

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 539**

51 Int. Cl.:

C08G 65/336 (2006.01)

C08G 65/10 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2007 E 07767736 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2036938**

54 Título: **Proceso para la producción de un polímero de oxalquileno y una composición curable**

30 Prioridad:

03.07.2006 JP 2006183287

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.03.2013

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)
Shin-Marunouchi Building, 1-5-1 Marunouchi,
Chiyoda-ku
CHIYODA-KU TOKYO 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**KIMURA, YUUJI;
ENNA, GENICHIROU y
TANAKA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 397 539 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

Proceso para la producción de un polímero de oxialquileno y una composición curable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para la producción de un polímero de oxialquileno que tiene un enlace uretano y un grupo alcoxisililo. También se describe una composición curable que contiene el polímero obtenido mediante tal método.

10

Técnica anterior

Una composición curable preparada a partir de un polímero que tiene un grupo de silicio hidrolizable en posición terminal de una cadena de polioxialquileno (también denominado polímero de silicona modificado), forma un producto de curado que tiene una excelente elasticidad de la goma mediante el curado por humedad. Por lo tanto, la composición curable se usa ampliamente como adhesivo, agente de recubrimiento o material de sellado. En particular, una composición curable preparada a partir de un polímero que tiene un grupo metil dimetoxisililo en posición terminal de una cadena de polioxialquileno se acepta ampliamente en el mercado como material de sellado debido a sus excelentes propiedades de elongación (véase el Documento de Patente 1).

15

20

Además, una composición curable que contiene un polímero que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo trialcoxisililo tiene una elevada tasa de curado y una elevada densidad de reticulación, por lo que es útil como adhesivo curable rápido, agente de recubrimiento o material de sellado (véase el Documento de Patente 2).

25

Como tal composición de curado, se conoce una composición curable que contiene un polímero específico que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo trialcoxisililo unido al extremo terminal de la cadena de polioxialquileno a través de un grupo $-OCH_2CH_2CH_2-$ o de un grupo $SCH_2CH_2CH_2-$, o un polímero específico que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo trialcoxisililo unido al extremo terminal de la cadena de polioxialquileno a través de un enlace uretano, y un compuesto que tiene un grupo amino y un grupo alcoxisililo (véase el Documento de Patente 3).

30

En la composición curable, el polímero específico que tiene un grupo trialcoxisililo unido al extremo terminal de la cadena de polioxialquileno se ha obtenido de forma convencional a través de un enlace uretano mediante una reacción de uretanización entre un polioliol de polioxialquileno y un compuesto de trialcoxisililo que contiene un grupo isocianato con un catalizador metálico tal como un compuesto de estaño orgánico.

35

Sin embargo, cuando el polímero específico obtenido se incorpora a la composición curable sin retirar completamente tal catalizador, el catalizador metálico tal como un compuesto de estaño orgánico actúa como catalizador de curado para la composición curable, por lo que la composición curable no tiene suficiente estabilidad de almacenamiento.

40

Documento de Patente 1: JP-A-03-072527

Documento de Patente 2: JP-A-03-047825

Documento de Patente 3: JP-A-10-245482

Los documentos Patente JP 08 176429 A y JP 08 295804 A se refieren a composiciones curables que tienen estabilidad de almacenamiento.

45

Divulgación de la invención

Objetivos a cumplir por la invención

50

La presente invención tiene como objetivos proporcionar un método para la producción de un polímero de oxialquileno que tiene un enlace uretano y un grupo alcoxisililo, que comprende someter un polímero que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo hidroxilo y un compuesto que tiene un grupo alcoxisililo y un grupo isocianato, una reacción de uretanización, y una composición curable que es una composición curable que contiene el polímero, y que tiene una excelente estabilidad de almacenamiento a la vez que mantiene la propiedad de curado rápido.

55

Medios para cumplir los objetivos

Los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos y, como resultado, han descubierto que se puede llevar a cabo una reacción de uretanización mediante el uso de un catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico en lugar del uso de un catalizador convencional de formación de uretano tal como un compuesto de estaño orgánico cuando se somete a una reacción de uretanización el polímero que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo hidroxilo, y el compuesto que tiene un grupo alcoxisililo y un grupo isocianato, y también han descubierto que la estabilidad de almacenamiento es excelente incluso sin la retirada del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico de la composición curable que contiene el polímero obtenido. La presente invención se ha llevado a cabo en base a estos descubrimientos.

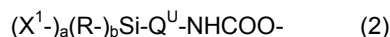
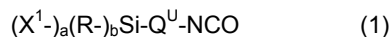
60

65

La presente invención proporciona lo siguiente.

1. Un método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) que tiene un enlace uretano y un grupo alcoxisililo (al que también se hace referencia en la presente invención como polímero de oxialquileno (P) o polímero (P)), que comprende someter un polímero (pP) que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo hidroxilo y un compuesto (U) que tiene un grupo alcoxisililo y un grupo isocianato, a una reacción de uretanización en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico, como se define a continuación de forma adicional en el apartado 3.

2. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con el apartado 1 anterior, en el que el compuesto (U) es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1), y el polímero de oxialquileno (P) es un polímero que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula (2):



en las que cada X^1 es independientemente un grupo alcoxi C_{1-6} , R es un grupo alquilo C_{1-6} , a es 2 o 3, b es 0 o 1, $a+b$ es 3, y Q^U es un grupo orgánico C_{1-20} divalente.

3. En el método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con los apartados 1 o 2 anteriores, la proporción del número total de grupos isocianato del compuesto (U) con respecto al número total de grupos hidroxilo del polímero (pP) (grupos isocianato/grupos hidroxilo) es de 0,8 a 1,05.

4. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con uno cualquiera de los apartados 1 a 3 anteriores, en el que el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es un complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la polimerización de apertura de anillo de un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo con un óxido de alquileno.

5. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con uno cualquiera de los apartados 1 a 4 anteriores, en el que el polímero (pP) es un polímero (pP1) obtenido al someter un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo a polimerización de apertura de anillo con un óxido de alquileno, y el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico en el método de producción anterior es el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la producción del polímero (pP1).

6. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con uno cualquiera de los apartados 1 a 5 anteriores, en el que el ligando orgánico del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en etilenglicol dimetil éter (glime), dietilenglicol dimetil éter (diglime), trietilenglicol dimetil éter, alcohol terc-butílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol terc-pentílico, alcohol iso-pentílico y etilenglicol mono-terc-butil éter.

7. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con uno cualquiera de los apartados 1 a 5 anteriores, en el que el ligando orgánico del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es etilenglicol dimetil éter (glime) o alcohol terc-butílico.

8. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con uno cualquiera de los apartados 1 a 5 anteriores, en el que el ligando orgánico del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es etilenglicol dimetil éter (glime).

