humedad o capaz de reaccionar con el ligante. Como diluyentes reactivos se pueden emplear p.ej. las siguientes sustancias: polialquilen-glicoles transformados con isocianatosilanos (p.ej. Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquil-trimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, como el metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, así como viniltrimetoxisilano (XL10, Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isooctiltrimetoxisilano (IO Trimetoxi), isooctiltrietoxisilano (IO Trietoxi, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltri-1-propiltrietoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.

También pueden emplearse como diluyentes reactivos los siguientes polímeros de Kaneka Corp.: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

Igualmente pueden usarse poliéteres modificados con silano, que p.ej. se obtienen por reacción de isocianatosilano con tipos Synalox.

Muchos de dichos diluyentes reactivos con grupos funcionales silano actúan al mismo tiempo como secantes y/o promotores de adherencia en el preparado. Estos diluyentes reactivos se usan en cantidades comprendidas entre 0,1 y 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 5% en peso, respecto a la composición total del preparado.

Se entiende como promotor de adherencia una sustancia que mejora la adhesión de las capas adhesivas sobre las superficies. Puede haber un contenido de uno o más promotores de adherencia. Como promotores de adherencia también sirven los llamados taquificantes, por ejemplo resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcina o sus derivados, ácidos resínicos modificados o no y sus ésteres (derivados de ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos y copolímeros que contienen anhídridos. La adición de resinas poliepoxicas en pequeñas cantidades también permite mejorar la adhesión a algunos sustratos. En este caso se emplean preferentemente las resinas epoxi sólidas de peso molecular superior a 700, en forma finamente molida. Si hay que utilizar taquificantes como promotores de adherencia, su tipo y cantidad dependen de la composición del adhesivo/masilla y del sustrato sobre el que se aplican. Las resinas adherentes típicas (taquificantes), como p.ej. las resinas terpeno-fenólicas o los derivados de ácido abiético, se usan a concentraciones entre 5 y 20% en peso; promotores de adherencia típicos como poliaminas, poliaminoamidas, resinas fenólicas o resinas de resorcina se usan en una proporción comprendida entre 0,1 y 10% en peso respecto a la composición total del preparado. Son especialmente adecuados los promotores de adherencia a base de silano, sobre todo los alcoxisilanos, con un grupo funcional adicional, como p.ej. un grupo amino, un grupo mercaptano, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo vinilo, un grupo isocianato, un grupo isocianurato o un halógeno. Como ejemplos cabe mencionar  $\gamma$ -mercaptopropil-trimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano,  $\beta$ -carboxietiltrietoxisilano,  $\beta$ -carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano, N- $\beta$ -(carboximetil)-aminoetil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano,  $\gamma$ -acrofloropropilmetiltrietoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropilmetildimetoxisilano, tris(trimetoxisilil)isocianurato y  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano.

Como promotores de adherencia se prefieren especialmente aminosilanos (alcoxisilanos aminofuncionales o aminoalquil-alcoxisilanos), como p.ej.  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriisopropoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano y N-vinilbencil- $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano u aminosilanos oligoméricos, como p.ej. alquilpolisiloxano modificado con grupos aminoalquilo (Dynasylan 1146).

El preparado de la presente invención se puede elaborar mediante métodos conocidos, mezclando íntimamente los componentes en dispersores adecuados, como p.ej. mezcladores de alta velocidad, amasadoras, mezcladores planetarios, dispersores planetarios, mezcladores internos conocidos como "banbury", extrusoras de doble husillo y aparatos mezcladores análogos conocidos del especialista.

Los preparados de la presente invención son adecuados como adhesivos y masillas de curado por humedad y también como materiales de recubrimiento y pegamentos de contacto.

Una forma de ejecución preferida del preparado de la presente invención puede contener:

- 5 hasta 50% en peso, preferiblemente 10 hasta 40% en peso de uno o más compuestos como los poliuretanos sililados de la presente invención,
- 0 hasta 30% en peso, sobre todo menos del 20% en peso, con especial preferencia menos del 10% en peso de plastificantes, p.ej. 0,5 – 30, sobre todo 1 – 25% en peso de plastificantes,
- 0 hasta 80% en peso, preferiblemente 20 hasta 60% en peso, con especial preferencia 30 hasta 55% en peso de cargas.

