(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 402 803**

(51) Int. Cl.:
C08G 65/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2010** **E 10710584 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013** **EP 2417183**

(54) Título: **Composición endurecible**

(30) Prioridad:

06.04.2009 DE 102009002230

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2013

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BOLTE, ANDREAS;
BOUDET, HELENE;
SCHÖTTMER, BERNHARD y
SPIELKAMP, NICK

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 402 803 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 endurecible

La invención se refiere a composiciones endurecibles a base de polímeros terminados en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano y materiales de relleno especiales, su fabricación y su uso.

Se conocen sistemas poliméricos que disponen de grupos sililo reactivos. Estos polímeros que reticulan silano presentan en general una estructura básica orgánica, que lleva en los extremos, por ejemplo, grupos alcoxi sililo y aciloxisililo. En presencia de la humedad ambiental dichos polímeros que disponen de grupos sililo con sustituyentes hidrolizables son capaces de condensarse a temperatura ambiente. Según el contenido en grupos sililo con sustituyentes hidrolizables y la estructura de estos grupos sililo se forman principalmente polímeros de cadena larga (termoplastos), estructuras tridimensionales (elastómeros) o bien sistemas altamente reticulados (duroplastos).

Se conoce también el empleo de estos sistemas poliméricos como componentes aglutinantes en composiciones endurecibles, en particular en materiales de revestimiento, estancamiento o adhesivos reticulados con grupos silano. En general las composiciones contienen un material de relleno además del aglutinante. La adición del material de relleno se realiza por motivos de precio por un lado y por otro por cuestión de influencia en las propiedades de la composición endurecible así como del producto endurecible fabricado.

Se han descrito una multitud de materiales de relleno adecuado. Los más típicos son creta, polvo de cal, ácido silícico, arcilla, y otras sustancias minerales molidas, así como también materiales de relleno orgánicos como el hollín, grafito o las fibras de madera.

Para la fabricación de composiciones endurecibles de una densidad baja se ha propuesto la utilización de microesferas huecas orgánicas o inorgánicas como material de relleno. Por esferas microhuecas se entiende configuraciones geométricas, que se pueden identificar como bolas o globos, y que presentan una envolvente a base de un material orgánico o inorgánico, de manera que esta envolvente encierra por completo un espacio hueco. En general, el espacio hueco está lleno de un gas o de un líquido. Las configuraciones geométricas presentan además una forma esférica aunque también pueden desviarse de la forma de una esfera ideal y presentar una forma tipo huevo o bien pequeñas protuberancias. El diámetro de cada una de las esferas es de 1 mm como máximo, preferiblemente de 500 µm como máximo.

Las microesferas inorgánicas, por ejemplo las microesferas de vidrio son comparativamente frágiles, de manera que existe el peligro de que se desintegren al mezclarse en la composición endurecible y por lo tanto que pierdan el efecto deseado. Además disminuye la estabilidad del producto endurecido.

La US 2004/0236009 A1 informa sobre composiciones endurecibles que contienen un material endurecible y un material que reduce la densidad, donde no se ven influidas las propiedades adhesivas y de hermeticidad de la composición endurecible de un modo notable. Como material endurecible se mencionan los polímeros modificados por silano. En el caso del material que reduce la densidad se trata habitualmente de microesferas huecas. Por ejemplo se conocen las microesferas de la marca comercial Expancel®. Se carece de información más detallada al respecto y únicamente se habla de productos Expancel®.

De la EP 0 520 426 B1 se conocen las composiciones endurecibles, que contienen un polímero oxialquilenado reticulado modificado por silanos y microesferas huecas a base de un polímero o copolímero de cloruro de vinilideno. Las microesferas huecas correspondientes son comercializadas bajo la marca Expancel®. Se ha observado que el empleo de estas microesferas huecas aporta unas propiedades muy mejoradas del producto endurecido en comparación con el empleo de otras microesferas huecas. Así se pueden conseguir módulos comparativamente más pequeños sin que empeore la ductilidad. Sin embargo, para muchas aplicaciones es preferible que las propiedades mecánicas de las composiciones endurecibles, en particular de las sustancias adhesivas e impermeabilizantes de los productos fabricados todavía mejoren más.

