

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 861**

51 Int. Cl.:

C08L 71/02 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2007 E 07792552 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2053092**

54 Título: **Composición polimérica**

30 Prioridad:

16.08.2006 JP 2006221809

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

11.03.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 397 861 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

Composición polimérica

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición polimérica que contiene un polímero de oxialquileno que tiene un enlace uretano y un grupo alcoxisililo.

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).

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, agente de recubrimiento o material de sellado (véase el Documento de Patente 2).

Como composición curable, 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).

En tal composición curable, se mezcla un catalizador de curado para el curado, pero se desea que el polímero específico anterior, antes de la mezcla con el catalizador de curado, evite un aumento de su viscosidad tanto como sea posible durante el almacenamiento.

El polímero específico que tiene un grupo trialcoxisililo unido al extremo terminal de la cadena de polioxialquileno se ha obtenido convencionalmente mediante una reacción de uretanización entre un poliol de polioxialquileno y un compuesto de trialcoxisilano que contiene un grupo isocianato mediante un catalizador metálico tal como un compuesto de estaño orgánico.

Sin embargo, cuando el polímero específico obtenido se almacena sin retirar completamente el catalizador metálico tal como el compuesto de estaño orgánico, el catalizador también funciona como catalizador de curado para el polímero específico, por lo que la estabilidad de almacenamiento de tal polímero específico es mala, y la viscosidad aumenta.

Además, incluso cuando tal catalizador se retira completamente del polímero específico obtenido, debido a impurezas tales como catalizador u óxido usados para la síntesis del polímero de alquileno, existe el problema de que cuanto mayor es el tiempo de almacenamiento, mayor es la viscosidad del polímero específico.

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

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

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

50

Divulgación de la invención**Objetivos a cumplir por la invención**

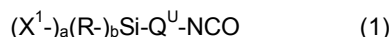
La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición polimérica, mediante la cual es posible evitar el aumento de viscosidad de una composición polimérica que contiene un polímero específico que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo alcoxisililo unido al extremo terminal de la cadena de polioxialquileno a través de un enlace uretano, durante el tiempo de almacenamiento de la composición polimérica.

60 Medios para cumplir los objetivos

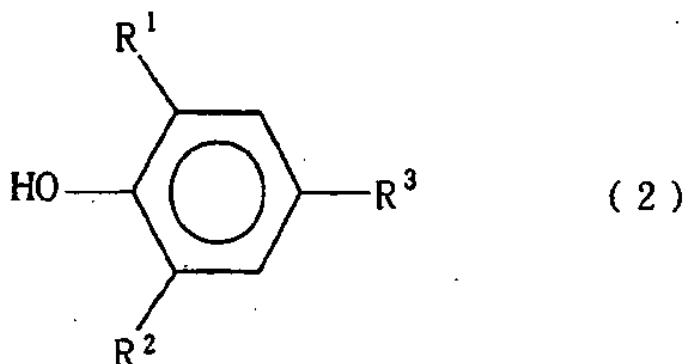
Los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos y, como resultado, han descubierto una composición polimérica, mediante la cual es posible evitar el aumento de viscosidad de la composición polimérica durante el tiempo de almacenamiento mediante la mezcla con una cantidad específica de un compuesto específico que contiene un grupo hidroxilo fenólico. La presente invención se ha llevado a cabo en base a este descubrimiento.

65

Es decir, la presente invención proporciona una composición polimérica que comprende de 0,05 a 10 partes en masa de un compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo representado por la siguiente fórmula (2), por 100 partes en masa de polímero de oxialquileno que contiene un grupo alcoxisililo (P) que tiene un enlace uretano, que se obtiene mediante una reacción de uretanización entre 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 representado mediante la siguiente fórmula (1):



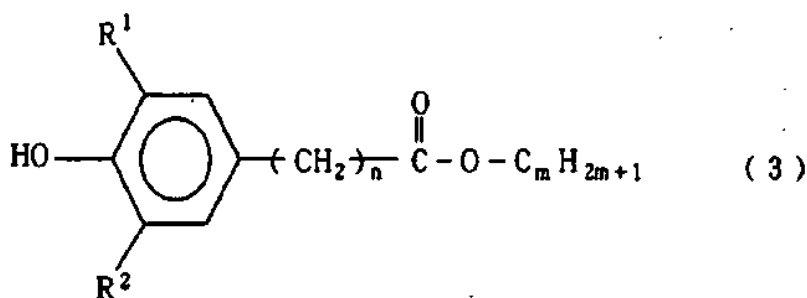
- 10 (en la que cada X^1 es independientemente un grupo alcoxi C_{1-6} , R es un grupo alquilo C_{1-6} , a es 2 o 3, b es 0 o 1, a+b es 3, y Q^U es un grupo orgánico C_{1-20} divalente)



- 15 (en la que cada uno de R^1 y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , al menos uno de ellos es un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , y R^3 es un grupo hidrocarburo C_{2-35}).

Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que R^1 y R^2 del compuesto (O) anterior de fórmula (2) son grupos terc-butilo.

- 20 Además la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que el compuesto (O) anterior es un compuesto representado por la siguiente fórmula (3):



- 25 (en la que cada uno de R^1 y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , al menos uno de ellos es un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , y n y m son números enteros que satisfacen $1 \leq n+m \leq 30$).

- 30 Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que el peso molecular promedio en número por grupo terminal del polímero (P) anterior es de al menos 5000.

Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que el peso molecular promedio en número por grupo terminal del polímero (P) anterior es de al menos 7500.

- 35 Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que el polímero (pP) anterior se obtiene mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno con un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico.

- 40 Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico se usa en la reacción de uretanización del polímero (pP) anterior con el compuesto (U).

Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que el polímero (pP) anterior es un polímero que contiene una unidad polimerizada de un oxialquileno formado mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de propileno.

- 5 Además, la presente invención proporciona una composición polimérica, en la que X^1 en la fórmula (1) para el polímero (pP) anterior es un grupo metoxi.

Además, la presente invención proporciona una composición curable que contiene la composición polimérica anterior y un catalizador de curado.

10

Efectos de la invención

La composición polimérica de la presente invención puede evitar el aumento de viscosidad durante el almacenamiento para que este sea bajo y tenga una excelente curabilidad, y el cuerpo curado obtenido mediante el curado de la composición polimérica tenga unas propiedades físicas excelentes. La composición polimérica de la presente invención es útil como adhesivo, material de sellado, etc. para su uso en diversas aplicaciones.

15

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 20 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.

El polímero (pP) usado en la composición polimérica de la presente invención es un polímero que tiene una cadena de polioxialquileno y un grupo hidroxilo.

25

La cadena de polioxialquileno del polímero (pP) está hecha preferentemente de una unidad polimerizada de un oxialquileno formada mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno C_{2-6} , más preferentemente una unidad polimerizada de un oxialquileno formada mediante 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 mediante 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 los al menos 2 tipos de unidades polimerizadas de oxialquileno puede ser en forma de bloque o que en forma aleatoria.

30

- 35 El grupo hidroxilo es el que se localiza preferentemente en posición terminal de la cadena de polioxialquileno. El valor de Mn por grupo hidroxilo del polímero (pP) es preferentemente de 1000 a 18000, de forma particularmente preferente de 3000 a 15000.

- 40 El polímero (pP) es preferentemente un polímero (pP1) obtenido mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno 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 (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como DMC).

- 45 El complejo de cianuro metálico doble del complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico es preferentemente el que tiene un esqueleto de un complejo de cianuro metálico doble hecho de una combinación de cinc y cobalto o de una combinación de cinc y hierro, de forma particularmente preferente el que tiene un esqueleto de hexacianocobaltato de cinc o el que tiene un esqueleto de hexacianoferrato de cinc.

- 50 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. 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.

- 55 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.

- 60 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 polioxiopropileno, diol de polioxiopropileno, triol de polioxiopropileno, monool de polioxi-etileno, diol de polioxi-etileno o triol de polioxi-etileno. El valor de Mn por grupo hidroxilo del alcohol en forma polimérica es preferentemente de 300 a 2000.

65

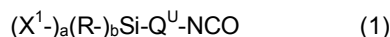
El compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo se puede usar solo o en una combinación de dos o más de

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.

- 5 La temperatura de polimerización a la que 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 de polímero (pP) o de dos o más tipos de polímero (pP).

- 10 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):



- 15 en la 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.

- En la fórmula (1), X^1 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 X^1 pueden ser grupos iguales o grupos diferentes, y son preferentemente grupos iguales. a es preferentemente 3.
- 20

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

- 25 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.