Además esta forma de ejecución puede contener otras sustancias auxiliares, p.ej. en un 0 – 10% en peso, sobre todo en un 0,5 – 5% en peso.

La totalidad de componentes suma 100% en peso, pero la suma de solo los componentes principales arriba citados no debe llegar al 100% en peso.

En los siguientes ejemplos prácticos se explica con mayor detalle la presente invención, pero la selección de estos ejemplos no supone ninguna limitación del alcance del objeto de la presente invención.

### Ejemplos

#### Ejemplo comparativo 1 (uso de monoisocianato)

En un matraz de 2000 ml de tres bocas se secan al vacío a 80°C 1285 g (156 mmoles) de polipropilenglicol 8000 (índice de OH = 13,6) y 348 g de ftalato de diisoundecilo (DIUP). Bajo atmósfera de nitrógeno se agregan a 80°C 0,35 g de laurato de dibutilestaño. A continuación se añaden 27,1 g (104 mmoles) de TMXDI y solo después de agitar durante una hora se mezcla con 2,1 g (17 mmoles) de fenilisocianato y luego con 20,5 g (95 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (%NCO = 19,6) y se agita durante otra hora más a 80°C. La mezcla de prepolímero resultante se enfría y se combina con 34,8 g de viniltrimetoxisilano y 22,4 g de una mezcla de 70% en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30% en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvin 765). El producto se conserva en un recipiente de vidrio hermético a la humedad, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta su elaboración como preparado endurecible según la norma general.

#### Ejemplo comparativo 2 (sin empleo de compuestos monofuncionales)

En un matraz de 500 ml de tres bocas se secan al vacío a 80°C 324 g (38 mmoles) de polipropilenglicol 8000 (índice de OH = 13,6). Bajo atmósfera de nitrógeno se agregan a 80°C 0,07 g de laurato de dibutilestaño. A continuación se añaden 5,8 g (23 mmoles) de TMXDI y después de agitar durante una hora se mezcla con 7,9 g (37 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (%NCO = 19,6) y se agita durante otra hora más a 80°C. La mezcla de prepolímero resultante se enfría y se combina con 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla de 70% en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30% en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvin 765). El producto se conserva en un recipiente de vidrio hermético a la humedad, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta su elaboración como preparado endurecible según la norma general.

#### Ejemplo comparativo 3 (uso de monoisocianato)

En un matraz de 2000 ml de tres bocas se secan al vacío a 80°C 1596 g (141 mmoles) de polipropilenglicol 12000 (índice de OH = 9,7). Bajo atmósfera de nitrógeno se agregan a 80°C 0,35 g de laurato de dibutilestaño. Luego se añaden 17,6 g (72 mmoles) de TMXDI y solo después de agitar durante una hora se mezcla con 5,2 g (42 mmoles) de fenilisocianato y luego con 24,2 g (113 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (%NCO = 19,6) y se agita durante otra hora más a 80°C. La mezcla de prepolímero resultante se enfría y se combina con 34,0 g de viniltrimetoxisilano y 22,0 g de una mezcla de 70% en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30% en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvin 765). El producto se conserva en un recipiente de vidrio hermético a la humedad, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta su elaboración como preparado endurecible según la norma general.

#### Ejemplo comparativo 4 (sin empleo de compuestos monofuncionales)

En un matraz de 2000 ml de tres bocas se secan al vacío a 80°C 1255 g (152 mmoles) de polipropilenglicol 8000 (índice de OH = 13,6) y 340 g de DIUP. Bajo atmósfera de nitrógeno se agregan a 80°C 0,34 g de laurato de dibutilestaño. A continuación se añaden 26,5 g (106 mmoles) de TMXDI y después de agitar durante una hora se mezcla con 21,5 g (100 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (%NCO = 19,6) y se agita durante otra hora más a 80°C. La mezcla de prepolímero resultante se enfría y se combina con 34,0 g de viniltrimetoxisilano y 21,9 g de una mezcla de 70% en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30% en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvin 765). El producto se conserva en un recipiente de vidrio hermético a la humedad, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta su elaboración como preparado endurecible según la norma general.

