

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 206**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/76** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009 E 09734308 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2268650**

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

30 Prioridad:

**25.04.2008 DE 102008020979**

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

**26.03.2013**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BOUDET, HELENE;  
BOLTE, ANDREAS;  
BACHON, THOMAS;  
ZANDER, LARS;  
KUNZE, CHRISTIANE;  
KLEIN, JOHANN y  
DITGES, NICOLE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 399 206 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones reticulables que contienen poliuretanos sililados

5 La presente invención se refiere a composiciones reticulables de silano, basadas en productos de reacción de prepolímeros provistos de grupos funcionales isocianato y compuestos silano provistos de grupos funcionales hidroxilo, a su preparación y a la utilización de las mismas en adhesivos, juntas de estanqueidad y materiales de recubrimiento.

10 Ya son conocidos los sistemas de polímeros, que disponen de grupos alcoxisililo reactivos. En presencia de la humedad del aire, estos polímeros terminados en grupos funcionales alcoxisilano son capaces de condensarse entre sí incluso a temperatura ambiente, desprendiendo grupos alcoxi. En función de su contenido de grupos alcoxisililo y de su estructura molecular se formarán principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), estructuras tridimensionales de redes relativamente anchas (elastómeros) o sistemas de reticulación muy compacta (termoendurecidos).

15 Los polímeros tienen por lo general una estructura básica orgánica, que en los extremos lleva grupos alcoxisililo. La estructura básica orgánica puede ser por ejemplo una estructura de poliuretano, poliéster, poliéter, etc.

20 Los adhesivos y materiales de estanqueidad monocomponentes, que reticulan por acción de la humedad, tienen desde hace años un papel importante en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y materiales de estanqueidad de poliuretano con grupos isocianato libres y los adhesivos y materiales de estanqueidad tradicionales de silicona basados en dimetilpolisiloxanos en los últimos tiempos se están empleando cada vez más los llamados adhesivos y materiales de estanqueidad de silanos modificados. Dentro del grupo mencionado en último lugar, el principal componente del esqueleto del polímero es un poliéter y los grupos reactivos y susceptibles de reticulación son grupos alcoxisililo. Frente a los adhesivos y materiales de estanqueidad de poliuretano, los adhesivos y materiales de estanqueidad de silano modificado tienen la ventaja de la ausencia de grupos isocianato, en especial de diisocianatos monómeros, se caracterizan además por un amplio espectro de adherencia sobre un gran número de sustratos, sin necesidad de realizar un tratamiento previo de la superficie con una imprimación.

30 En los documentos US 4,222,925 A y US 3,979,344 A ya se han descrito composiciones de materiales de estanqueidad orgánicos terminados en grupos siloxano, que pueden reticular a temperatura ambiente, que se basan en productos de reacción de prepolímeros de poliuretano terminados en grupos isocianato con el 3-aminopropiltrimetoxisilano o 2-aminoetil-, 3-aminopropilmetoxisilano, para generar prepolímeros terminados en grupos siloxano sin grupos isocianato. Pero, los adhesivos y materiales de estanqueidad basados en estos prepolímeros no tienen propiedades mecánicas satisfactorias, en especial en términos de alargamiento y de resistencia a la tracción (al desgarro).

40 Para la obtención de prepolímeros terminados en grupos silano basados en poliéteres se han descrito ya los procedimientos que se enumeran a continuación:

- la copolimerización de monómeros insaturados con los que tienen grupos alcoxisililo, p.ej. el viniltrimetoxisilano;
- el injerto de monómeros insaturados, por ejemplo el viniltrimetoxisilano, en termoplástico, por ejemplo en polietileno;
- 45 - se hace reaccionar poliéteres provistos de grupos funcionales hidroxilo con compuestos clorados insaturados, p.ej. cloruro de alilo, en una síntesis de éteres formándose poliéteres que tienen dobles enlaces olefínicos en posición terminal, que a su vez pueden reaccionar con compuestos hidrosilano, que tengan grupos hidrolizables, p.ej.  $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$  en una reacción de hidrosililación en presencia de un catalizador, por ejemplo en presencia de compuestos de metales de transición del grupo VIII del Sistema Periódico, generando poliéteres terminados en grupos silano;
- 50 - en otro procedimiento se hacen reaccionar poliéteres que contienen grupos olefínicamente insaturados con un mercaptosilano, p.ej. el 3-mercaptopropiltrialcoxisilano;
- otro procedimiento consiste en hacer reaccionar en primer lugar los poliéteres provistos de grupos hidroxilo con diisocianatos, que después a su vez pueden reaccionar con silanos provistos de grupos funcionales amino o con silanos provistos de grupos funcionales mercapto para generar prepolímeros terminados en grupos silano;
- 55 - otra posibilidad consiste en la reacción de poliéteres provistos de grupos funcionales hidroxilo con silanos provistos de grupos funcionales isocianato, p.ej. con el 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

60 Estos procedimientos de obtención y la utilización de los prepolímeros terminados en grupos silano recién nombrados en adhesivos y materiales de estanqueidad se han descrito por ejemplo en las siguientes patentes: US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387, US-A-5990257, US-A-4960844, US-A-3979344, US-A-3632557, DE-A-4029504, EPA-601021 o EP-A-370464.

65 En EP-A-0931800 se describe la obtención de poliuretanos sililados por reacción de un componente polioli que tiene una insaturación en posición terminal de menos de 0,02 meq./g con un diisocianato para generar un prepolímero

terminado en grupos hidroxilo, que después puede reaccionar con un isocianatosilano de la fórmula  $\text{OCN-R-Si(X)}_m(\text{OR}^1)_{3-m}$ , en la que m es el número 0, 1 ó 2 y cualquier resto  $\text{R}^1$  es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de C y R es un grupo orgánico difuncional. Según las enseñanzas de este documento, tales poliuretanos sililados poseen una combinación superior de propiedades mecánicas, que reticulan en períodos de tiempo razonables, forman un material de estanqueidad poco pegajoso, sin presentar una viscosidad exagerada.

En WO-A-2003 066701 se describen prepolímeros de poliuretano provistos de grupos terminales alcoxisilano y OH, que se basan en prepolímeros de poliuretano de peso molecular elevado y una funcionalidad reducida para utilizarse como ligantes de adhesivos y materiales de estanqueidad de módulo bajo. Para ello se tiene que hacer reaccionar en primer lugar un prepolímero de poliuretano con un componente diisocianato que tenga un contenido de NCO del 20 al 60% con un componente poliol, formado como componente principal por un polioxialquilendiol de un peso molecular comprendido entre 3000 y 20000, dicha reacción deberá interrumpirse cuando se haya alcanzado un grado de conversión del 50 al 90 % de los grupos OH. A continuación puede hacerse reaccionar el producto anterior con un compuesto provisto de grupos alcoxisilano y amino. Con estas transformaciones pueden obtenerse prepolímeros de peso molecular medio relativamente bajo y una viscosidad baja, que permitan alcanzar un nivel elevado de propiedades.