- 30 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. Es preferente 3-isocianato de propil trimetoxisilano o 1-isocianato de metil dimetoximetilsilano, y es particularmente preferente 3-isocianato de propil trimetoxisilano.
- 35

- En la presente invención, es preferente el uso de un catalizador para la reacción de uretanización entre el polímero (pP) y el compuesto (U). El catalizador puede ser, por ejemplo, un compuesto de estaño orgánico (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño o dilaurato de dioctilestaño), un catalizador metálico tal como un compuesto de bismuto o un catalizador básico tal como una amina orgánica. Además, como catalizador, se puede mencionar el catalizador de DMC. Entre tales catalizadores, es preferente el catalizador de DMC. En el caso de que el polímero (pP) se produzca mediante el uso del catalizador de DMC, si el catalizador de DMC está aún presente en el mismo posteriormente, la reacción de uretanización se puede llevar a cabo sin la adición de otro catalizador. En tal caso, dado que no se añade catalizador de estaño, o similar, la estabilidad de almacenamiento del producto final es buena, y el efecto es que se evita el aumento de viscosidad de la composición polimérica durante el almacenamiento de modo que este sea bajo, lo cual es deseable.
- 40
- 45

- En la reacción de uretanización, el complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa como catalizador, está preferentemente en un estado activado de modo que el polímero (pP) y el compuesto (U) puedan experimentar la reacción de uretanización.
- 50

- 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.
- 55
- 60

- En el caso en el que el polímero (pP1) y el compuesto (U) se someten a una reacción de uretanización sin la purificación o la retirada del catalizador de DMC usado para la producción del polímero (pP), que está contenido en 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 DMC, el efecto es que la reacción de uretanización transcurre de forma eficaz. Los polímeros (pP1) que contienen el catalizador de DMC usado para la
- 65

producción de los polímeros (pP1) se pueden usar solos o en una combinación en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

5 Cuando los polímeros (pP1) que contienen el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa para la producción de los polímeros (pP1), se usa en una combinación en forma de una mezcla de dos o más de los mismos, es posible ajustar la cantidad del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que contiene.

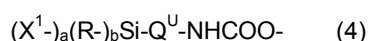
10 La cantidad de catalizador que se usa durante la reacción de uretanización del polímero (pP) con el compuesto (U) es preferentemente de 5 a 500 ppm, más preferentemente de 10 a 200 ppm, de forma particularmente preferente de 20 a 100 ppm, en base al polímero (pP). Cuando se añade en una cantidad superior a 500 ppm, disminuirá la estabilidad de almacenamiento a largo plazo del propio polímero, y cuando se añade en una cantidad inferior a 5 ppm, la reacción de uretanización apenas se produce.

15 Cuando el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico se usa como catalizador durante la reacción de uretanización, la cantidad del catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico que se usa es preferentemente una cantidad con la que la reacción de uretanización tiene lugar, y es preferentemente de 5 a 500 ppm, más preferentemente de 5 a 200 ppm, aún más preferentemente de 8 a 100 ppm, de forma particularmente preferente de 10 a 80 ppm, que se calcula como cantidad de metal, en base a la masa del polímero (pP).

20 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 preferentemente de 0,80 a 1,05, de forma particularmente preferente 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 polimérica 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 el número de reacciones de intercambio de alcohol con grupos alcoxililo es pequeño. 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 a 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.

35 La temperatura para la reacción 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 gas nitrógeno).

40 De acuerdo con el proceso anterior, es posible producir un polímero de oxialquileno que contiene un grupo alcoxililo (P) que tiene un enlace uretano. Tal polímero (P) tiene propiedad de curado y tiene la siguiente fórmula (4) y una cadena de polioxialquileno:



45 (en la 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).

El polímero (P) obtenido mediante la reacción de uretanización se puede formar en la composición polimérica de la presente invención con o sin la separación ni la retirada de un catalizador de formación de uretano.

50 En la presente invención, el polímero de oxialquileno que contiene un grupo alcoxililo (P) que tiene un enlace uretano tiene preferentemente un valor elevado de Mn por grupo alcoxililo del polímero de modo que se pueda evitar el aumento de viscosidad durante el almacenamiento para que este sea bajo. El valor de Mn por grupo alcoxililo del polímero es preferentemente de al menos 3000, más preferentemente de al menos 5000, aún más preferentemente de al menos 7500, de forma particularmente preferente de al menos 8500. Además, el valor de Mn por grupo alcoxililo del polímero es preferentemente 20000 como máximo, de forma particularmente preferente 15000 como máximo.