Ejemplo 1 (según la presente invención)

En un matraz de 500 ml de tres bocas se secan al vacío a 80°C 264 g (32 mmoles) de polipropilenglicol 8000 (índice de OH = 13,6), 70 g de DIUP y 0,5 g (4 mmoles) de etilhexanol. En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,07 g de laurato de dibutilestaño. A continuación se agregan 6 g (25 mmoles) de TMXDI y después de agitar durante una hora se mezcla con 4,5 g (23 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (%NCO = 19,6) y se agita durante otra hora más a 80°C. La mezcla de prepolímero resultante se enfría y se combina con 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla de 70% en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30% en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilisebacato (Tinuvin 765). El producto se conserva en un recipiente de vidrio hermético a la humedad, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta su elaboración como preparado endurecible según la norma general.

Ejemplo 2 (según la presente invención)

En un matraz de 500 ml de tres bocas se secan al vacío a 80°C 323 g (28 de polipropilenglicol 12000 (índice de OH = 9,7) y 1,2 g (9 mmoles) de etilhexanol. Bajo atmósfera de nitrógeno se agregan a 80°C 0,07 g de laurato de dibutilestaño. A continuación se agregan 5,5 g (23 mmoles) de TMXDI y después de agitar durante una hora se mezcla con 4,5 g (23 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (%NCO = 19,6) y se agita durante otra hora más a 80°C. La mezcla de prepolímero resultante se enfría y se combina con 7,0 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla de 70% en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y 30% en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilisebacato (Tinuvin 765). El producto se conserva en un recipiente de vidrio hermético a la humedad, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta su elaboración como preparado endurecible según la norma general.

Norma general para elaborar los preparados endurecibles de la presente invención

Seguidamente se mezclaron íntimamente en un tanque durante 30 s, utilizando un agitador rápido, 25 partes en peso de la mezcla polimérica preparada en los ejemplos con 20 partes en peso de ftalato de diisoundecilo.

A la mezcla obtenida se incorporaron sucesivamente 45 partes en peso de carbonato cálcico precipitado (50% de Socal U1S2 y 50% de Omya BLP3), 3,35 partes en peso de dióxido de titanio estabilizado tipo ruitlo (Kronos 2056), 1,5 partes en peso de viniltrimetoxisilano ("VTMO", Geniosil XL10 de Wacker), 0,95 partes en peso de 3-aminopropiltrimetoxisilano ("AMMO", Geniosil GF96 de Wacker) y 0,05 partes en peso de dilaurato de dibutilestaño ("Metatin 740") y la mezcla resultante se homogeneizó íntimamente durante 30 s en un mezclador rápido.

Condiciones de ensayo

Cada uno de los polímeros elaborados se mezcló con 1% de N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano y 0,2% de dilaurato de dibutilestaño. De estas mezclas se determinó el tiempo de formación de piel (TFP) y el tiempo de formación de una película no adherente (tiempo libre de pegajosidad, TLP).

Además las mezclas arriba citadas se aplicaron con un grosor de 2 mm sobre placas de vidrio cubiertas con lámina de poliéster. Tras 7 días de almacenamiento (23°C, 50% de humedad relativa) se troquelaron muestras (probetas S2) de estos filmes y se determinaron sus datos mecánicos (módulo, alargamiento, capacidad de recuperación) según las normas DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

Los resultados de los adhesivos/masillas preparados según la presente invención están resumidos en la siguiente tabla 1.