Por lo tanto el cometido de la presente invención es disponer de composiciones endurecibles de baja densidad que puedan manejarse para dar lugar a productos que tengan mejores propiedades mecánicas. Los productos endurecidos deberían caracterizarse por módulos pequeños y al mismo tiempo uan elevada ductilidad.

Se ha observado sorprendentemente que el cometido se puede resolver mediante el empleo de microesferas huecas a base de copolímeros especiales de metacrilonitrilo-(met)acrilato.

El objetivo de la presente invención son por tanto las composiciones endurecibles que contienen

(a) un polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano, que contiene al menos un grupo final

de fórmula general (I)

$$-A_n-R-SiXYZ \qquad (I)$$

en el cual

- A equivale a un grupo de enlace bivalente
- R equivale a un radical hidrocarbonado bivalente que opcionalmente contiene un heteroátomo con 1-12 átomos de C, y
- X, Y, Z equivalen, independientemente uno de otro, a un radical C_1-C_8-alquilo, C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, donde al menos uno de los radicales X, Y, Z es un radical C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, y
- n es 0 o bien 1; y

(b) microesferas huecas a base de un copolímero, que se obtiene por polimerización del metacrilonitrilo y al menos un monómero M2, que se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos de ácido acrílico y los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, donde el copolímero comprende un máximo de un 5% en peso de unidades procedentes de otros monómeros adicionales y carece de unidades que contienen cloro.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención se caracterizan en particular por que se pueden manipular para conseguir productos con un módulo pequeño y al mismo tiempo una ductilidad elevada. Además es preferible que no se empleen polímeros a base de cloruro de vinilideno. Por razones ecológicas es dudoso el empleo de polímeros que contengan cloro. Así se sabe que en la disgregación o combustión de dichos polímeros se pueden formar compuestos perjudiciales para la salud y el ambiente. Esta problemática se puede evitar mediante el empleo conforme a la invención de microesferas huecas a base de polímeros exentos de cloro.

En las composiciones endurecibles conforme a la invención se trata preferiblemente de sustancias de revestimiento, impermeabilizantes o adhesivas que reticulan silanos, que contienen como aglutinante uno o varios polímeros orgánicos, que al menos en un extremo llevan un grupo sililo, que contienen al menos un grupo, preferiblemente dos o tres grupos alcoxi o aciloxi. Estos compuestos poliméricos se identifican como polímeros terminados en alcoxisilano y/o aciloxisilano. En presencia de la humedad ambiental o bien al entrar en contacto con el agua los polímeros que disponen de grupos sililo con este tipo de sustituyentes hidrolizables son capaces de condensarse incluso a temperatura ambiente mientras se disgregan los radicales hidrolizables. Según el contenido en grupos sililo con sustituyentes hidrolizables y la estructura de estos grupos sililo se forman principalmente polímeros de cadena larga (termoplastos), estructuras tridimensionales de malla relativamente amplia (elastómeros) o bien sistemas altamente reticulados (duroplastos). Las composiciones endurecibles conforme a la invención contienen como aglutinante básicamente polímeros orgánicos o bien polímeros orgánicos de silicio, que constan de una estructura básica orgánica con átomos de carbono en la cadena principal. La ventaja de la configuración conforme a la invención, en particular del uso de polímeros terminados en alcoxisilano y/o aciloxisilano como medio aglutinante, frente a los medios aglutinantes inorgánicos es la buena adherencia a los diferentes sustratos, así como la elevada elasticidad de la estructura básica.

El polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano contenido en las composiciones enducrecibles conforme a la invención presenta al menos un grupo final de fórmula general I

$$-A_n-R-SiXYZ \qquad (I)$$

A equivale a un grupo de enlace bivalente en la fórmula (I). Por grupo químico divalente o bivalente se entiende el grupo que une la estructura polimérica del polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano con el radical R del grupo final. El grupo de enlace bivalente A puede estar configurado, por ejemplo, como grupo uretano a través de la reacción de un poliéter funcionalizado con grupos hidroxi con un alcoxisilano de isocianato funcional, en la fabricación del polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano. Por lo que el grupo de enlace bivalente se puede diferenciar o no de las propiedades estructurales que aparecen en la estructura polimérica básica. Finalmente, puede ocurrir que con los puntos de unión las unidades repetitivas de la estructura polimérica sean idénticas. En este caso el valor n equivaldría a 0. Si el grupo de enlace A de los grupos de unión en la estructura polimérica es distinto, entonces n equivale al valor 1.

Por alcoxisilanos con un isocianato funcional se entienden compuestos monoméricos de cadena corta con un grupo sililo terminal en el sentido de la definición anterior, que como mínimo contienen una función isocianato (-NCO) en el otro extremo. Mediante las reacciones de los polímeros que contienen grupos reactivos frente a las funciones isocianato, por ejemplo, grupos hidroxi o bien amino, se pueden obtener polímeros o prepolímeros terminados en alcoxisilano con alcoxisilanos con un grupo de isocianato funcional.

Preferiblemente A equivale a un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato o sulfinato o bien a un átomo de nitrógeno o bien oxígeno.

En el estado de la técnica se han descrito varios métodos para unir un grupo sililo reactivo con una estructura poli-

mérica. Se menciona la polimerización de monómeros insaturados con aquellos que presenten grupos alcoxisililo, por ejemplo. Un monómero adecuado para ello del tipo mencionado antes sería, por ejemplo, el trimetoxisilano de vinilo. Otro método consiste en injertar monómeros insaturados, por ejemplo, trimetoxilano de vinilo en termoplastos, por ejemplo al polietileno. Mucho más frecuente es la hidrosililación, la adición de silanos o bien H-silanos como, por ejemplo, metildimetoxisilano a dobles enlaces de carbono-carbono, en una catálisis de metales nobles. Mediante este procedimiento se une el radical que contiene el grupo sililo terminal directamente, es decir sin otro grupo de enlace, a la estructura básica polimérica (n=0 en la fórmula (I)).

Los grupos de enlace especialmente preferidos son los grupos de uretano y urea que se pueden obtener por reacción del grupo funcional específico de un prepolímero con un órganosilano, que lleva otro grupo funcional. Por ejemplo se pueden formar grupos de uretano tanto si la estructura polimérica contiene o no grupos hidroxilo terminales y como otros componentes se pueden emplear alcoxisilanos con un isocianato funcional, que se conocen como isocianatosilanos, o bien a la inversa se hace reaccionar un polímero que presenta grupos isocianato colocados en los extremos, con un alcoxisilano que contiene grupos hidroxi terminales (alcoxisilano hidroxifuncional). De un modo similar se pueden obtener grupos de urea, cuando se emplea un grupo amino primario o secundario terminal, en un silano o en un polímero, que reaccione con un grupo isocianato terminal presente en un elemento de la reacción correspondiente. Eso significa que o bien se hace reaccionar un alcoxisilano (aminosilano) aminofuncional con un polímero que presenta grupos de isocianato terminales o bien se hace reaccionar un polímero con un grupo amino en el extremo con un alcoxisilano con un isocianato funcional.

Los grupos de uretano y urea elevan la resistencia de las cadenas poliméricas y del polímero reticulado en general, porque pueden formar puentes de hidrógeno.

Por alcoxisilanos aminofuncionales o hidroxifuncionales se entienden los compuestos monoméricos de cadena corta con un grupo sililo terminal, los cuales presentan en al menos un extremo un grupo hidroxi o un grupo amino primario o secundario. Tanto los grupos amino como los hidroxi presentan al menos un átomo de hidrógeno móvil y son reactivos frente a los polímeros con grupos de isocianato terminales.