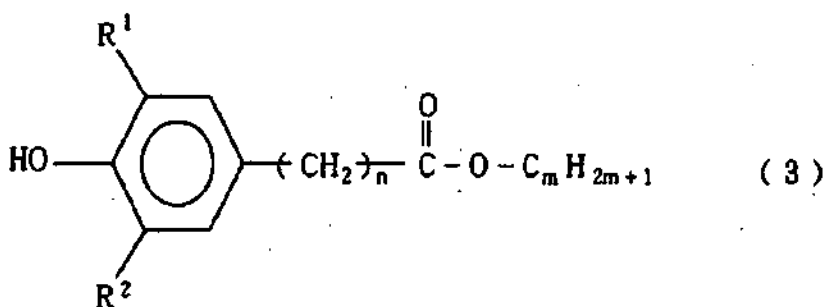
60 La presente invención proporciona una composición polimérica que contiene el polímero (P) obtenido mediante el proceso anterior y el compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo.

65 El compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo es un compuesto que tiene un grupo hidroxilo representado por la fórmula (2), y es un compuesto que tiene un grupo hidroxilo fenólico por molécula. En la fórmula (2), cada uno de R^1 y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , al menos uno de ellos es un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , y preferentemente ambos son grupos hidrocarburo saturado C_{1-6} . El grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} es preferentemente un grupo alquilo C_{1-6} , más preferentemente un grupo alquilo C_{3-5} . Tal grupo alquilo es preferentemente ramificado, de forma particularmente preferente un grupo terc-butilo.

En la fórmula (2), R³ es un grupo hidrocarburo C₂₋₃₅ que puede contener un enlace éster, y puede ser un grupo hidrocarburo C₂₋₃₅ que no contiene ningún enlace éster, pero es preferentemente un grupo hidrocarburo C₂₋₃₅ que tiene un enlace éster. De forma particularmente preferente es un grupo hidrocarburo alifático C₂₋₃₅ que tiene un enlace éster. Con respecto al grupo hidrocarburo alifático que tiene un enlace éster, el enlace éster está presente preferentemente en la parte media del grupo hidrocarburo alifático, de forma particularmente preferente está presente en la parte media del grupo hidrocarburo alifático de modo que el enlace éster está unido al grupo fenilo a través de un grupo alquileo C₁₋₅. Como enlace éster, se puede mencionar un grupo de enlace representado por -C(=O)O-

El número de átomos de carbono del grupo hidrocarburo alifático es de 2 a 35, preferentemente de 3 a 32, de forma particularmente preferente de 4 a 30.

El compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (3):



(en la que cada uno de R¹ y R² es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo saturado C₁₋₆, al menos uno de ellos es un grupo hidrocarburo saturado C₁₋₆, y n y m son números enteros que satisfacen 1 ≤ n+m ≤ 30).

Cada uno de R¹ y R² en la fórmula (3) es igual a los de la fórmula (2), y el preferente es también igual, n es preferentemente un número entero de 1 a 3, de forma particularmente preferente 2, m es preferentemente un número entero de 1 a 26, más preferentemente un número entero de 1 a 20, de forma particularmente preferente un número entero de 4 a 18.

C_mH_{2m+1} puede ser lineal o ramificado.

En la composición polimérica de la presente invención, el contenido del compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo es de 0,05 a 10 partes en masa, preferentemente de 0,1 a 8 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 5 partes en masa, de forma particularmente preferente de 0,1 a 3 partes en masa, por 100 partes en masa del polímero de oxialquileo que contiene un grupo alcóxisililo (P) que tiene un enlace uretano. Si el contenido del compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo es inferior a 0,05 partes en masa, el aumento de viscosidad durante el almacenamiento será elevado, y si excede de 10 partes en masa, no se obtendrá ningún efecto comparable a la cantidad, y el curado se ralentizará.

La composición polimérica de la presente invención se puede producir mediante la mezcla del compuesto anterior que tiene un grupo hidroxilo en el contenido anterior con el polímero (P).

La temperatura de la mezcla del polímero (P) con el compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo no tiene ninguna restricción en particular, pero es preferentemente de 40 a 120 °C, más preferentemente de 50 a 100 °C, de forma particularmente preferente de 50 a 95 °C.

La cantidad de humedad en la composición polimérica se suprime preferentemente para que sea baja, y es preferentemente de 800 ppm como máximo, más preferentemente de 500 ppm como máximo, de forma particularmente preferente de 300 ppm como máximo. El valor del límite inferior de la cantidad de humedad en la composición polimérica es preferentemente de al menos 1 ppm.

Además, el compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo se conserva de modo que la humedad no penetre en el mismo. La composición polimérica de la presente invención puede evitar el aumento de viscosidad del polímero (P).