En WO-A-96/38453 se describen poliuretanos con grupos funcionales alcoxisilano que reticulan por acción de la humedad y que se obtienen a partir de un alcoxisilano con grupos funcionales hidroxilo, en especial de un hidroxialquilenocarbamoilalquilenalcoxisilano, y de un prepolímero de poliuretano con grupos funcionales isocianato. Según las enseñanzas de este documento, los poliuretanos con grupos funcionales alcoxisilano pueden utilizarse para fabricar adhesivos que reticulan por acción de la humedad, adhesivos y formulaciones similares.

De modo similar, en el documento US-A-5866651 se describen que las formulaciones de materiales de estanqueidad que reticulan por acción de la humedad pueden fabricarse a partir de hidroxialquilenocarbamoilalquilenalcoxisilanos. Según las enseñanzas de este documento, los segmentos poliéter deben contener más del 15 % molar y menos del 40 % molar de unidades óxido de etileno, dichos segmentos poliéter deben tener un peso molecular medio numérico entre 2000 y 8000 y dichas unidades óxido de etileno deberán situarse con preferencia en los extremos de las unidades óxido de propileno.

Por el documento WO-A-2005 042605 se conocen composiciones de poliéter-uretano con grupos funcionales alcoxisilano que reticulan por acción de la humedad, que contienen del 20 al 90 % en peso de un poliéter-uretano A provisto de dos o más grupos silano reactivos y del 10 al 80 % en peso de un poliéter-uretano B provisto de un grupo silano reactivo. El poliéter-uretano A deberá tener segmentos poliéter segmento con un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de por lo menos 3000 y una insaturación de menos de 0,04 meq./g, y los grupos silano reactivos deberán insertarse por reacción de un grupo reactivo isocianato con un compuesto de la fórmula  $\text{OCN-Y-Si(X)}_3$ . El poliéter-uretano B debe contener uno o varios segmentos poliéter de un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 1000 a 15000 y los grupos silano reactivos deberán insertarse por reacción de un grupo isocianato con un compuesto de la fórmula  $\text{HN(R}_1\text{)-Y-Si(X)}_3$ .  $\text{R}_1$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático de 1 a 12 átomos de C, X es un grupo alcoxi e Y es un resto lineal formado por 2-4 átomos de C o un resto ramificado de 5-6 átomos de C.

Para reducir la funcionalidad y, por tanto, la densidad de reticulación de los poliuretanos provistos de grupos alcoxisilano terminales que reticulan por acción de la humedad, en el documento WO-A-92/05212 se propone para la síntesis la utilización simultánea de isocianatos monofuncionales mezclados con diisocianatos. Como es sabido, los monoisocianatos tienen una presión de vapor muy elevada y, por su toxicidad, son materiales industriales sospechosos desde el punto de vista de la higiene laboral.

En el documento EP-A-1396513 se describe una composición que reticula a temperatura ambiente, que contiene un polímero de polioxialquilenol (A) de un peso molecular de 8000 a 50000 (calculado a partir del índice de hidroxilo), que contiene grupos hidrolizables de silicio de la fórmula  $-\text{SiX}_a\text{R}^1_{3-a}$ , en la que X es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, "a" es el número 1, 2 ó 3, y  $\text{R}^1$  es un grupo orgánico  $\text{C}_{1-20}$  monovalente, sustituido o sin sustituir. La composición debe contener no solo polímeros de polioxialquilenol (A), en los que "a" es el número 1 ó 2, sino también polímeros, en los que "a" es el número 3. Cuando exista más de un  $\text{R}^1$ , entonces los diversos restos  $\text{R}^1$  pueden ser iguales o diferentes, y si existe más de un X, entonces los diversos restos X pueden ser iguales o diferentes. La composición que reticula a temperatura ambiente deberá poder utilizarse como masilla, material de impregnación, adhesivo o material de recubrimiento.

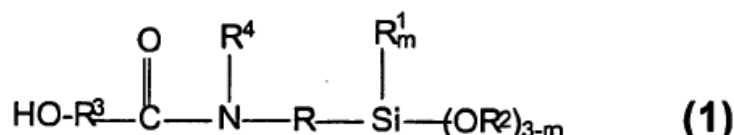
Existe, pues, demanda de composiciones sin grupos isocianato para la fabricación de adhesivos de 1 ó de 2 componentes y materiales de estanqueidad, que tengan un tiempo de reticulación aceptable y después de la reticulación tengan una elasticidad y capacidad de alargamiento especialmente buenas. Existe también el deseo de disponer de métodos eficaces de síntesis y de composiciones, que no presenten pegajosidad residual.

Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar composiciones reticulables sin isocianatos, que tengan una elasticidad elevada, una buena resistencia mecánica y un módulo E muy bajo. Es deseable además un tiempo de reticulación que facilite el trabajo del aplicador (usuario).

La solución propuesta por esta invención se encontrará en las reivindicaciones.

5 Consiste fundamentalmente en desarrollar un procedimiento de obtención de un poliuretano sililado, que consiste en la reacción de:

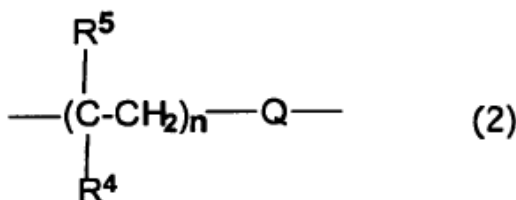
- (i) por lo menos un compuesto poliol de un peso molecular de 4 000 a 20 000 daltones con  
 (ii) un diisocianato en un exceso estequiométrico del compuesto diisocianato con respecto al compuesto poliol o a los compuestos poliol o con respecto a los grupos OH del compuesto poliol o de los compuestos poliol, con lo cual  
 10 se forma un prepolímero de poliuretano terminado en grupos isocianato; y en la reacción posterior del prepolímero de poliuretano con uno o varios silanos terminados en grupos OH de la fórmula (1):



15 para generar un poliuretano provisto de grupos alcoxisililo que ocupan principalmente posiciones terminales, dicha mezcla de polioles contiene también por lo menos un compuesto monofuncional reactivo con los isocianatos elegido entre los monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas y la fracción de compuestos monofuncionales se sitúa entre el 1 y el 40 % molar de la mezcla del poliol y el compuesto monofuncional.