También se describe una composición curable que comprende un polímero de oxialquileno (P) que tiene un enlace uretano y un grupo alcoxisililo, que se obtiene mediante el método que se ha definido en uno cualquiera de los apartados 1 a 8 anteriores.

La composición curable puede contener adicionalmente al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en cobalto, cinc y hierro, en un contenido total de 15 a 50 ppm.

La composición curable puede experimentar un aumento de viscosidad cuando el polímero de oxialquileno (P) se almacena a 50 °C durante 4 semanas, de un 20% como máximo.

Efectos de la invención

La composición curable obtenida mediante la presente invención es capaz de formar un producto curado con excelentes propiedades físicas tales como estabilidad de almacenamiento, trabajabilidad y resistencia a la tracción. Además, es excelente en la propiedad de curado rápido. La composición curable es útil como adhesivo, material de sellado, etc. para su uso en diversas aplicaciones.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en número se muestra como Mn, el peso molecular promedio en peso como Mw, y la distribución del peso molecular como Mw/Mn.

Un polímero (pP) que se usa para el método de producción de la presente invención es un polímero que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo hidroxilo.

5 La cadena de polioxialquileno del polímero (pP) está hecha preferentemente de una unidad polimerizada de un oxialquileno formada por polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno C₂₋₆, más preferentemente una unidad polimerizada de un oxialquileno formada por polimerización de apertura de anillo de al menos un óxido de alquileno seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de hexileno, de forma particularmente preferente una unidad polimerizada de un oxialquileno formada por polimerización de apertura de anillo de óxido de propileno. Cuando la cadena de polioxialquileno está hecha de al menos 2 tipos de unidades polimerizadas de oxialquileno, la secuencia de las al menos 2 tipos de unidades polimerizadas de oxialquileno puede ser en forma de bloque o que en forma aleatoria.

El grupo hidroxilo se localiza preferentemente en posición terminal de la cadena que polioxialquileno.

15 El valor de Mn por grupo hidroxilo del polímero (pP) es preferentemente de 1000 a 18000, de forma particularmente preferente de 3000 a 15000.

El polímero (pP) es preferentemente un polímero (pP1) obtenido por polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno con un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo en presencia del complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico.

25 En este caso, el complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es el mismo que el complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa como catalizador para la reacción de uretanización de la presente invención, y es preferentemente el que tiene un esqueleto de hexacianocobaltato de cinc o hexacianoferrato de cinc. Los detalles se describirán posteriormente.

La cantidad del complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa para la polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno es preferentemente de 10 a 1000 ppm, más preferentemente de 15 a 500 ppm, aún más preferentemente de 20 a 300 ppm.

30 El compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo se puede usar solo o en una combinación de dos o más de tales compuestos. El compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo es preferentemente un compuesto orgánico que tiene un átomo de hidrógeno activo, más preferentemente un compuesto que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino, de forma particularmente preferente un compuesto que tiene de 1 a 6 grupos hidroxilo, particularmente de 1 a 4 grupos hidroxilo.

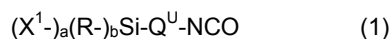
Los ejemplos específicos del compuesto orgánico que tiene un átomo de hidrógeno activo pueden ser un alcohol tal como etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, hexametilenglicol, hidruro de bisfenol A, neopentilglicol, polibutadienglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, alcohol alílico, alcohol metálico, glicerol, trimetilolmetano, trimetilolpropano o pentaeritritol; y un alcohol en forma polimérica tal como monool de polioxipropileno, diol de polioxipropileno, triol de polioxipropileno, monool de polioxietileno, diol de polioxietileno o triol de polioxietileno. El valor de Mn por grupo hidroxilo del alcohol en forma polimérica es preferentemente de 300 a 2000.

45 El compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo se puede usar solo o en una combinación de dos o más de tales compuestos. Cuando se usan al menos dos compuestos que tienen un átomo de hidrógeno activo, es preferente usar un alcohol en forma polimérica que tenga dos grupos hidroxilo y un alcohol en forma polimérica que tenga 3 grupos hidroxilo.

La temperatura de polimerización cuando se produce el polímero (pP1) se puede seleccionar adecuadamente, pero habitualmente es preferentemente de 80 a 150 °C.

En la presente invención, es posible el uso de un tipo del polímero (pP) o de dos o más tipos del polímero (pP).

55 Un compuesto (U) que se usa en la presente invención es un compuesto que tiene un grupo alcoxisililo y un grupo isocianato, preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):



60 en la que cada X¹ es independientemente un grupo alcoxi C₁₋₆, R es un grupo alquilo C₁₋₆, a es 2 o 3, b es 0 o 1, a+b es 3, y Q^U es un grupo orgánico C₁₋₂₀ divalente.

65 En la fórmula (1), X¹ es preferentemente un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, un grupo butoxi, un grupo pentiloxi o un grupo hexiloxi, de forma particularmente preferente un grupo metoxi. En la fórmula (1), 2 o 3 grupos X¹ pueden ser grupos iguales o grupos diferentes, y son preferentemente grupos iguales. R es preferentemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo o un grupo hexilo, de forma particularmente preferente un grupo metilo. a es 2 o 3, preferentemente 3.

En la fórmula (1), Q^U es un grupo orgánico C_{1-20} divalente.

Tal grupo orgánico divalente es preferentemente un grupo alquileo C_{1-14} , más preferentemente un grupo alquileo C_{1-10} , de forma particularmente preferente un grupo alquileo C_{1-5} .

El grupo orgánico divalente es de forma particularmente preferente un grupo trimetileno o un grupo metileno.

Los ejemplos específicos del compuesto (U) pueden ser 1-isocianato de metil trimetoxisilano, 2-isocianato de etil trimetoxisilano, 3-isocianato de propil trimetoxisilano, 3-isocianato de butil trimetoxisilano, 3-isocianato de pentil trimetoxisilano, 1-isocianato de metil trietoxisilano, 2-isocianato de etil trietoxisilano, 3-isocianato de propil trietoxisilano, 3-isocianato de butil trietoxisilano, 3-isocianato de pentil trietoxisilano, 1-isocianato de propil trimetoxisilano, 1-isocianato de metil dimetoximetilsilano y 1-isocianato de propil trietoxisilano, y es preferente 3-isocianato de propil trimetoxisilano o 1-isocianato de metil dimetoximetilsilano.

En la presente invención, el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa para la reacción de uretanización del polímero (pP) con el compuesto (U) es preferentemente el que tiene un esqueleto de un complejo de cianuro metálico doble hecho de una combinación de cinc y cobalto o una combinación de cinc y hierro. Es particularmente preferente el que tiene un esqueleto de hexacianocobaltato de cinc o el que tiene un esqueleto de hexacianoferrato de cinc.