Después del almacenamiento a 50 °C durante 4 semanas, el aumento de viscosidad del polímero (P) es preferentemente de un 4% como máximo, más preferentemente de un 3% como máximo, de forma particularmente preferente de un 2,5% como máximo. Además, después del almacenamiento a 70 °C durante 4 semanas, el aumento de viscosidad del polímero (P) es preferentemente de un 70% como máximo, más preferentemente de un

65% como máximo, de forma particularmente preferente de un 60% como máximo.

Cuando la composición polimérica de la presente invención se va a curar, se puede hacer que sea una composición curable mediante la incorporación de un catalizador de curado.

5 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 alcóxisililo 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.

15 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 alcóxisilano (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).

20 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.

35 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, etilacetoacetato de titanio, octilen glicolato de titanio o lactato de titanio.

40 Los ejemplos específicos de un compuesto que contiene un metal distinto al estaño pueden ser un quelato de aluminio tal como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetoacetato de aluminio o etilacetoacetato de diisopropoxialuminio; y un quelato de circonio tal como tetraacetilacetato de circonio, bisacetilacetato de circonio, acetilacetato bisetilacetoacetato de circonio o acetato de circonio.

45 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.

55 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 la 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 $(n-C_8H_{17})_2Sn(etac)_2$.

60 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.

65 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 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.

5 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 momento del curado, y además una excelente durabilidad del producto curado.

10 La composición curable puede contener adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en una carga, un plastificante, un agente que confiere adhesión, un disolvente, un agente deshidratante, un agente que confiere tixotropía, un agente de resistencia al envejecimiento y un pigmento.

15 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 de la presente invención puede contener un tipo de carga o
20 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
25 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 la carga preferentemente en una cantidad de como máximo 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).

30 El plastificante en la presente invención 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 pentaeritritol; 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 polioxiopropilenglicol; un plastificante de estireno tal como poli- α -metilestireno o poliestireno; o un plastificante polimérico tal como polibutadieno, un copolímero de
35 butadieno/acrilonitrilo, policloropreno, poliisopureno, polibuteno, polibuteno hidrogenado o un polibutadieno epoxidizado.

40 Los ejemplos específicos del agente que confiere 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.

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

50 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-anilinoiloxipropil trimetoxisilano.

55 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.

60 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
65 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 de disolvente en la presente invención 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.

Cuando la composición curable 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).

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.

Cuando la composición curable contiene el agente deshidratante, 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 que confiere tixotropía en la presente invención pueden ser un aceite de ricino hidrogenado y una amida de un ácido graso.

Los ejemplos específicos del agente de resistencia al envejecimiento 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 de resistencia al envejecimiento pueden ser un agente de resistencia al envejecimiento 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.

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.

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 que confiere adhesión, disolvente, agente que confiere tixotropía, agente de resistencia al envejecimiento 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.

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.

La composición curable tiene una elevada propiedad de curado, 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.

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 para que se curen en el momento de uso.

Ejemplos

A continuación, 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.

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.

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

Para la medida de la cantidad de humedad, se usó un medidor de humedad colorimétrico (modelo CA-06A/Ver 5.0) fabricado por Mitsubishi Kasei Corporation (en la actualidad Dia Instruments Co., Ltd.). Se usó como anolito aquamicon AS (fabricado por API Corporation), y se usó como catolito aquamicon CXU (fabricado por API Corporation). La cantidad de muestra recogida para la medida se ajusta dependiendo del contenido de humedad de la muestra, y se usó una cantidad adecuada en un intervalo de 0,1 g a 10 g. La medida se llevó a cabo 5 veces, y se tomó como valor de la medida el valor medio de tres puntos tras descartar los valores máximo y mínimo.

En la medida de la viscosidad, se midió la viscosidad (25 °C) de la composición polimérica antes del calentamiento mediante un viscosímetro de tipo E y se hizo referencia a la misma como viscosidad inicial, y se mantuvo y almacenó tal composición polimérica en un horno ajustado a una temperatura constante de 50 °C o 70 °C, en un estado en el que llenaba una botella de vidrio cerrada herméticamente por lavado abundante con nitrógeno. Se midió la viscosidad (25 °C) de la composición polimérica después de 1 semana, 2 semanas, 3 semanas y 4 semanas mediante un viscosímetro de tipo E, y se calculó el aumento de viscosidad después de 4 semanas mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Aumento de viscosidad (\%)} = \left\{ \frac{\text{viscosidad después de almacenamiento durante 4 semanas} - \text{viscosidad inicial}}{\text{viscosidad inicial}} \right\} \times 100$$