20 En la fórmula (1), m es el número 0, 1 ó 2, R<sup>1</sup> es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es un resto orgánico divalente que en su cadena tiene de 1 a 12, con preferencia como máximo 10 átomos elegidos entre C, N, S y/u O, R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y R es un resto orgánico difuncional, con preferencia un grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de C.

25 En las formas preferidas de ejecución, R<sup>3</sup> tiene los elementos estructurales siguientes (2):



30 en los que n es un número entero entre 1 y 6, Q es N, O, S, un enlace covalente o NR<sup>4</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> con independencia entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

35 La invención se refiere además a un poliuretano con grupos alcoxisilano terminales, que se obtiene por reacción por lo menos de un compuesto poliol de un peso molecular de 4000 a 20000 daltones con un diisocianato, empleando un exceso estequiométrico del diisocianato con respecto a los grupos OH del poliol, generándose un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, que en una reacción posterior reacciona con uno o varios silanos terminados en grupos OH de la fórmula (1), con lo cual se forma un poliuretano sililado, que como grupos terminales reactivos contiene grupos alcoxisililo, dicha mezcla de polioles contiene también por lo menos un compuesto monofuncional reactivo con los isocianatos, elegido entre los monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas y la porción del compuesto monofuncional se sitúa entre el 1 y el 40 % molar de la mezcla del poliol y del compuesto monofuncional.

45 Otro objeto de la presente invención es una formulación de adhesivo, material de estanqueidad o material de recubrimiento que reticule por acción de la humedad y su utilización, que contiene uno o varios poliuretano(s) sililado(s) del tipo antes mencionado. Además de los poliuretanos sililados de la invención, esta formulación puede contener también plastificantes, cargas de relleno, catalizadores y otros auxiliares y aditivos.

50 En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el resto R de la fórmula (1) es un resto alquileo difuncional, lineal o ramificado de 2 a 6 átomos de carbono.

En otra forma preferida de ejecución de la presente invención,  $m$  en la fórmula (1) es el número cero o uno, es decir, el poliuretano sililado contiene grupos tri- o dialcoxisililo. La ventaja especial de los grupos dialcoxisililo consiste en que las composiciones en cuestión después de la reticulación son más elásticas y más blandas que los sistemas que contienen grupos trialcóxisililo. Por ello son apropiadas en especial para la fabricación de materiales de estanqueidad. Por otro lado, durante la reticulación desprenden menor cantidad de alcohol y por ello conllevan ventajas para la aplicación incluso desde el punto de vista fisiológico. En cambio con los grupos trialcóxisililo se puede lograr un grado de reticulación, que es especialmente ventajoso cuando, después de la reticulación, se desea disponer de una masa dura y firme. Por otro lado, los grupos trialcóxisililo son más reactivos, por consiguiente reticulan con mayor rapidez y reducen la cantidad necesaria de catalizador, presentando también ventajas en la "fluidez en frío".

Como compuestos polioliol y por tanto como componentes principales del esqueleto del polímero de los poliuretanos sililados de la invención pueden utilizarse en principio ciertamente un gran número de polímeros que lleven por lo menos dos grupos hidroxilo, a título de ejemplo cabe mencionar: los poliesterpolioles, las policaprolactonas que llevan grupos hidroxilo, los polibutadienos o poliisoprenos que llevan grupos hidroxilo y sus productos hidrogenados o los poliacrilatos o polimetacrilatos que llevan grupos hidroxilo.

Pero como polioles son muy especialmente preferidos los polialquilenglicoles, en especial los poli(óxidos de etileno) y/o los poli(óxidos de propileno).

Los polioles, que tienen como esqueleto polimérico un poliéter, poseen una estructura flexible y elástica no solo en sus grupos terminales, sino también en el esqueleto de polímero. De este modo se pueden preparar composiciones, que tengan propiedades elásticas todavía más mejoradas. Los poliéteres no solo son flexibles en su esqueleto básico, sino que al mismo tiempo son resistentes. Por ejemplo, los poliéteres no resultan atacados ni destruidos por acción del agua ni de las bacterias, a diferencia de lo que ocurre por ejemplo con los poliésteres.

Según otra forma preferida de ejecución de la composición de la invención, el peso molecular  $M_n$  del esqueleto de polímero de los compuestos polioliol se sitúa entre 4000 y 20000 g/mol (daltones), con preferencia especial entre 8000 y 19000 daltones y en especial entre 12000 y 18000 daltones, siendo la insaturación terminal inferior a 0,05 meq./g, con preferencia inferior a 0,04 meq./g y con preferencia muy especial inferior a 0,02 meq./g.

Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, porque estos polioles son productos comerciales asequibles. Se emplean con preferencia muy especial los polioxialquilenos, en especial los poli(óxidos de etileno) o los poli(óxidos de propileno), que presentan una polidispersidad PD inferior a 2, con preferencia inferior a 1,5.

Se entiende por peso molecular  $M_n$  el peso molecular promedio numérico del polímero. Este puede determinarse por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC), al igual que el peso molecular promedio ponderal  $M_w$ . Los expertos ya conocen este procedimiento. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares medios  $M_w$  y  $M_n$ . Se calcula en forma de  $PD = M_w/M_n$ .

Se puede conseguir propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas cuando se emplean como esqueletos básicos de los polímeros los polímeros de polioxialquileno, que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares y, por tanto, una polidispersidad baja. Estos son por ejemplo los que pueden obtenerse por la llamada catálisis de cianuros de doble metal (catálisis DMC). Estos polímeros de polioxialquileno se caracterizan por una distribución de pesos moleculares especialmente estrecha, por un peso molecular medio elevado y por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de las cadenas de los polímeros. Los poliuretanos sililados, que tienen un esqueleto básico de este tipo, o bien las formulaciones que se basan en ellos, tienen una viscosidad que permite una aplicación fácil y además poseen en especial resistencia excelente a la tracción-cizallamiento.

Tales polímeros de polioxialquileno tiene una polidispersidad PD ( $M_w/M_n$ ) como máximo de 1,7. Los esqueletos básicos orgánicos especialmente preferidos son por ejemplo los poliéteres de una polidispersidad comprendida entre 1,01 y 1,3, en especial entre 1,05 y 1,18, por ejemplo entre 1,08 y 1,11 o entre 1,12 y 1,14; su insaturación terminal es inferior a 0,05 meq./g, con preferencia inferior a 0,04 meq./g y con preferencia muy especial inferior a 0,02 meq./g.