El ligando orgánico es preferentemente un ligando etérico o un ligando alcohólico. Los ejemplos específicos de los ligandos etéricos pueden ser etilenglicol dimetil éter (glime), dietilenglicol dimetil éter (diglime) y trietilenglicol dimetil éter. Entre estos, es preferente el etilenglicol dimetil éter (glime). Los ejemplos específicos de ligandos alcohólicos pueden ser alcohol terc-butílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol terc-pentílico, alcohol iso-pentílico y etilenglicol mono-terc-butil éter. Entre estos, es preferente el alcohol terc-butílico.

En la presente invención, el complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa como catalizador para la reacción de uretanización está preferentemente en un estado activado para que el polímero (pP) y el compuesto (U) experimenten la reacción de uretanización.

El catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico en estado activado puede ser, por ejemplo, un complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico en un estado en el que el óxido de alquileo se somete a polimerización de apertura de anillo con el compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activado en presencia del complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico, o un complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico en un estado similar. En tal caso, el complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico puede ser el inmediatamente posterior al comienzo de la reacción de polimerización de apertura de anillo del óxido de alquileo, el de la mitad de la reacción de polimerización o el de después de completarse la reacción de polimerización de apertura de anillo.

En la presente invención, el polímero (pP1) obtenido mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileo con un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo en presencia del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico, se usa preferentemente como tal sin la separación ni la retirada del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la producción del polímero (pP1), y para la reacción de uretanización del compuesto (U) con el polímero (pP1). En tal caso, el efecto es que la reacción de uretanización transcurre de forma eficaz. La composición del polímero (pP1) que contiene el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la producción del polímero (pP1) se puede usar sola o en una combinación de al menos dos tipos de la misma. Cuando se usan en combinación al menos dos tipos de la composición del polímero (pP1) que contiene el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la producción del polímero (pP1), es posible ajustar la cantidad contenida de catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico.

La cantidad que se usa de catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico, puede ser una cantidad que sea suficiente para que transcurra la reacción de uretanización, pero en base a la masa del polímero (pP), es preferentemente de 5 a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 150 ppm, aún más preferentemente de 12 a 100 ppm, de forma particularmente preferente de 12 a 80 ppm, lo más preferentemente de 15 a 50 ppm, que se calcula como cantidad de metal.

Cuando el ligando orgánico es un ligando alcohólico, la cantidad usada del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico, en base a la masa del polímero (pP), es preferentemente de 15 a 45 ppm, de forma particularmente preferente de 15 a 25 ppm, que se calcula como cantidad de metal. Si es menor de 15 ppm, la reacción de uretanización apenas se produce, y si excede de 45 ppm, a veces puede tener lugar durante la reacción de uretanización una reacción de isomerización tal como una dimerización. Si tiene lugar la reacción de isomerización, no solo es más elevada la viscosidad del polímero obtenido, sino que tiene lugar fácilmente un aumento de la viscosidad durante el almacenamiento.

5 Cuando el ligando orgánico es un ligando etérico, la cantidad usada del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico, en base a la masa del polímero (pP), es preferentemente de 30 a 80 ppm, de forma particularmente preferente de 30 a 50 ppm, que se calcula como cantidad de metal. Si es menor de 30 ppm, la reacción de uretanización apenas se produce, y si excede de 80 ppm, empeora la estabilidad de almacenamiento del polímero.

10 Como promotor de la reacción de uretanización, es posible usar el siguiente catalizador de curado además del catalizador de complejo de cianuro metálico doble. La cantidad que se usa de tal catalizador, en base a la masa del polímero (pP), es preferentemente 500 ppm como máximo, más preferentemente 200 ppm como máximo. Si la cantidad que se usa está en el intervalo anterior, la estabilidad de almacenamiento del producto después de la reacción de uretanización será excelente.

15 En la presente invención, la proporción del número total de grupos isocianato del compuesto (U) con respecto al número total de grupos hidroxilo del polímero (pP) (grupos isocianato/grupos hidroxilo) es de 0,80 a 1,05, preferentemente de 0,85 a 1,00. En tal intervalo, el efecto será una mejora extraordinaria de la propiedad de curado rápido y de la estabilidad de almacenamiento de la composición curable que contiene el polímero (P). La razón no es necesariamente evidente pero, en tal intervalo, incluso si los grupos hidroxilo permanecen en el polímero obtenido (P), el número de grupos hidroxilo es pequeño, por lo que la extensión de la reacción de intercambio de alcohol con grupos alcoxililo es pequeña. Por lo tanto, se puede mantener la estabilidad de almacenamiento del polímero (P) y la propiedad de curado rápido del polímero (P) después del almacenamiento. Además, se evitan las reacciones secundarias en la reacción de uretanización (reacción de formación de alofanato, reacción de formación de isocianurato, etc.), por lo que se considera que apenas se forman productos secundarios, y la viscosidad de la composición curable apenas se incrementa.

25 La temperatura para la reacción de uretanización es preferentemente de 20 a 200 °C, más preferentemente de 50 a 150 °C, de forma particularmente preferente de 50 a 120 °C. Además, la reacción de uretanización se lleva a cabo preferentemente en atmósfera de un gas inerte (es preferente el gas nitrógeno).

30 El polímero (P) obtenido mediante la reacción de uretanización se puede conformar en una composición curable de la presente invención ya que no se separa o retira el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico.

35 El método de la presente invención proporciona una composición curable que contiene el polímero (P) obtenido mediante el método de producción anterior. La composición curable obtenida mediante la presente invención tiene una estabilidad de almacenamiento excelente sin la separación ni la retirada del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico.

40 En la composición curable obtenida mediante la presente invención, es preferente incorporar al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en cobalto, cinc y hierro, en un contenido total de 15 a 50 ppm.

El cobalto, cinc y hierro son preferentemente cobalto, cinc y hierro derivados del catalizador de complejo de cianuro metálico doble, de forma particularmente preferente hexacianocobaltato de cinc o hexacianoferrato de cinc.

45 El aumento de la viscosidad cuando el polímero (P) se almacena a 50 °C durante 4 semanas, es preferentemente un 20% como máximo, más preferentemente un 15% como máximo, aún más preferentemente un 12% como máximo, de forma particularmente preferente un 10% como máximo.

50 Cuando la composición curable obtenida en la presente invención se va a curar, es posible incorporar un catalizador de curado.

55 Tal catalizador de curado no se limita particularmente siempre que sea un compuesto que catalice una reacción de reticulación mediante una reacción de hidrólisis de los grupos alcoxililo del polímero (P). Los ejemplos específicos del catalizador de curado pueden ser un compuesto de estaño orgánico, un compuesto de metal orgánico que contiene un metal distinto al estaño, un alcóxido orgánico metálico, un complejo que contiene un metal distinto al estaño, una amina orgánica y otros catalizadores.