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 1

PRODUCCIÓN DEL POLÍMERO (P-1)

En un reactor resistente a la presión (capacidad: 5 l), en presencia de 960 mg de hexacianocobaltato de cinc que tiene glicina como ligando, se sometieron 4500 g de óxido de propileno a polimerización de apertura de anillo con 300 g de diol de polioxipropileno (Mn: 1000) para obtener diol de polioxialquileno (Mn: 16,000, número de hidroxilo: 7,4) (polímero (pP-1)). A continuación, se ajustó la temperatura interna a 105 °C, y se llevó a cabo una deshidratación a presión reducida hasta que la cantidad de humedad fue de 50 ppm como máximo. El catalizador de complejo de cianuro metálico doble restante consistió en 21,5 ppm de cinc y 9,2 ppm de cobalto.

A continuación, el interior del reactor se lavó abundantemente con gas nitrógeno y, mientras se mantuvo la temperatura interna 50 °C, se añadieron al mismo 132,3 g de 3-isocianato de propil trimetoxisilano (compuesto (U-1), pureza: 95%) de modo que el valor NCO/OH fuera de 0,97, y la temperatura se aumentó a 80 °C, seguido de reacción con agitación durante 8 horas. El producto de reacción se analizó mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, y se confirmó la finalización de la reacción entre los grupos hidroxilo y los grupos isocianato. Como resultado del análisis del contenido del reactor, se confirmó la formación de enlace uretano, de una cadena de polioxipropileno y de un polímero que tiene un grupo trimetoxisililo (Mn: 16,000, Mw/Mn: 1,3, polímero (P-1)).

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 2

PRODUCCIÓN DEL POLÍMERO (P-2)

En un reactor resistente a la presión (capacidad: 5 l), en presencia de 900 mg de hexacianocobaltato de cinc que tiene glicina como ligando, se sometieron 4,250 g de óxido de propileno a polimerización de apertura de anillo con 250 g de diol de polioxipropileno (Mn: 1000) para obtener diol de polioxialquileno (Mn: 18,000, número de hidroxilo: 6,2) (polímero (pP-2)). A continuación, se ajustó la temperatura interna a 105 °C, y se llevó a cabo una

deshidratación a presión reducida hasta que la cantidad de humedad fue de 50 ppm como máximo. El catalizador de complejo de cianuro metálico doble restante consistió en 20,5 ppm de cinc y 8,8 ppm de cobalto.

5 A continuación, el interior del reactor se lavó abundantemente con gas nitrógeno y, mientras se mantuvo la temperatura interna 50 °C, se añadieron al mismo 104 g del compuesto (U-1) de modo que el valor de NCO/OH fuera de 0,97, y la temperatura se aumentó a 80 °C, seguido de reacción con agitación durante 8 horas. El producto de reacción se analizó mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, y se confirmó la finalización de la reacción entre los grupos hidroxilo y los grupos isocianato. Como resultado del análisis del contenido del reactor, se confirmó la formación de enlace uretano, de una cadena de polioxipropileno y de un polímero que
10 tiene un grupo trimetoxisililo (Mn: 18,000, Mw/Mn: 1,34, polímero (P-2)).

EJEMPLO 1

15 A 100 partes en masa del polímero (P-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 anterior, se añadieron 0,5 partes en masa de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de 6-metilheptilo (fabricado por Ciba Specialty Chemicals K.K., nombre de producto "IRGANOX 1135", que incluye uno en el que un grupo 6-metilheptilo está sustituido con un grupo alquilo C₇ que tiene una cadena lateral o un grupo alquilo C₉ que tiene una cadena lateral) como compuesto (O-1), seguido de agitación a 90 °C durante 1 hora para obtener una composición polimérica que tiene el compuesto (O-1) dispersado y disuelto de forma uniforme en la misma. La cantidad de humedad en tal composición polimérica
20 fue de 80 ppm. Se midieron la viscosidad inicial y cada viscosidad después del almacenamiento de 1 a 4 semanas de tal composición polimérica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO 2

25 Se obtuvo una composición polimérica de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 1, en lugar del compuesto (O-1), se usaron 0,5 partes en masa de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo (fabricado por Ciba Specialty Chemicals K.K., nombre de producto "IRGANOX 1076") como compuesto (O-2). La cantidad de humedad en tal composición polimérica fue de 90 ppm.