Se emplean con preferencia especial los poli(óxidos de etileno) y/o poli(óxidos de propileno), en tal caso los polímeros poliéter presentan en sus extremos con preferencia unidades óxido de propileno y son difuncionales. En una forma muy especialmente preferida de ejecución de la presente invención se emplea como compuesto polioliol el poli(óxido de propileno). El óxido de propileno puede obtenerse fácilmente por catálisis DMC, de modo que por este método se sintetizan polioles de pesos moleculares relativamente elevados y al mismo tiempo con un grado elevado de funcionalización OH, siendo preferida la bifuncionalidad, y con una polidispersidad más baja. Tal como se ha mencionado en párrafos anteriores, estos parámetros favorecen las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos sililados de la invención.

Para la transformación del compuesto polioliol en un prepolímero de poliuretano terminado en grupos isocianato pueden utilizarse los diisocianatos siguientes:

5 etilenodisocianato, 1,4-tetrametilenodisocianato, 1,4-tetrametoxibutanodisocianato, 1,6-hexametilenodisocianato (HDI), ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluenodisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilenodisocianato, bencidinodisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililenodisocianato (XDI), tetrametilxililenodisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilenodisocianato, 2,4- o 2,6-toluidenodisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetanodisocianato, 2,2'-difenilmetanodisocianato o 4,4'-difenilmetanodisocianato (MDI) así como sus mezclas de isómeros. Se toman también en consideración los derivados de cicloalquilo del MDI total o parcialmente hidrogenado, por ejemplo el MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), los difenilmetanodisocianatos sustituidos por alquilo, por ejemplo el mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetanodisocianato y sus derivados cicloalquilo total o parcialmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, ftalato de bis-isocianatoetilo, 1-clormetilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clormetileter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianatos azufrados, que pueden obtenerse por reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o de sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos de ácidos grasos dímeros, o las mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

Para la obtención del prepolímero de poliuretano terminado en grupos isocianato pueden utilizarse también simultáneamente compuestos monofuncionales.

20 Como compuestos monofuncionales son apropiados según la invención, aquellos que llevan grupos reactivos con los isocianatos y tienen una funcionalidad de 1. En principio pueden emplearse para ello todos los alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales o mercaptanos monofuncionales, tales son en especial los alcoholes monofuncionales que tienen hasta 36 átomos de carbono, las aminas monofuncionales primarias o secundarias que tienen hasta 36 átomos de carbono o los mercaptanos monofuncionales que tienen hasta 36 átomos de carbono.

25 Como compuestos monofuncionales pueden utilizarse también mezclas de polialcoholes, poliaminas y/o polimercaptanos, en el supuesto de que su funcionalidad media se sitúa claramente por debajo de 2.

30 Son especialmente preferidos por ejemplo los monoalcoholes del tipo alcohol bencílico, metanol, etanol, los isómeros del propanol, butanol y hexanol, los monoéteres de etilenglicol y/o dietilenglicol, así como los alcoholes primarios de 8 a 18 átomos de C, que pueden obtenerse por reducción de ácidos grasos, por ejemplo el octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol y octadecanol, en especial en forma de mezclas industriales de los mismos. Son preferidos los monoalcoholes de 4 a 18 átomos de C, porque es muy difícil obtener los alcoholes inferiores anhidros.

35 Pueden utilizarse también los monoalquiliéter-alcoholes de diferentes pesos moleculares, siendo preferidos los pesos moleculares promedio numéricos entre 1000 y 2000. Un representante preferido es p.ej. el monobutilpropilenglicol.

40 Pueden utilizarse también los alcoholes grasos saturados de hasta 26 átomos de carbono, con preferencia los que tienen como máximo 22 átomos de carbono, que se sintetizan en la industria por reducción (hidrogenación) de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. A título ilustrativo cabe mencionar: el alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol pelargónico, alcohol cáprico, alcohol láurico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol gadoleico y alcohol behénico o los alcoholes de Guerbet: el 2-hexildecanol, 2-octildodecanol, 2-deciltetradecanol, 2-dodecilhexadecanol, 2-tetradeciloctadecanol, 2-hexadecileicosanol, el alcohol de Guerbet obtenido a partir del alcohol erúxico, alcohol behénico y ocnoles.

Eventualmente pueden emplearse mezclas obtenidas por tratamiento de Guerbet de alcoholes grasos industriales, junto con los alcoholes ya mencionados previamente.

50 La porción del o de los compuestos monofuncionales se sitúa entre el 1 y el 40 por ciento molar, porcentaje referido a la mezcla de polioles, pero es especialmente preferida una porción de compuesto o compuestos monofuncionales del 15 al 30 por ciento molar.

55 El exceso estequiométrico del compuesto diisocianato o de la mezcla de diisocianatos con respecto a la suma empleada de compuestos polioliol y compuesto monofuncional o con respecto a los grupos OH de la suma empleada de los compuestos polioliol y compuesto monofuncional se sitúa entre 1,1 y 2,0, pero se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,5. De este modo se asegura que como producto de reacción se forme un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales.

60 El prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales así formado se hace reaccionar seguidamente con el silano de la fórmula (1) para formar el poliuretano sililado de la invención, que como grupos terminales reactivos lleva grupos alcoxisililo. Para ello es necesario que por cada grupo isocianato del prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales se utilice por lo menos una molécula del silano de la fórmula (1), pero el silano de la fórmula (1) se emplea con preferencia en un ligero exceso estequiométrico.

65

El silano de la fórmula (1) se obtiene con preferencia por reacción de un aminosilano provisto de grupos amino primarios o secundarios con un carbonato elegido entre el carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o con una lactona elegida entre la propiolactona, butirolactona o caprolactona.