60 Los ejemplos específicos del compuesto de estaño orgánico pueden ser un carboxilato de estaño orgánico tal como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOO(n-C_4H_9))_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO(n-C_4H_9))_2$ o $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO(iso-C_8H_{17}))_2$; un compuesto de estaño orgánico que contiene un átomo de azufre tal como $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)$, $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(n-C_8H_{17}))_2$ o $(n-C_4H_9)_2SnS$, $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$; un compuesto de óxido de estaño orgánico tal como $(n-C_4H_9)_2SnO$ o $(n-C_8H_{17})_2SnO$; un producto de reacción obtenido por reacción de un óxido de estaño orgánico con un éster (por ejemplo, silicato de etilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dioctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo); un quelato de un compuesto de estaño orgánico

- tal como $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(acac)$, $(n-C_4H_9)_2Sn(etac)_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(etac)_2$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(etac)$ o bisacetil acetato de estaño; un producto de reacción obtenido por reacción de un quelato de un compuesto de estaño orgánico con un alcoxisilano (tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, etc.); un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace $-SnOSn-$ tal como $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OCOCH_3)(n-C_4H_9)_2$ o $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(n-C_4H_9)_2$; y un carboxilato de estaño divalente tal como 2-etilhexanoato de estaño, n-octilato de estaño, naftanato de estaño o estearato de estaño. En estos casos, acac es un ligando acetilacetato, y etac es un ligando acetoacetato de etilo (lo mismo se aplica en lo sucesivo en el presente documento).
- Los ejemplos específicos de un compuesto de metal orgánico que contiene un metal distinto al estaño pueden ser carboxilato de calcio, carboxilato de circonio, carboxilato de hierro, carboxilato de vanadio, carboxilato de bismuto tal como tris-2-etil hexoato de bismuto, carboxilato de plomo, carboxilato de titanio y carboxilato de níquel.
- Los ejemplos específicos de un alcóxido metálico orgánico pueden ser un alcóxido de titanio tal como titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de tetrametilo o titanato de tetra(2-etilhexilo); un alcóxido de aluminio tal como isopropilato de aluminio o diisopropilato de mono-sec-butoxialuminio; un alcóxido de circonio tal como n-propilato de circonio o n-butilato de circonio; y un alcóxido de titanio tal como tetraacetilacetato de titanio, etilacetato de titanio, octilen glicolato de titanio o lactato de titanio.
- Los ejemplos específicos de un compuesto que contiene un metal distinto al estaño pueden ser un quelato de aluminio tal como trisacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio o etilacetato de diisopropoxialuminio; y un quelato de circonio tal como tetraacetilacetato de circonio, bisacetilacetato de circonio, acetilacetato bisetilacetato de circonio o acetato de circonio.
- Los ejemplos específicos de una amina orgánica pueden ser una monoamina alifática tal como butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina o laurilamina; una diamina alifática tal como etilendiamina o hexanodiamina; una poliamina alifática tal como trietilamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina; una amina heterocíclica tal como piperidina o piperazina; una amina aromática tal como metafenilendiamina; una alcanolamina tal como monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina; y diversas aminas modificadas que se usan para curar una resina epoxi.
- Los ejemplos específicos de otros catalizadores de curado pueden ser ácido fosfórico, ácido p-tolueno sulfónico y ácido ftálico.
- El catalizador de curado es preferentemente un compuesto de estaño orgánico desde el punto de vista de la eficacia de manipulación. Desde el punto de vista de una propiedad de curado rápido, es de forma particularmente preferente $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$, $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$, $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(acac)$, $(n-C_4H_9)_2Sn(etac)_2$ o $(n-C_8H_{17})_2Sn(etac)_2$.
- Además, mediante la selección adecuada del catalizador de curado, es posible controlar la tasa de curado de la composición curable. Por ejemplo, mediante la selección de un catalizador que tiene una baja actividad como catalizador de curado, es posible disminuir la tasa de curado de la composición curable de la presente invención.
- Un ejemplo específico de catalizador que tiene una baja actividad puede ser un compuesto de estaño orgánico específico que contiene un átomo de azufre en un ligando (por ejemplo, el de nombre comercial: UL-29, fabricado por Crompton Corporation o el de nombre comercial: Neostann U-860 fabricado por Nitto Kasei Co., Ltd.).
- La composición curable obtenida mediante la presente invención puede contener un tipo de catalizador de curado o dos o más tipos de catalizadores de curado. Cuando contiene dos o más tipos de catalizadores de curado, dado que la composición curable de la presente invención tiene una propiedad de curado excelente, contiene preferentemente un compuesto de estaño orgánico y una amina orgánica.
- La composición curable contiene preferentemente de 0,001 a 10 partes en masa de catalizador de curado, en base a 100 partes en masa del polímero (P). En tal caso, los efectos producidos son una tasa de curado elevada, la supresión de la formación de espuma en el proceso de curado, y además una excelente durabilidad del producto curado.
- La composición curable puede contener adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en una carga, un plastificante, un agente promotor de la adhesión, un disolvente, un agente deshidratante, un agente tixotrópico, un agente antienviejecimiento y un pigmento.
- Los ejemplos específicos de la carga pueden ser carbonato de calcio, sílice, anhídrido silícico, negro de humo, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, arcilla, talco, óxido de titanio, bentonita, óxido férrico, óxido de cinc, carbón vegetal, pulpa, astillas de algodón, mica, polvo de cáscara de nuez y polvo de cáscara de arroz. La carga puede ser un polvo fino o un cuerpo con huecos diminutos (por ejemplo, un globo de sílice, un globo silas, un globo de vidrio o un globo de resina). La composición curable puede contener un tipo de carga o dos o más tipos de carga.

El carbonato de calcio es preferentemente un carbonato de calcio que tiene la superficie tratada con un ácido alifático o una resina ácida. El carbonato de calcio es preferentemente carbonato de calcio coloidal que tiene un tamaño medio de partícula de 1 μm como máximo, carbonato de calcio ligero que tiene un tamaño medio de partícula de 1 a 3 μm o carbonato de calcio pesado que tiene un tamaño medio de partícula de 1 a 20 μm .

La composición curable contiene carga preferentemente en una cantidad como máximo de 1,000 partes en masa, de forma particularmente preferente de 50 a 250 partes en masa, en base a 100 partes en masa del polímero (P).

El plastificante puede ser, por ejemplo, un ftalato tal como ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo o ftalato de butilo y bencilo; un carboxilato alifático tal como adipato de dioctilo, succinato de bis(2-metilnonilo), sebacato de dibutilo u oleato de butilo; un éster de alcohol tal como éster de pentaeritrol; un fosfato tal como fosfato de trioctilo o fosfato de tricresilo; un plastificante epoxi tal como 4,5-epoxihexahidro ftalato de dioctilo o epoxi estearato de bencilo; parafina clorada; un plastificante de poliéster obtenido por reacción de un ácido dibásico con un alcohol divalente; un plastificante de poliéter tal como polioxipropilenglicol; un plastificante de estireno tal como poli- α -metilestireno o poliestireno; o un plastificante polimérico tal como polibutadieno, un copolímero de butadieno/acrilonitrilo, policloropreno, poliisopureno, polibuteno, polibuteno hidrogenado o un polibutadieno epoxidizado.