30 Se midieron la viscosidad inicial y cada viscosidad después del almacenamiento de 1 a 4 semanas de tal composición polimérica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO 3

35 Se obtuvo una composición polimérica de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en el Ejemplo 2, en lugar del polímero (P-1), se usó un polímero (P-2).

40 Se midieron la viscosidad inicial y cada viscosidad después del almacenamiento de 1 a 4 semanas de tal composición polimérica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

45 Se obtuvo una composición polimérica de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 1, en lugar del compuesto (O-1), se usaron 0,5 partes en masa de pentaeritrol tetraquis{3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato} (fabricado por Ciba Specialty Chemicals K.K., nombre de producto "IRGANOX 1010").

Se midieron la viscosidad inicial y cada viscosidad después del almacenamiento de 1 a 4 semanas de tal composición polimérica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50 EJEMPLO COMPARATIVO 2

55 Se obtuvo una composición polimérica de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 1, en lugar del compuesto (O-1), se usaron 0,5 partes en masa de etilenbis(oxietilen)bis{3-(5-terc-butil-4-hidroximetil)propionato} (fabricado por Ciba Specialty Chemicals K.K., nombre de producto "IRGANOX 245").

Se midieron la viscosidad inicial y cada viscosidad después del almacenamiento de 1 a 4 semanas de tal composición polimérica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

60 EJEMPLO 3

Se obtuvo una composición polimérica de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 1, no se añadió el compuesto (O-1).

65 Se midieron la viscosidad inicial y cada viscosidad después del almacenamiento de 1 a 4 semanas de tal composición polimérica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3
Proporción de la composición (Partes en masa)	Polímero (P-1)	100	100		100	100	100
	Polímero (P-2)			100			
	Compuesto (O-1)	0,5					
	Compuesto (O-2)		0,5	0,5			
	IRGANOX 1010				0,5		
	IRGANOX 245					0,5	
Viscosidad inicial (Pa.s/25 °C)		20,0	20,0	30,0	20,4	19,9	20,0
Viscosidad (Pa.s/25 °C)	después de 1 semana a 50 °C	20,0	20,1	30,0	20,9	20,3	20,0
	después de 2 semanas a 50 °C	20,3	20,1	30,1	21,6	20,5	20,2
	después de 3 semanas a 50 °C	20,1	20,3	30,3	21,8	20,9	20,8
	después de 4 semanas a 50 °C	20,2	20,4	30,5	22,0	21,3	21,1
Aumento de viscosidad a 50 °C después de 4 semanas (%)		1,0	2,0	1,7	7,8	7,0	5,5
Viscosidad (Pa.s/25 °C)	después de 1 semana a 70 °C	20,4	20,6	30,6	22,9	21,2	21,3
	después de 2 semanas a 70 °C	22,5	22,8	33,1	27,5	25,6	25,1
	después de 3 semanas a 70 °C	26,0	27,0	38,4	33,2	30,2	29,9
	después de 4 semanas a 70 °C	31,0	32,6	42,0	43,1	39,8	36,0
Aumento de viscosidad a 70 °C después de 4 semanas (%)		55	63	40	112	100	80

En los Ejemplos 1 a 3, en los que se usa el compuesto (O-1) o el compuesto (O-2), que tiene una estructura representada por la fórmula (2) o la fórmula (3), el aumento de viscosidad a 50 °C después de 4 semanas es de 2,8 a 7,8 veces inferior, y el aumento de viscosidad a 70 °C después de 4 semanas es de 2 a 3 veces inferior, en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 y 2 en los que se usa como agente antioxidante IRGANOX 1010 o IRGANOX 245, que no tiene una estructura representada por la fórmula (2) o la fórmula (3), lo que significa que el aumento de viscosidad es considerablemente menor. Además, también es considerablemente menor cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 3 en el que polímero (P-1) se usa solo. En particular, el Ejemplo 3 usa el polímero (P-2) que tiene un valor de Mn de 18,000, por lo que el aumento de viscosidad a 70 °C después de 4 semanas es extremadamente bajo.

Aplicabilidad industrial

La composición polimérica de la presente invención se puede convertir en una composición curable capaz de formar un producto curado con una dureza excelente. La composición polimérica es útil como adhesivo para su uso en diversos campos como por ejemplo material de sellado (por ejemplo, material de sellado elástico como sellador para la construcción, material de sellado para vidrio doble), agente de sellado (por ejemplo, agente de sellado para la prevención del óxido y la prevención de agua en la parte terminal de un vidrio o agente de sellado de la parte posterior de una célula solar) o material de aislamiento eléctrico (agente de recubrimiento aislante para alambre eléctrico y cable). Además, la composición polimérica de la presente invención también es útil como adhesivo, material de recubrimiento, material de formación de película, material de junta y material de moldeado.