- 5 El aminosilano puede elegirse entre el 3-aminopropil-trimetoxi-silano, 3-aminopropil-trietoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-ciclohexilamino-metilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-amino-propiltrimetoxisilano, o bis(3-trietoxisililpropil)amina.
- 10 Aparte de los compuestos de poliuretano sililados mencionados previamente, las formulaciones de adhesivos y materiales de estanqueidad de la invención pueden contener también otros auxiliares y aditivos, que confieren a estas formulaciones mejores propiedades elásticas, mejor capacidad de recuperación, tiempo de procesamiento suficientemente largo, gran velocidad de reticulación en profundidad y menor pegajosidad residual. Pertenecen a estos auxiliares y aditivos por ejemplo los plastificantes, los estabilizadores, los antioxidantes, las cargas de relleno, los diluyentes reactivos, los desecantes, los adherentes y los estabilizadores UV, los auxiliares reológicos, los pigmentos coloreados o las pastas de color y/o eventualmente también los disolventes, aunque en pequeñas cantidades. Como plastificantes son apropiados por ejemplo los adipatos, los azelaatos, los benzoatos, los butiratos, los acetatos, los ésteres de ácidos grasos superiores que tienen de 8 a 44 átomos de C, los ésteres de ácidos grasos epoxidados o que llevan grupos OH, los ésteres de ácidos grasos y las grasas, los glicolatos, los fosfatos, los ftalatos de alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de C, los propionatos, los sebacatos, los sulfonatos, los tiobutiratos, los trimelitatos, los citratos y los ésteres basados en la nitrocelulosa y en el poli(acetato de vinilo), así como las mezclas de dos o más de los mismos. Son especialmente apropiados los ésteres asimétricos del adipato de monoctilo, obtenidos por reacción del ácido adípico con el 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) o también los abietatos.
- 15
- 20 Son idóneos por ejemplo entre los ftalatos: el ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo (DIUP) o ftalato de butilbencilo (BBP), entre los adipatos: el adipato de dioctilo (DOA), el adipato de diisododecilo, el succinato de diisododecilo, el sebacato de dibutilo o el oleato de butilo.
- 25
- 30 Como plastificantes son también apropiados los éteres puros o mixtos de alcoholes C<sub>4-16</sub> lineales o ramificados, monofuncionales, o mezclas de dos o más éteres distintos de dichos alcoholes, por ejemplo el éter de dioctilo (suministrado con el nombre de Cetiol OE, por la empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).
- 35 Pero son especialmente preferidos los polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo los dialquileteres del polietilenglicol o del polipropilenglicol, cuyo resto alquilo tiene de uno a cuatro átomos de C, en especial los dimetil- y dietiléteres de dietilenglicol y de dipropilenglicol, así como las mezclas de dos o más de los mismos. En especial en el caso del dimetildietilenglicol se consigue una reticulación aceptable incluso cuando las condiciones de aplicación son desfavorables (escasa humedad del aire, temperatura baja). Más detalles sobre los plastificantes se encontrarán en la bibliografía técnica específica de la química industrial.
- 40 Los plastificantes pueden integrarse en las formulaciones en una cantidad del 0 al 40 %, con preferencia del 0 al 20 % en peso (porcentajes referidos al peso total de la formulación).
- 45 Se entiende por “estabilizadores” en el sentido de esta invención los antioxidantes, los estabilizadores UV o los estabilizadores a la hidrólisis. Son ejemplos de ello los fenoles y/o tioéteres impedidos estéricamente que son productos comerciales o los benzotriazoles y/o aminas sustituidos de tipo “HALS” (estabilizador a la luz de tipo amina impedida estéricamente). En el contexto de la presente invención es preferido utilizar un estabilizador UV, que lleve un grupo sililo y que se inserte en el producto final durante la reticulación. Son especialmente apropiados para ello los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Pueden añadirse también los benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles impedidos estéricamente, fósforo y/o azufre. La formulación de la invención puede contener como máximo un 2 % en peso, con preferencia un 1 % en peso de estabilizadores. La formulación de la invención puede contener además hasta un 7 % en peso, en especial hasta un 5 % en peso de antioxidantes.
- 50
- 55 Como catalizadores pueden emplearse todos los compuestos conocidos, que pueden catalizar la descomposición hidrolítica de los grupos hidrolizables de los restos silano así como la posterior condensación de los grupos Si-OH para generar restos siloxano (reacción de reticulación o función adherente). Son ejemplos de ello los titanatos, por ejemplo el titanato de tetrabutilo el titanato de tetrapropilo, los carboxilatos de estaño, por ejemplo el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), el diacetato de dibutil-estaño, el dietilhexanoato de dibutil-estaño, el dioctoato de dibutil-estaño, el dimetilmaleato de dibutil-estaño, el dietilmaleato de dibutil-estaño, el dibutilmaleato de dibutil-estaño, el diisooctilmaleato de dibutil-estaño, el ditridecilmaleato de dibutil-estaño, el dibencilmaleato de dibutil-estaño, el maleato de dibutil-estaño, el diacetato de dibutil-estaño, el octoato de estaño, el diestearato de dioctil-estaño, el dilaurato de dioctil-estaño, el dietilmaleato de dioctil-estaño, el diisooctilmaleato de dioctil-estaño, el diacetato de dioctil-estaño y el naftenoato de estaño; los alcóxidos de estaño, por ejemplo el dimetóxido de dibutil-estaño, el difenóxido de dibutil-estaño, el diisopropóxido de dibutil-estaño; los óxidos de estaño, por ejemplo el óxido de dibutil-
- 60
- 65

estaño y el óxido de dioctil-estaño; los productos de reacción entre los óxidos de dibutil-estaño y los ftalatos, el bisacetilacetato de dibutil-estaño; los compuestos orgánicos de aluminio, por ejemplo el trisacetilacetato de aluminio, el trisetilacetato de aluminio y el etilacetato de disopropoxialuminio; los compuestos de tipo quelato, por ejemplo el tetraacetilacetato de circonio y el tetraacetilacetato de titanio; el octanoato de plomo; los compuestos amino o sus sales con ácidos carboxílicos, por ejemplo la butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, oleilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilenodiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metil-morfolina, 2-etil-4-metilimidazol y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU), una resina de poliamida de bajo peso molecular, obtenida a partir de un exceso de una poliamina y un ácido polibásico, los aductos de una poliamina en exceso con un epóxido, los adherentes silano provistos de grupos amino, por ejemplo el 3-aminopropiltrimetoxisilano y el N-(β-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano. El catalizador o con preferencia las mezclas de varios catalizadores se emplean en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

La formulación de la invención puede contener además cargas de relleno. Son idóneas por ejemplo la creta, la cal molida, el ácido silícico precipitado y/o pirogénico, las zeolitas, las bentonitas, el carbonato magnésico, las tierras de diatomeas, las tierras arcillosas, la arcilla, el talco, el óxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cinc, la arena, el cuarzo, la roca, la mica, el vidrio en polvo y otros minerales molidos. Pueden utilizarse también las cargas de relleno orgánicas, en especial el negro de humo, el grafito, las fibras leñosas, la madera molida, las virutas de aserradora, la celulosa, el algodón, la pulpa, los recortes de madera, la paja cortada, las cáscaras de granos de cereales, las cáscaras de nueces molidas y otros recortes de fibras. Pueden añadirse también las fibras cortas, por ejemplo las fibras de vidrio, los filamentos de vidrio, el poliacrilonitrilo, las fibras de carbono, las fibras de kevlar o incluso las fibras de polietileno. Es también apropiado como carga de relleno el polvo de aluminio.