La composición curable contiene el plastificante preferentemente en una cantidad como máximo de 300 partes en masa, de forma particularmente preferente de 20 a 150 partes en masa, en base a 100 partes en masa del polímero (P).

Los ejemplos específicos del agente promotor de la adhesión en la presente invención pueden ser un agente de acoplamiento de silano orgánico tal como silano que tiene un grupo (met)acrililoiloxi, silano que tiene un grupo amino, silano que tiene un grupo epoxi o silano que tiene un grupo carboxilo; un agente de acoplamiento de metal orgánico tal como trimetoxititanato de isopropiltri(N-aminoetil-aminoetil)propilo o trimetoxititanato de 3-mercaptopropilo; y una resina epoxi.

Los ejemplos específicos del silano que tiene un grupo (met)acrililoiloxi pueden ser 3-metacrililoiloxipropil trimetoxisilano, 3-acrililoiloxipropil trimetoxisilano y 3-metacrililoiloxipropil metil dimetoxisilano.

Los ejemplos específicos del silano que tiene un grupo amino pueden ser 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil metil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil metil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trietoxisilano, 3-ureidopropil trietoxisilano, N-(N-vinilbencil-2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano y 3-anilinoilpropil trimetoxisilano.

Los ejemplos específicos del silano que tiene un grupo epoxi pueden ser 3-glicidil oxipropil trimetoxisilano, 3-glicidil oxipropil metil dimetoxisilano y 3-glicidil oxipropil trietoxisilano.

Los ejemplos específicos del silano que tiene un grupo carboxi pueden ser 2-carboxietil trietoxisilano, 2-carboxietil fenil bis(2-metoxietoxi)silano y N-(N-carboximetil-2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano.

Además, es posible usar un producto de reacción obtenido por reacción de al menos dos tipos de agente de acoplamiento de silano. El producto de reacción puede ser un producto de reacción obtenido por reacción de un silano que tiene un grupo amino con un silano que tiene un grupo epoxi, un producto de reacción obtenido por reacción de un silano que tiene un grupo amino con un silano que tiene un grupo (met)acrililoiloxi, un producto de reacción obtenido por reacción de un silano que tiene un grupo epoxi con un silano que tiene un grupo mercapto, o un producto de reacción de un silano que tiene varios grupos mercapto.

Los ejemplos específicos de la resina epoxi pueden ser una resina epoxi de tipo bisfenol A-diglicidil éter, una resina epoxi de tipo bisfenol F-diglicidil éter, una resina epoxi de tipo tetrabromobisfenol A-glicidil éter, una resina epoxi de tipo novolac, una resina epoxi de tipo bisfenol A hidrogenado, una resina epoxi de tipo glicidil éter de un aducto bisfenol A-óxido de propileno, 4-glicidil oxi benzoato de glicidilo, ftalato de diglicidilo, tetrahidro ftalato de diglicidilo, hexahidro ftalato de diglicidilo, una resina epoxi de tipo éster de diglicidilo, una resina epoxi de tipo m-aminofenol, una resina epoxi de tipo diaminodifenilmetano, una resina epoxi modificada con uretano, N,N-diglicidil anilina, N,N-diglicidil-o-toluidina, isocianurato de triglicidilo, polialquilenglicol diglicidil éter, glicidil éter de un alcohol polihídrico (por ejemplo, glicerol), una resina epoxi de tipo hidantoína y una resina epoxi polimérica insaturada (una resina de petróleo).

Cuando la composición curable contiene el agente de acoplamiento de silano anterior, contiene preferentemente el agente de acoplamiento de silano en una cantidad de más de 0 a 30 partes en masa, en base a 100 partes en masa del polímero (P). Cuando la composición curable de la presente invención contiene la resina epoxi anterior, contiene preferentemente la resina epoxi en una cantidad de como máximo 100 partes en masa en base a 100 partes en masa del polímero (P).

Los ejemplos específicos del disolvente pueden ser un hidrocarburo alifático, hidrocarburo aromático, hidrocarburo halogenado, alcohol, cetona, éster, éter, alcohol de éster, alcohol de cetona, alcohol de éter, éter de cetona, éster de

cetona y éter de éster. Cuando se usa un alcohol, se mejora la estabilidad de la conservación de la composición curable. El alcohol es preferentemente un alcohol de alquilo C₁₋₁₀, más preferentemente, metanol, etanol, isopropanol, alcohol isopentílico o alcohol hexílico, de forma particularmente preferente metanol o etanol.

5 Cuando la composición curable obtenida mediante la presente invención contiene un disolvente, contiene el disolvente preferentemente en una cantidad de como máximo 500 partes en masa en base a 100 partes en masa del polímero (P).

10 Los ejemplos específicos del agente deshidratante en la presente invención pueden ser un ortoformiato de trialquilo tal como ortoformiato de trimetilo, un ortoformiato de trietilo, ortoformiato de tripropilo u ortoformiato de tributilo; y un ortoacetato de trialquilo tal como ortoacetato de trimetilo, ortoacetato de trietilo, ortoacetato de tripropilo u ortoacetato de tributilo.

15 Cuando la composición curable contiene disolvente, contiene el agente deshidratante preferentemente en una cantidad de 0,001 a 30 partes en masa en base a 100 partes en masa del polímero (P).

Los ejemplos específicos del agente tixotrópico en la presente invención pueden ser un aceite de ricino hidrogenado y una amida de un ácido graso.

20 Los ejemplos específicos del agente antienviejecimiento en la presente invención pueden ser un antioxidante para una resina de poliuretano, un absorbente de luz ultravioleta y un estabilizador de luz. Los ejemplos específicos del agente antienviejecimiento pueden ser un agente antienviejecimiento de tipo amina impedida, de tipo benzotriazol, de tipo benzofenona, de tipo benzoato, de tipo cianoacrilato, de tipo acrilato, de tipo fenol impedido, de tipo fósforo y de tipo azufre.

25 Los ejemplos específicos del pigmento en la presente invención pueden ser un pigmento inorgánico tal como óxido férrico, óxido de cromo u óxido de titanio; y un pigmento orgánico tal como azul de ftalocianina o verde de ftalocianina.

30 No se limita particularmente el método para la producción de la composición curable. Por ejemplo, cuando contiene 100 partes en masa del polímero (P) y el catalizador de curado, carga, agente promotor de la adhesión, disolvente, agente tixotrópico, agente antienviejecimiento y pigmento anteriores (a los que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como otros componentes), no se limita particularmente el orden de la mezcla de los otros componentes, pero es preferente que el catalizador de curado se mezcle después de mezclar la composición curable de la presente invención con los otros componentes distintos del catalizador de curado.