Los preparados según la presente invención de los ejemplos 3 y 4 muestran una relación equilibrada de elongación (alargamiento a la rotura en %), módulos E más bajos a 50 y 100% de alargamiento (E-50 y E-100) y capacidad de recuperación en %. La composición según el ejemplo comparativo 6 tiene una capacidad de recuperación muy alta, pero a costa de un módulo E muy elevado a 50 y 100% de alargamiento. Esto no es deseable porque una junta de dilatación quedaría sometida a una carga muy elevada. Si se actúa sobre la densidad de reticulación rebajando el contenido de grupos silano, se obtiene como consecuencia una fuerte disminución de la capacidad de recuperación, tal como se ve en el ejemplo comparativo 8. Los preparados de los ejemplos comparativos 5 y 7, en los cuales se emplearon poliuretanos sililados en combinación con isocianatos monofuncionales, tienen unos datos mecánicos comparativamente buenos, pero su uso no es deseado por motivos de higiene laboral.

	<b>Ejemplo 3 según la presente invención</b>	<b>Ejemplo 4 según la presente invención</b>	<b>Ejemplo comparativo 5</b>
<b>Polímero empleado del:</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo comparativo 1</b>
<b>Viscosidad del polímero (mPas)</b>	<b>33.600</b>	<b>129.000</b>	<b>67.200</b>
<b>Formulación del preparado:</b>			

**Resultados a los 7 días**

ES 2 392 209 T3

<b>TFP (sala climatizada)</b>	<b>45 min.</b>	<b>48 min.</b>	<b>24 min.</b>
<b>TLP (sala climatizada)</b>	<b>&lt; 24 h</b>	<b>&lt; 24 h</b>	<b>&lt; 24 h</b>
<b>Rotura en N/mm<sup>2</sup></b>	<b>0,55</b>	<b>0,48</b>	<b>0,67</b>
<b>Alargamiento en %</b>	<b>278%</b>	<b>278%</b>	<b>361%</b>
<b>E-50 N/mm<sup>2</sup></b>	<b>0,12</b>	<b>0,10</b>	<b>0,17</b>
<b>E-100 N/mm<sup>2</sup></b>	<b>0,25</b>	<b>0,21</b>	<b>0,31</b>
<b>Curado a fondo en mm/24 h</b>	<b>2,0</b>	<b>2,1</b>	<b>-</b>
<b>Fuerza de recuperación en %</b>	<b>85%</b>	<b>85%</b>	<b>80%</b>
	<b>Ejemplo comparativo 6</b>	<b>Ejemplo comparativo 7</b>	<b>Ejemplo comparativo 8</b>
<b>Polímero empleado del:</b>	<b>Ejemplo comparativo 2</b>	<b>Ejemplo comparativo 3</b>	<b>Ejemplo comparativo 4</b>
<b>Viscosidad del polímero (mPas)</b>	<b>67.200</b>	<b>92.800</b>	<b>33.600</b>
<b>Formulación del preparado:</b>			
<b>TFP (sala climatizada)</b>	<b>12 min.</b>	<b>25 min.</b>	<b>28 min.</b>
<b>TLP (sala climatizada)</b>	<b>&lt; 24 h</b>	<b>&lt; 24 h</b>	<b>&lt; 24 h</b>
<b>Rotura en N/mm<sup>2</sup></b>	<b>1,00</b>	<b>0,59</b>	<b>0,51</b>
<b>Alargamiento en %</b>	<b>267%</b>	<b>330%</b>	<b>285%</b>
<b>E-50 N/mm<sup>2</sup></b>	<b>0,38</b>	<b>0,16</b>	<b>0,14</b>
<b>E-100 N/mm<sup>2</sup></b>	<b>0,54</b>	<b>0,29</b>	<b>0,26</b>
<b>Curado a fondo en mm/24 h</b>	<b>2,6</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Fuerza de recuperación en %</b>	<b>95%</b>	<b>80%</b>	<b>75-80%</b>

## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un poliuretano sililado, que comprende:
- (A) reacción
- 5 (i) de al menos un compuesto poliol de 4.000-30.000 g/mol de peso molecular y de al menos un compuesto monofuncional respecto a isocianatos con
- (ii) al menos un diisocianato, usando un exceso estequiométrico de suma de compuesto(s) poliol y compuesto monofuncional respecto al compuesto o compuestos de diisocianato, con lo cual se forma un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo; y
- 10 (B) reacción del prepolímero de poliuretano con uno o más isocianatosilanos de la fórmula (I):
- $$\text{OCN-R-Si-(R}^1\text{)}_m\text{(-OR}^2\text{)}_{3-m} \quad (\text{I})$$
- donde m es 0, 1 o 2, cada radical R<sup>2</sup> un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cada R<sup>1</sup> un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R un grupo orgánico difuncional,
- 15 **caracterizado porque** la proporción de compuesto monofuncional respecto a isocianatos es del 10 hasta el 40% molar de la mezcla de compuesto(s) poliol(es) y compuesto monofuncional respecto a isocianatos.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto monofuncional respecto a isocianatos se escoge entre monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas.
- 20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** R es un radical alquilo difuncional, lineal o ramificado, de 1 a 6, especialmente de 2 a 6 átomos de carbono.
4. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** m es cero.
- 25 5. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** m es uno.
6. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la proporción de compuesto monofuncional respecto a isocianatos es del 15 hasta el 30% molar de la mezcla de compuesto(s) poliol(es) y compuesto monofuncional respecto a isocianatos.
- 30 7. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el isocianatosilano de la fórmula (I) es 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatopropiltriethoxisilano.
8. Poliuretano sililado preparado mediante un método que comprende:
- (A) reacción
- 35 (i) de al menos un compuesto poliol de 4.000-30.000 Dalton o g/mol de peso molecular y de al menos un compuesto monofuncional respecto a isocianatos con
- (ii) al menos un diisocianato, usando un exceso estequiométrico de suma de compuesto(s) poliol y compuesto monofuncional respecto al compuesto o compuestos de diisocianato, con lo cual se forma un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo; y
- 40 (B) reacción del prepolímero de poliuretano con uno o más isocianatosilanos de la fórmula (I):
- $$\text{OCN-R-Si-(R}^1\text{)}_m\text{(-OR}^2\text{)}_{3-m} \quad (\text{I})$$
- donde m es 0, 1 o 2, cada radical R<sup>2</sup> un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cada R<sup>1</sup> un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R un grupo orgánico difuncional.
- 45 **caracterizado porque** la proporción de compuesto monofuncional respecto a isocianatos es del 10 hasta el 40% molar de la mezcla de compuesto(s) poliol(es) y compuesto monofuncional respecto a isocianatos.
9. Poliuretano sililado según la reivindicación 8, **caracterizado porque** m es cero o uno.
- 50 10. Poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** R es un radical alquilo difuncional, lineal o ramificado, de 1 a 6, especialmente de 2 a 6 átomos de carbono.
11. Poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el compuesto monofuncional respecto a isocianatos se escoge entre monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas.
- 55 12. Poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** la proporción de compuesto monofuncional respecto a isocianatos es del 15 hasta el 30% molar de la mezcla de compuesto(s) poliol(es) y compuesto monofuncional respecto a isocianatos.
- 60 13. Poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado porque** el isocianatosilano de la fórmula (I) es 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatopropiltriethoxisilano y/o el compuesto de diisocianato se elige del grupo formado por 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, 4,4'-difenil-metandiisocianato, 2,4'-difenil-metandiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), isómeros de 4,4'-d ciclohexilmetan-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI) y mezclas de ellos.
- 65

**14.** Composición endurecible, reticulable por silanos, que contiene al menos un poliuretano sililado obtenible mediante un método según una de las reivindicaciones 1 hasta 7 o al menos un poliuretano sililado según una de las reivindicaciones 8 hasta 13.

5

**15.** Uso de un preparado que contiene uno o más poliuretanos sililados obtenibles por un método según una de las reivindicaciones 1 hasta 7 o uno o más poliuretanos sililados según al menos una de las reivindicaciones 8 hasta 13 o una composición según la reivindicación 14, como adhesivo o masilla o como material de recubrimiento.