Los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados tienen con ventaja una superficie BET de 10 a 90 m<sup>2</sup>/g. Cuando se utilizan no producen un aumento adicional de la viscosidad de la formulación de la invención, pero contribuyen a reforzar la formulación reticulada.

Cabe pensar también en utilizar como cargas de relleno los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados con una superficie BET más elevada, de modo ventajoso comprendida entre 100 y 250 m<sup>2</sup>/g, en especial entre 110 y 170 m<sup>2</sup>/g. Gracias a su mayor superficie BET se puede conseguir el mismo efecto, p.ej. reforzar la formulación reticulada, empleando una menor porción ponderal de ácido silícico. De este modo se podrán emplear otros materiales con el fin de mejorar la formulación de la invención con vistas a cumplir otras exigencias.

Como cargas de relleno son también apropiadas las esferillas huecas, que tienen una cáscara mineral o una cáscara de plástico. Tales son por ejemplo las esferillas huecas de vidrio, que son productos comerciales, p.ej. las que llevan el nombre de Glas Bubbles<sup>®</sup>. Las esferillas huecas de plástico son también productos comerciales, p.ej. Expancel<sup>®</sup> o Dualite<sup>®</sup>, y se han descrito por ejemplo en EP 0 520426 B1. Estas esferillas huecas están formadas por materiales inorgánicos u orgánicos, cada una de ellas tiene un diámetro de 1 mm o menos, con preferencia de 500 μm o menos.

Para muchas aplicaciones son preferidas las cargas de relleno que confieren un efecto tixotrópico a la formulación. Estas cargas de relleno se han descrito como auxiliares reológicos, p.ej. el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos o los plásticos hinchables, p.ej. el PVC. Para poder dispensarse bien desde un dispositivo dosificador apropiado (p.ej. un tubo), estas formulaciones deberán tener una viscosidad de 3.000 a 150.000, con preferencia de 40.000 a 80.000 mPas o incluso de 50.000 a 60.000 mPas.

Las cargas de relleno se emplean con preferencia en una cantidad del 1 al 80 % en peso, con preferencia del 5 al 60 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

Son ejemplos pigmentos apropiados el dióxido de titanio, los óxidos de hierro y el negro de humo.

A menudo es conveniente estabilizar las formulaciones de la invención con materiales desecantes contra la humedad que pudiera penetrar en ellas, de este modo se sigue aumentando su estabilidad al almacenaje (shelf-life). Algunas veces se plantea la demanda de reducir la viscosidad de los adhesivos o materiales de estanqueidad de la invención para determinadas aplicaciones, empleando para ello diluyentes reactivos. Como diluyentes reactivos pueden utilizarse todos los compuestos que puedan mezclarse con el adhesivo o material de estanqueidad reduciendo la viscosidad del mismo y que dispongan por lo menos de un grupo reactivo con el ligante.

Como diluyentes reactivos se pueden utilizar p.ej. los materiales siguientes: los polialquilenglicoles que hayan reaccionado con isocianatosilanos (p.ej. Synalox 100-50B, DOW), el carbamatopropiltrimetoxisilano, los alquiltrimetoxisilanos, los alquiltriethoxisilano, por ejemplo el metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y también el viniltrimetoxisilano (VTMO, Geniosil XL 10, Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraethoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL 12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62,



Wacker), isooctiltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isooctiltrietoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), el carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (XL63, Wacker), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-i-propiltrietoxisilano y los hidrolizados parciales de estos compuestos.

- 5 Como diluyentes reactivos pueden utilizarse también los siguientes polímeros de Kaneka Corp.: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

Pueden utilizarse también poliéteres modificados con silanos, que se derivan p.ej. de la reacción del isocianatosilano con los tipos Synalox.

- 10 De igual manera pueden utilizarse los prepolímeros de la invención mezclados con los polímeros o prepolímeros habituales de por sí conocidos, eventualmente empleando simultáneamente los diluyentes reactivos, las cargas de relleno y otros auxiliares y aditivos ya mencionados. Los "polímeros o prepolímeros habituales" pueden elegirse entre los poliésteres, polioxialquilenos, poliácridatos, polimetacrilatos y sus mezclas, pero estos deberán estar exentos de grupos reactivos con los grupos siloxano, pero que pueden presentar eventualmente incluso grupos alcoxisililo o hidroxilo.

- 20 Un gran número de los diluyentes reactivos con grupos funcionales silanos mencionados previamente tienen al mismo tiempo un efecto secante y/o adherente en la formulación. Estos diluyentes reactivos se utilizan en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 15 % en peso, con preferencia entre el 1 y 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación. Como adherentes son apropiados también las resinas llamadas de pegajosidad, por ejemplo las resinas de hidrocarburos, las resinas fenólicas, las resinas terpeno-fenólicas, las resinas de resorcina o sus derivados, los ácidos resínicos y sus ésteres, modificados o sin modificar (derivados de ácido abiético), las poliaminas, poliaminoamidas, los anhídridos y los copolímeros que contienen anhídridos. La adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades puede mejorar también la adherencia a muchos sustratos. Para ello se emplean con preferencia las resinas epoxi sólidas que tienen un peso molecular superior a 700 y están presentes en forma molida finamente. En caso de utilizar adherentes, el tipo y la cantidad dependerán de la composición de adhesivo y/o material de estanqueidad y del sustrato, al que se tenga que aplicar dicha composición. Las resinas de pegajosidad (tackifier) típicas son p.ej. las resinas terpenofenólicas o los derivados de ácidos resínicos y se emplean en concentraciones comprendidas entre el 5 y el 20 % en peso, los adherentes típicos, como las poliaminas, las poliaminoamidas o las resinas fenólicas o los derivados de resorcina se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

- 35 La fabricación de la formulación de la invención se realiza por procedimientos ya conocidos, por mezclado íntimo de los ingredientes en máquinas dispersadoras apropiadas, p.ej. mezcladores rápidos, amasadoras, mezcladores planetarios, dispersantes (dissolver) planetarios, mezcladores internos, mezcladores de tipo "Banbury", extrusoras de doble husillo y máquinas similares, que los expertos ya conocen.