35 Además, no se limita particularmente el método para el curado de la composición curable, y es preferente el uso de un método para el curado de una composición de tipo envase único en el que se mezclan la composición curable de la presente invención y los otros componentes deseados, y la mezcla se cierra herméticamente y se conserva, y la composición curable se cura por humedecimiento al aire en el momento del uso, o un método para el curado de una composición de tipo envase doble en el que la composición curable de la presente invención y los otros componentes deseados se mezclan en el momento del uso, y la mezcla se cura adecuadamente.

40 La composición curable tiene una propiedad de curado y una estabilidad almacenamiento elevadas, y es capaz de formar un producto curado que tiene propiedades mecánicas adecuadas. La composición curable de la presente invención es útil como sellador para la construcción, material impermeable al agua, agente de adhesión o recubrimiento como composición curable para la cobertura y sellado, y particularmente útil como adhesivo.

45 Un modo de uso preferente de una adhesión hecha de la composición curable de la presente invención es un adhesivo curable de tipo envase único en el que se mezclan la composición curable de la presente invención y los otros componentes deseados, y la mezcla se cierra herméticamente y se conserva, y el adhesivo se cura por humedecimiento al aire en el momento del uso, o un adhesivo de curado de tipo envase doble en el que se mezclan la composición curable de la presente invención y los otros componentes deseados y se curan en el momento del uso.

55 Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá en detalle de forma adicional por referencia a Ejemplos, pero se debería entender que la presente invención no queda restringida en ningún caso a los mismos.

60 Se hace referencia a la proporción de la cantidad total de grupos isocianato del compuesto (U) con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo del polímero (pP) como NCO/OH. La cantidad total de grupos hidroxilo del polímero (pP) se calcula mediante los valores del grupo hidroxilo (mgKOH/g) medidos de acuerdo con JIS K1557 6.4.

65 El peso molecular y la distribución del peso molecular se midieron mediante un método de cromatografía de permeación en gel (estándar: poliestireno).

EJEMPLO 1

En un reactor resistente a la presión de acero inoxidable de 10000 ml equipado con un agitador se introdujeron, como iniciador, 500 g de diol de polioxipropileno ($M_n = 1000$) y como catalizador, 500 mg de un complejo de cianuro metálico doble de hexacianocobaltato de cinc que tiene alcohol terc-butílico como ligando. Después de lavar el reactor abundantemente con nitrógeno, la temperatura se aumentó a 140 °C, y se suministraron 50 g de óxido de propileno en el reactor para llevar a cabo la reacción. Después de disminuir la presión en el interior del reactor, se suministraron 4500 g de óxido de propileno en el reactor a una tasa de aproximadamente 80 g/h. El óxido de propileno se suministró durante un periodo de 6 horas y 20 minutos, seguido de agitación continua durante un período adicional de 1 hora. Durante este tiempo, la temperatura en el interior del reactor se mantuvo a 140 °C, y la velocidad de agitación se mantuvo a 300 rpm para permitir que la reacción transcurriera. El poliol de poliéter (poliol A) obtenido mediante tal reacción tenía un peso molecular promedio en número (M_n) de 10000 y una distribución del peso molecular M_w/M_n de 1,091. La cantidad restante del complejo de cianuro metálico doble se midió mediante un método de absorción atómica. La cantidad restante del complejo de cianuro metálico doble consistió en 15,6 ppm de cinc y 6,7 ppm de cobalto.

Se introdujeron 2000 g de poliol de poliéter (poliol A) que contenía el complejo de cianuro metálico doble restante anterior en un reactor resistente a la presión de 3000 ml, y el reactor se calentó a 110 °C para llevar a cabo una deshidratación al vacío. A continuación, el reactor se lavó abundantemente con nitrógeno y se enfrió a 50 °C. Se añadieron al reactor 86,5 g de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano (pureza: 95%) de modo que la relación NCO/OH (relación molar) fuera de 0,97, seguido de calentamiento a 80 °C en presencia de un catalizador del complejo de cianuro metálico doble restante y manteniendo durante 8 horas para llevar a cabo la reacción de uretanización. Con respecto al polímero obtenido, la desaparición del pico de isocianato se confirmó por FT-IR, seguido de enfriamiento a temperatura normal para obtener de esta manera un polímero (polímero A) que tiene un peso molecular promedio en número de 11000 y una distribución del peso molecular $M_w/M_n = 1,095$ y tiene un grupo trimetoxisililo en posición terminal.

EJEMPLO 2

Se obtuvo un poliol de poliéter (poliol B) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad del complejo de cianuro metálico doble de hexacianocobaltato de cinc que tiene alcohol terc-butílico como ligando se cambió a 350 mg. Tal poliol de poliéter (poliol B) tuvo un peso molecular promedio en número (M_n) de 10000 y una distribución del peso molecular M_w/M_n de 1,091. La cantidad restante del complejo de cianuro metálico doble consistió en 11,3 ppm de cinc y 4,8 ppm de cobalto.

Se introdujeron 2000 g de poliol de poliéter (poliol B) que contenía el complejo de cianuro metálico doble restante anterior en un reactor resistente a la presión de 3000 ml, y el reactor se calentó a 110 °C para llevar a cabo una deshidratación al vacío. A continuación, el reactor se lavó abundantemente con nitrógeno y se enfrió a 50 °C. Se añadieron al reactor 86,4 g de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano (pureza: 95%) de modo que la relación NCO/OH (relación molar) fuera de 0,97, seguido de calentamiento a 80 °C en presencia de un catalizador del complejo de cianuro metálico doble restante y manteniendo durante 8 horas para llevar a cabo la reacción de uretanización. Con respecto al polímero obtenido, la desaparición del pico de isocianato se confirmó por FT-IR, seguido de enfriamiento a temperatura normal para obtener de esta manera un polímero (polímero A) que tiene un peso molecular promedio en número de 11000 y una distribución del peso molecular $M_w/M_n = 1,094$ y tiene un grupo trimetoxisililo en posición terminal.

EJEMPLO 3

Se obtuvo un poliol de poliéter (poliol C1) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad del complejo de cianuro metálico doble de hexacianocobaltato de cinc que tiene alcohol terc-butílico como ligando se cambió a 200 mg. Tal poliol de poliéter (poliol C1) tuvo un peso molecular promedio en número (M_n) de 10000 y una distribución del peso molecular M_w/M_n de 1,091. La cantidad restante del complejo de cianuro metálico doble consistió en 7,9 ppm de cinc y 3,4 ppm de cobalto.

Se obtuvo un poliol de poliéter (poliol C2) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad del complejo de cianuro metálico doble de hexacianocobaltato de cinc que tiene glicol como ligando se cambió a 1000 mg. Tal poliol de poliéter (poliol C2) tuvo un peso molecular promedio en número (M_n) de 10000 y una distribución del peso molecular M_w/M_n de 1,150. La cantidad restante del complejo de cianuro metálico doble consistió en 28,7 ppm de cinc y 12,3 ppm de cobalto.