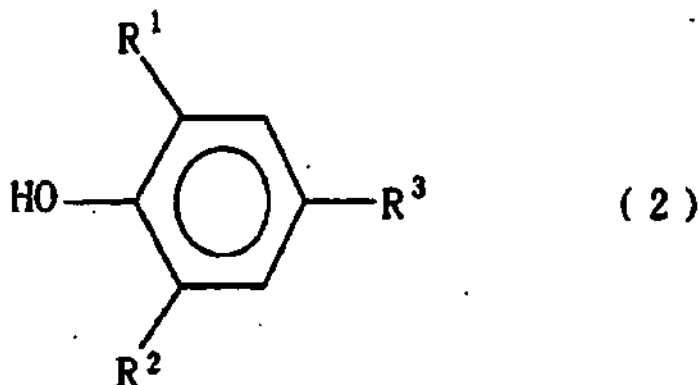
REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende de 0,05 a 10 partes en masa de un compuesto (O) que tiene un grupo hidroxilo representado por la siguiente fórmula (2), por 100 partes en masa de un polímero de oxialquileno que contiene un grupo alcoxisililo (P) que tiene un enlace uretano, que se obtiene mediante una reacción de uretanización entre 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 representado por la siguiente fórmula (1):



10

(en la que cada X^1 es independientemente un grupo alcoxi C_{1-6} , y Q^U es un grupo orgánico C_{1-20} divalente)

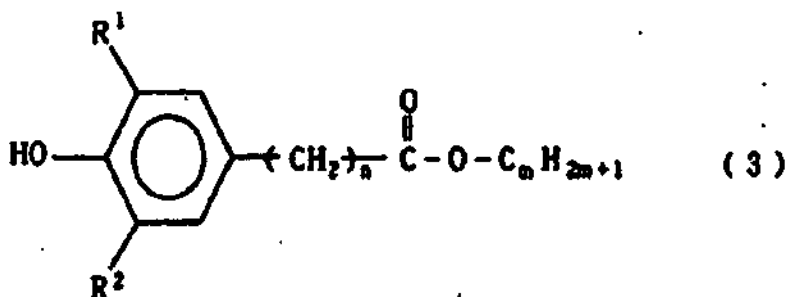


- 15 (en la que cada uno de R^1 y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , al menos uno de ellos es un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , y R^3 es un grupo hidrocarburo C_{2-35}).

2. La composición polimérica de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que R^1 y R^2 del compuesto (O) anterior de fórmula (2) son grupos terc-butilo.

20

3. La composición polimérica de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto (O) anterior es un compuesto representado por la siguiente fórmula (3):



25

- (en la que cada uno de R^1 y R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo saturado C_{1-6} , y n y m son números enteros que satisfacen $1 \leq n+m \leq 30$).

4. La composición polimérica de acuerdo con la Reivindicación 1, 2 o 3, en la que el peso molecular promedio en número por grupo terminal del polímero (P) anterior es de al menos 5000.

30

5. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en la que el peso molecular promedio en número por grupo terminal del polímero (P) anterior es de al menos 7500.

6. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero (pP) anterior se obtiene mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de alquileno con un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo en presencia de un catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico.

35

7. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, en la que se usa un catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico en la reacción de uretanización del polímero (pP) anterior con el compuesto (U).

40

8. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, en la que el polímero (pP) anterior es un polímero que contiene una unidad polimerizada de un oxialquileno formada mediante polimerización de apertura de anillo de un óxido de propileno.
- 5 9. La composición polimérica de acuerdo con la Reivindicación 8, en la que el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico usado en la reacción de uretanización del polímero (pP) anterior con el compuesto (U) se usa en una cantidad de 5 a 500 ppm en base a la masa del polímero (pP).
- 10 10. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 6 a 9, en la que el catalizador de complejo de cianuro metálico doble que tiene un ligando orgánico tiene un esqueleto de un complejo de cianuro metálico doble hecho de una combinación de cinc y cobalto.
- 15 11. La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en la que X^1 en la fórmula (1) para el polímero (pP) anterior es un grupo metoxi.
12. Una composición curable que contiene la composición polimérica que se ha definido en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11 y un catalizador de curado.