- 40 Una forma preferida de ejecución de la formulación de la invención puede contener:

- del 5 al 50 % en peso, con preferencia del 10 al 40 % en peso de uno o varios compuestos de los poliuretanos sililados de la invención,
- del 0 al 30 % en peso, con preferencia menos del 20 % en peso, con preferencia especial menos del 10 % en peso de plastificantes,
- 45 - del 0 al 80 % en peso, con preferencia del 20 al 60 % en peso, con preferencia especial del 30 al 55 % en peso de cargas de relleno

La forma de ejecución de la formulación puede contener otros auxiliares.

- 50 La totalidad de los componentes suman el 100 % en peso, pero la suma de los ingredientes principales mencionados previamente no necesariamente tiene que sumar el 100 % en peso.

- 55 Los prepolímeros de poliuretano sililado de la invención reticular por acción de la humedad ambiental, formando polímeros de módulo bajo, de modo que a partir de estos prepolímeros con los auxiliares y aditivos mencionados previamente se pueden fabricar formulaciones de adhesivos y materiales de estanqueidad de módulo bajo, que reticular por acción de la humedad.

En los siguientes ejemplos de ejecución se ilustra la invención con mayor detalle, pero la elección de los ejemplos no supone en modo alguno una limitación del alcance del objeto de la invención.

## 60 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

- 65 En un matraz de tres bocas de 500 ml se secan con vacío a 100°C 282 g (15 mmoles) de polipropilenglicol 18000 (índice de hidroxilo = OHZ = 6,0). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,1 g de DBTL y después se añaden

7,2 g (32 mmoles) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% NCO = 18,4). Se agita a 80°C durante una hora, se enfría el polímero formado y se le añaden 6 g de viniltrimetoxisilano.

Ejemplo 2

5 Obtención de un silano con grupos hidroxil terminales

En un matraz equipado con agitador se agitan a temperatura ambiente durante 12 horas 138 g (11 mmoles) de carbonato de propileno y 220 g (10 mmoles) de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan AMMO, empresa Evonik).  
10 Se analiza una muestra en el espectrómetro IR, poniéndose de manifiesto la reacción completa del carbonato de propileno, lo cual indica que es apropiado para la transformación posterior.

Ejemplo 3

15 Obtención de un prepolímero de poliuretano sililado

Se depositan en un matraz 322 g (10 mmoles) de polipropilenglicol de un peso molecular ( $M_n$ ) de 8000 g/mol y 16,7 g (24 mmoles) de TMXDI como diisocianato y se hacen reaccionar a 80°C en presencia de un catalizador de estaño/bismuto (Borchikat 22/24) para generar el prepolímero terminado en grupos NCO. La reacción se lleva a cabo controlando la concentración de grupos NCO y tan pronto se alcanza el valor NCO teórico del prepolímero (por valoración volumétrica), se les añaden 27,8 g del silano terminado en grupo OH obtenido en el ejemplo 2, se agita durante 1 hora y se les añaden el estabilizador UV y el VTMO. Para comprobar el progreso de la reacción se determina el valor NCO correspondiente, que al final es cero.

25 Norma general para la fabricación de formulaciones de adhesivo/material de estanqueidad reticulable

En un matraz equipado con agitador tipo Speed mixer se mezclan íntimamente 25 partes en peso de la mezcla de polímeros obtenida en los ejemplos 1 ó 3 con 20 partes en peso de ftalato de diisoundecilo (DIUMP) durante 30 s. A la mezcla resultante se le añaden sucesivamente 45,05 partes en peso de carbonato cálcico (Omya 302, "ultrafine ground calcium carbonate"), 3,35 partes en peso de dióxido de titanio de tipo rutilo estabilizado (Kronos 2056), 1,5 partes de viniltrimetoxisilano ("VTMO", Geniosil XL 10 de Wacker), 0,95 partes en peso de 3-aminopropiltrimetoxisilano ("AMMO", Geniosil GF96 de Wacker) y 0,05 partes en peso de dilaurato de dibutil-estaño y en total 0,6 partes en peso de una mezcla de 2 antioxidantes y se mezcla íntimamente la mezcla resultante con un mezclador de tipo Speed mixer durante 30 s.

35 Condiciones de ensayo

Se determina el tiempo de formación de piel (skin over time = SOT) y la velocidad de reticulación a fondo (en cada caso a 23°C, con un 50% de humedad relativa del aire) de estas mezclas. Además se aplican las mezclas recién descritas con un grosor de capa de 2 mm sobre láminas de poliéster tensadas sobre placas de vidrio. Después de un tiempo de almacenado de 7 días (23°C, 50 % de humedad relativa del aire) se troquelan probetas (probetas S2) de las películas formadas y se determinan las propiedades mecánicas (módulo E en un alargamiento del 50, 100 y 200%, alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción y capacidad de recuperación) con arreglo a las normas DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

45 Los resultados la formulación preparada de adhesivo/material de estanqueidad reticulable se recogen en la siguiente tabla 1, en la que se comparan con la formulación de adhesivo/material de estanqueidad reticulable correspondiente al estado de la técnica.

50 Tabla 1

	Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5	Ejemplo 6
polímero del ejemplo 1	25,00		12,5
polímero del ejemplo 3		25,00	12,5
DIUP	20,00	20,00	20
Omya 302 (ultrafine ground calcium carbonate)	45,05	45,05	45,05
Kronos 2056	3,35	3,35	3,35
Tinuvin 327	0,30	0,30	0,30
Tinuvin 770 DF	0,30	0,30	0,30
Dynasytan VTMO / Geniosil XL 10	1,50	1,50	1,50
Dynasytan AMMO / Geniosil GF96	0,95	0,95	0,95
DBTL (3 gotas)	0,05	0,05	0,05
<b>RESULTADOS DESPUÉS DE 7 DÍAS</b>			
SOT en min (recinto climatizado)	25	100	35

## ES 2 399 206 T3

rotura en N/mm <sup>2</sup>	1,03	0,19	0,5
alargamiento en %	188%	162%	211%
E- 50 N/mm <sup>2</sup>	0,50	0,08	0,29
E-100 N/mm <sup>2</sup>	0,68	0,16	0,46
E- 200 N/mm <sup>3</sup>	1,11	-	0,8
reticulación a fondo en mm/24 h	1,95	1,65	1,9
poder de recuperación en %	90%	90%	90%

- Las formulaciones de los ejemplos 5 y 6 indican un comportamiento equilibrado entre la capacidad de alargamiento (alargamiento a la rotura en %), módulo E muy bajo para un alargamiento del 50 o del 100 % (E-100 ó E-50) y buen poder recuperación en %. El módulo bajo es deseable, porque esto supondría una carga muy pequeña para el flanco de una junta de dilatación en caso de movimientos de dicha junta de estanqueidad causados por factores térmicos o mecánicos.