Se mezclaron el poliol C1 y el poliol C2 en una proporción en masa de 40:60, para obtener un poliol C.

Se introdujeron 2000 g de poliol de poliéter (poliol C) que contenía el complejo de cianuro metálico doble restante anterior en un reactor resistente a la presión de 3000 ml, y el reactor se calentó a 110 °C para llevar a cabo una deshidratación al vacío. A continuación, el reactor se lavó abundantemente con nitrógeno y se enfrió a 50 °C. Se añadieron al reactor 86,7 g de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano (pureza: 95%) de modo que la relación NCO/OH

(relación molar) fuera de 0,97, seguido de calentamiento a 80 °C en presencia de un catalizador del complejo de cianuro metálico doble restante y manteniendo durante 8 horas para llevar a cabo la reacción de uretanización. Con respecto al polímero obtenido, la desaparición del pico de isocianato se confirmó por FT-IR, seguido de enfriamiento a temperatura normal para obtener de esta manera un polímero (polímero C) que tiene un peso molecular promedio en número de 11000 y una distribución del peso molecular Mw/Mn = 1,180 y tiene un grupo trimetoxisililo en posición terminal.

EJEMPLO 4

Se introdujeron 2000 g de polioli de poliéter (polioli C2) que contenía complejo de cianuro metálico doble restante en un reactor resistente a la presión de 3000 ml, y el reactor se calentó a 110 °C para llevar a cabo una deshidratación al vacío. A continuación, el reactor se lavó abundantemente con nitrógeno y se enfrió a 50 °C. Se añadieron al reactor 86,7 g de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano (pureza: 95%) de modo que la relación NCO/OH (relación molar) fuera de 0,97, seguido de calentamiento a 80 °C en presencia de un catalizador del complejo de cianuro metálico doble restante y manteniendo durante 8 horas para llevar a cabo la reacción de uretanización. Con respecto al polímero obtenido, la desaparición del pico de isocianato se confirmó por FT-IR, seguido de enfriamiento a temperatura normal para obtener de esta manera un polímero (polímero D) que tiene un peso molecular promedio en número de 11000 y una distribución del peso molecular Mw/Mn = 1,184 y tiene un grupo trimetoxisililo en posición terminal.

EJEMPLO 5

Se obtuvo un polioli de poliéter (polioli D) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que se usaron, como iniciador, 300 g de diol de polioxipropileno (Mn = 1,000) y como catalizador, 970 mg del complejo de cianuro metálico doble de hexacianocobaltato de cinc que tiene glime como ligando. Tal polioli de poliéter (polioli D) tuvo un peso molecular promedio en número (Mn) de 15500 y una distribución del peso molecular Mw/Mn de 1,190. La cantidad restante del complejo de cianuro metálico doble consistió en 21,5 ppm de cinc, y 9,2 ppm de cobalto.

Se introdujeron 2000 g de polioli de poliéter (polioli D) que contenía el complejo de cianuro metálico doble restante anterior en un reactor resistente a la presión de 3000 ml, y el reactor se calentó a 110 °C para llevar a cabo una deshidratación al vacío. A continuación, el reactor se lavó abundantemente con nitrógeno y se enfrió a 50 °C. Se añadieron al reactor 55,1 g de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano (pureza: 95%) de modo que la relación NCO/OH (relación molar) fuera de 0,97, seguido de calentamiento a 80 °C en presencia de un catalizador del complejo de cianuro metálico doble restante y manteniendo durante 8 horas para llevar a cabo la reacción de uretanización. Con respecto al polímero obtenido, la desaparición del pico de isocianato se confirmó por FT-IR, seguido de enfriamiento a temperatura normal para obtener de esta manera un polímero (polímero E) que tiene un peso molecular promedio en número de 17000 y una distribución del peso molecular Mw/Mn = 1,244 y tiene un grupo trimetoxisililo en posición terminal.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se introdujeron 2000 g del polioli C1 obtenido en el Ejemplo 3 en un reactor resistente a la presión de 3000 ml, y el reactor se calentó a 110 °C para llevar a cabo una deshidratación al vacío. A continuación, después de lavar el reactor abundantemente con nitrógeno, se enfrió a 50 °C, y a esto se añadieron 50 ppm de dilaurato de dibutilestano (DBTDL). Se añadieron al reactor 55,1 g de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano (pureza: 95%) de modo que la relación NCO/OH (relación molar) fuera de 0,97, seguido de calentamiento a 80 °C en presencia de un catalizador del complejo de cianuro metálico doble restante y manteniendo durante 8 horas para llevar a cabo la reacción de uretanización. Con respecto al polímero obtenido, la desaparición del pico de isocianato se confirmó por FT-IR, seguido de enfriamiento a temperatura normal para obtener de esta manera un polímero (polímero F) que tiene un peso molecular promedio en número de 11000 y una distribución del peso molecular Mw/Mn = 1,136 y tiene un grupo trimetoxisililo en posición terminal.

Evaluación de las propiedades físicas de la composición curable

I. Ejemplo de la Medición del Aumento de la Viscosidad de la Composición Curable

Se llevó a cabo la medida del aumento de la viscosidad de cada uno de los polímeros A a F. La medida del aumento de la viscosidad se llevó a cabo usando un viscosímetro de tipo B (rotor usado: N° 6, temperatura de medida: 25 °C y número de revoluciones: 10,5 rpm). El aumento de la viscosidad se calculó mediante la medida de la viscosidad del polímero inmediatamente después de la preparación como viscosidad del estadio inicial (mPa-s) y la medida de la viscosidad del polímero después de almacenamiento a 50 °C durante 1 semana, 2 semanas, 3 semanas y 4 semanas, respectivamente, como viscosidad del estadio final.

El aumento de la viscosidad se muestra como un valor en % que corresponde a (viscosidad del estadio final - viscosidad del estadio inicial)/viscosidad del estadio inicial. Los resultados muestran en la Tabla 1.