## REIVINDICACIONES

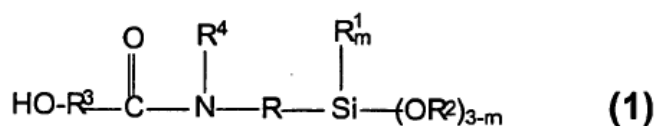
1. Procedimiento de obtención de un poliuretano sililado, que consiste en:

5 (A) hacer reaccionar

(i) por lo menos un compuesto polioliol de un peso molecular de 4 000 a 20 000 daltones con

10 (ii) un diisocianato en un exceso estequiométrico del compuesto diisocianato con respecto al compuesto polioliol o a los compuestos polioliol o con respecto a los grupos OH del compuesto polioliol o de los compuestos polioliol, con lo cual se forma un prepolímero de poliuretano terminado en grupos isocianato; y

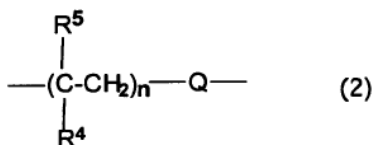
(b) hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con uno o varios silanos terminados en grupos OH de la fórmula (1):



15 en la que m es el número 0, 1 ó 2, R<sup>1</sup> es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es un resto orgánico divalente que en su cadena tiene de 1 a 12, con preferencia como máximo 10 átomos elegidos entre C, N, S y/u O, R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y R es un resto orgánico difuncional, para bloquear los grupos isocianato del prepolímero con el silano de la fórmula (1),

20 caracterizado porque la mezcla de polioliol contiene también por lo menos un compuesto monofuncional reactivo con los isocianatos, elegido entre los monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas y la porción de compuesto monofuncional se sitúa entre el 1 y el 40 % molar de la mezcla del polioliol y el compuesto monofuncional.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque R<sup>3</sup> tiene los siguientes elementos estructurales (2):



30 en los que n es un número entero entre 1 y 6, Q es N, O, S, un enlace covalente o NR<sup>4</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> con independencia entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2 caracterizado porque el silano de la fórmula (1) se obtiene por reacción de un aminosilano provisto de grupos amino primarios o secundarios con un carbonato, elegido entre el carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o con una lactona, elegida entre la propiolactona, butirolactona o caprolactona.

40 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el aminosilano se elige entre el 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano y la bis(3-trietoxisililpropil)amina.

45 5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 4, en el que R es un resto alquilenno difuncional, lineal o ramificado de 2 a 6 átomos de carbono.

6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 5, en el que m es el número cero o uno.

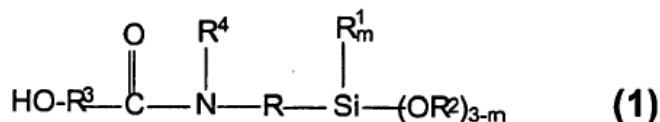
50 7. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque la porción del compuesto monofuncional se sitúa entre el 1 y el 20 % molar de la mezcla constituida por el polioliol y el compuesto monofuncional.

8. Poliuretano sililado obtenido por un procedimiento que consiste en:

55 (A) hacer reaccionar

- (i) por lo menos un compuesto polioliol de un peso molecular de 4 000 a 20 000 daltones con  
 (ii) un diisocianato en un exceso estequiométrico del compuesto diisocianato con respecto al compuesto polioliol o a los compuestos polioliol o con respecto a los grupos OH del compuesto polioliol o de los compuestos polioliol, con lo cual se forma un prepolímero de poliuretano terminado en grupos isocianato; y

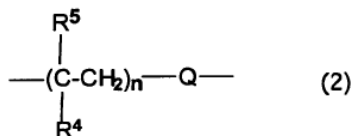
(b) hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con uno o varios silanos terminados en grupos OH de la fórmula (1):



en la que m es el número 0, 1 ó 2, R<sup>1</sup> es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es un resto orgánico divalente que en su cadena tiene de 1 a 12, con preferencia como máximo 10 átomos elegidos entre C, N, S y/u O, R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y R es un resto orgánico difuncional, para bloquear los grupos isocianato del prepolímero con el silano de la fórmula (1),

caracterizado porque la mezcla de polioliol contiene también por lo menos un compuesto monofuncional reactivo con los isocianatos, elegido entre los monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas y la porción de compuesto monofuncional se sitúa entre el 1 y el 40 % molar de la mezcla del polioliol y el compuesto monofuncional.

9. Poliuretano sililado según la reivindicación 8, caracterizado porque R<sup>3</sup> tiene los siguientes elementos estructurales (2):



en los que n es un número entero entre 1 y 6, Q es N, O, S, un enlace covalente o NR<sup>4</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> con independencia entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

10. Poliuretano sililado según la reivindicación 8 y/o 9, caracterizado porque el silano de la fórmula (1) se obtiene por reacción de un aminosilano provisto de grupos amino primarios o secundarios con un carbonato, elegido entre el carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o con una lactona, elegida entre la propiolactona, butirolactona o caprolactona.

11. Poliuretano sililado según la reivindicación 10, en el que el aminosilano se elige entre el 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropil-metildietoxisilano y la bis(3-trietoxisililpropil)amina.

12. Poliuretano sililado según por lo menos una de las reivindicaciones de 8 a 11, caracterizado porque la mezcla de polioliol contiene también por lo menos un compuesto monofuncional reactivo con los isocianatos, elegido entre los monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o sus mezclas y la porción del compuesto monofuncional se sitúa entre el 1 y el 20 % molar de la mezcla formada por el polioliol y el compuesto monofuncional.

13. Poliuretano sililado según por lo menos una de las reivindicaciones de 8 a 12, en el que m es el número cero o uno.

14. Poliuretano sililado según por lo menos una de las reivindicaciones de 8 a 13, en el que el compuesto diisocianato se elige entre el grupo formado por el 2,4-toluenodisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, 4,4'-difenil-metano-diisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 4,4'-díciclohexilmetano-diisocianato isómero, tetrametilxililenodiisocianato (TMXDI) y mezclas de los mismos.

15. Uso de una formulación que contiene uno o varios poliuretanos sililados según por lo menos una de las reivindicaciones de 8 a 14 como adhesivo, material de estanqueidad o material de recubrimiento.