ES 2 397 539 T3

Tabla 1

	Ej. 1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej. Comp. 1	
Material de partida de polioliol para la reacción de uretanización							
Polioliol A	100						
Polioliol B		100					
Polioliol C1			40			100	
Polioliol C2			60	100			
Polioliol D					100		
Cantidad restante de catalizador de complejo de cianuro metálico doble en el polioliol							
Cantidad restante de cinc (ppm)	15,6	11,3	20,4	28,7	21,5	7,9	
Cantidad restante de cobalto (ppm)	6,7	4,8	8,7	12,3	9,2	3,4	
Cantidad restante de metal (ppm)	22,3	16,1	29,1	41,0	30,7	11,3	
Cantidad de catalizador convencional de formación de uretano							
DBTDL (ppm)						50	
Proporción molar de γ -isocianato de propiltrimetoxisilano con respecto al grupo OH del polioliol	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	
Polímero uretanizado (P)	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	
Viscosidad (mPa-s)	Inicial	7520	7440	7430	7530	19010	7460
	Después de 1 semana (50 °C)	7540	7540	7550	7560	19150	7980
	Después de 2 semanas (50 °C)	7650	7620	7620	7680	19240	8430
	Después de 3 semanas (50 °C)	7760	7740	7760	7870	19500	8790

Polímero uretanizado (P)		Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F
Viscosidad (mPa-s)	Después de 4 semanas (50 °C)	7860	7840	7820	7940	19970	9340
Aumento de viscosidad	Después de 1 semana (50 °C)	0%	1%	2%	0%	1%	7%
	Después de 2 semanas (50 °C)	2%	2%	3%	2%	1%	12%
	Después de 3 semanas (50 °C)	3%	4%	4%	5%	3%	18%
	Después de 4 semanas (50 °C)	5%	5%	5%	5%	5%	25%

II. Ejemplo de ensayo de tracción de la composición curable

- 5 A 100 partes en masa de cada uno de los polímeros A a F, se añadieron 75 partes en masa de carbonato de calcio con tratamiento de superficie (HAKUEN-KA CCR, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.) como carga, 75 partes en masa de carbonato de calcio pesado (WHITON SB, fabricado por SHIRAISHI CALCIUM KAISHA, LTD.) como carga, 40 partes en masa de ftalato de bis-2-etilhexilo (DOP) como plastificante y 3 partes en masa de aceite de ricino hidrogenado (DISPARLON 6500, fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.) como agente tixotrópico, seguido de agitación y mezcla mediante un agitador planetario (fabricado por Kurabo Industries Ltd.). A continuación, la temperatura se disminuyó a 25 °C, y se añadieron a la mezcla 1 parte en masa de vinil trimetoxisilano (KBM-1003, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y 1 parte en masa de 3-glicidil oxipropil trimetoxisilano (KBM-403, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), seguido de agitación y mezcla. Además, se añadió a esto 1 parte en masa de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) como catalizador de curado, seguido de agitación y mezcla para obtener cada una de las composiciones curables (1) a (6).

El ensayo de tracción se llevó a cabo con respecto a cada una de las composiciones curables (1) a (6). El ensayo de tracción se llevó a cabo de acuerdo con JIS K6251. De forma específica, la composición curable se usó para formar una lámina que tenía un espesor de 2 mm, y se curó y se envejeció a 23 °C con una humedad de un 50% durante 7 días, y a continuación se envejeció a 50 °C con una humedad de un 65% durante 7 días. Además, se dejó en reposo a 23 °C con una humedad de un 50% durante al menos 24 horas, y a continuación se troqueló en una forma de *dumbbell* N° 3. Después de medir el espesor, mediante el uso de un evaluador de tracción, se midieron el esfuerzo de tracción al 50% (N/mm²), (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como M50), el esfuerzo de tracción (N/mm²) (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como Tmax) y la elongación (%) en el esfuerzo máximo (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como E). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ej. 1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej. Comp. 1
Composición de la mezcla (partes en masa)	Polímero A	100					
	Polímero B		100				
	Polímero C			100			
	Polímero D				100		
	Polímero E					100	
	Polímero F						100

		Ej. 1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej. Comp. 1
Composición de la mezcla (partes en masa)	HAKUENKA CCR	75	75	75	75	75	75
	WHITON SB	75	75	75	75	75	75
	DOP	40	40	40	40	40	40
	DISPARLON 6500	3	3	3	3	3	3
	KBM1003	3	3	3	3	3	3
	KBM403	1	1	1	1	1	1
	DBTDL	1	1	1	1	1	1
Tipos de composición curable		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ensayo de tracción	Elongación (%)	116	116	117	118	477	114
	M50 (N/mm ²)	0,82	0,82	0,84	0,81	0,3	0,83
	Tmax (N/mm ²)	1,28	1,27	1,30	1,27	1,14	1,22

De acuerdo con los resultados anteriores, la composición curable que contiene el polímero (P) tiene un bajo aumento de viscosidad y una excelente estabilidad de almacenamiento, por lo que es evidente que un producto curado obtenido por curado de la composición curable tiene una resistencia excelente.

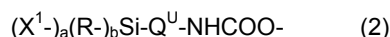
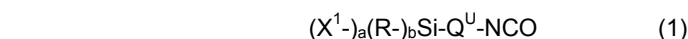
Aplicabilidad industrial

La composición curable que se obtiene mediante la presente invención es una composición curable que tiene una propiedad de curado rápido y una estabilidad de almacenamiento excelente, que es capaz de formar un producto curado con una resistencia mecánica excelente. La composición curable es útil como adhesivo para su uso en un campo tal como material de sellado (sellador de material de sellado elástico para la construcción, material de sellado para vidrio multilaminado, etc.), agente de sellado (agente de sellado para la prevención del óxido y la prevención de agua en la parte terminal de un vidrio, agente de sellado de la parte posterior de una célula solar, etc.) o material de aislamiento eléctrico (agente de recubrimiento aislante para alambre eléctrico y cable). Además, la composición curable también es útil como pegamento, material de recubrimiento, material de formación de película, material de junta y material de moldeado.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) que tiene un enlace uretano y un grupo alcoxisililo, que comprende someter un polímero (pP) que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo hidroxilo y un compuesto (U) que tiene un grupo alcoxisililo y un grupo isocianato, a una reacción de uretanización en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico; en el que la proporción del número total de grupos isocianato del compuesto (U) con respecto al número total de grupos hidroxilo del polímero (pP) (grupos isocianato/grupos hidroxilo) es de 0,8 a 1,05.

10 2. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el compuesto (U) es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1), y el polímero de oxialquileno (P) es un polímero que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula (2):



20 en las que cada X^1 es independientemente un grupo alcoxi C_{1-6} , R es un grupo alquilo C_{1-6} , a es 2 o 3, b es 0 o 1, a+b es 3, y Q^U es un grupo orgánico C_{1-20} divalente.

25 3. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es un complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la polimerización de apertura de anillo de un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo con un óxido de alquileno.

30 4. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 o 2, en el que el polímero (pP) es un polímero (pP1) obtenido al someter un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo a polimerización de apertura de anillo con un óxido de alquileno, y el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 es el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado para la producción del polímero (pP1).

35 5. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que el ligando orgánico del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en etilenglicol dimetil éter (glime), dietilenglicol dimetil éter (diglime), trietilenglicol dimetil éter, alcohol terc-butílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol terc-pentílico, alcohol iso-pentílico y etilenglicol mono-terc-butil éter.

40 6. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que el ligando orgánico del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es etilenglicol dimetil éter (glime) o alcohol terc-butílico.

45 7. El método para la producción de un polímero de oxialquileno (P) de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que el ligando orgánico del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es etilenglicol dimetil éter (glime).