Como alcoxisilanos con un isocianato funcional o bien isocianatosilanos se pueden emplear, por ejemplo: el isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililetilo, isocianato de trietoxisililetilo, isocianato de trimetoxisililpropilo, isocianato de trietoxisililpropilo, isocianato de trimetoxisililbutilo, isocianato de trietoxisililbutilo, isocianato de trimetoxisililpentilo, isocianato de trietoxisililpentilo, isocianato de trimetoxisililhexilo, isocianato de trietoxisililhexilo, isocianato de metildimetoxisililmetilo, isocianato de etildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililetilo, isocianato de etildimetoxisililetilo, isocianato de metildietoxisililetilo, isocianato de etildietoxisililetilo, isocianato de metildimetoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de etildietoxisililpropilo, isocianato de metildimetoxisililbutilo, isocianato de etildimetoxisililbutilo, isocianato de metildietoxisililbutilo, isocianato de dietiletoxisililbutilo, isocianato de etildietoxisililbutilo, isocianato de metildimetoxisililpentilo, isocianato de etildimetoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililpentilo, isocianato de etildietoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililpentilo, isocianato de etildietoxisililpentilo, isocianato de metildimetoxisililhexilo, isocianato de etildimetoxisililhexilo, isocianato de metildietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo.

Se prefieren en particular los isocianatos de trimetoxisililmetilo, isocianatos de trietoxisililmetilo, isocianatos de trimetoxisililpropilo e isocianatos de trietoxisililpropilo, isocianatos de metildimetoxisililmetilo, isocianatos de metildietoxisililmetilo, isocianatos de metildimetoxisililpropilo e isocianatos de etildimetoxisililpropilo,

En la reacción con un polímero que presenta grupos hidroxilo terminales se emplean el o los isocianatos en al menos una cantidad estequiométrica respecto a los grupos hidroxilo del polímero; sin embargo, se prefiere un exceso estequiométrico escaso de isocianatosilanos frente a grupos hidroxilo.

n equivale a 0 en la fórmula (I) o bien a 1, es decir el grupo de enlace bivalente A se une a la estructura base polimérica con el radical R (n=1) o la estructura base polimérica está unida directamente al radical R (n=0).

El radical R es un radical hidrocarbonado bivalente que opcionalmente contiene un heteroátomo con 1-12 átomos de C. Como heteroátomo puede contener oxígeno (O) o nitrógeno (N). En el radical hidrocarbonado puede tratarse por ejemplo de un radical alquileno de cadena lineal o ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido. El radical hidrocarbonado puede ser saturado o insaturado.

X, Y, Z equivalen, independientemente uno de otro, a radicales C_1-C_8-alquilo, C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi. Al menos uno de los radicales X, Y, Z debe ser un grupo hidrolizable, es decir es un grupo o un radical C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi. Como grupos hidrolizables se eligen preferiblemente los grupos alcoxi, en particular los grupos metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi. Esto es preferible ya que en el endurecimiento de los compuestos que contienen grupos alcoxi no se liberan sustancias que irritan las mucosas. Los alcoholes formados son inofensivos en las canti-

dades liberadas y se evaporan. Por ello dichos compuestos son adecuados para la industria del bricolaje. Como grupos hidrolizables se pueden emplear también los grupos aciloxi, como por ejemplo un grupo acetoxi –O-CO-CH_3.

Según una configuración preferida de la composición endurecible conforme a la invención el polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano presenta al menos dos grupos finales de fórmula general (I). Cada cadena polimérica contiene por tanto al menos dos lugares o puntos de unión, en los cuales al disgregarse el radical hidrolizable en presencia de la humedad ambiental se puede llevar a cabo la condensación de los polímeros. De este modo se consigue una capacidad de reticulación rápida y regular, de manera que por ejemplo se pueden obtener adherencias con buena resistencia. Además se puede actuar sobre la cantidad y la estructura de los grupos hidrolizables – por ejemplo, la utilización de grupos di- o trialcoxisililo, grupos metoxi o radicales más largos – la configuración de la estructura que se va a obtener como sistema de cadena larga (termoplasto), la estructura tridimensional de malla relativamente amplia (elastómero) o bien el sistema altamente reticulado (duroplasto), de manera que se puedan ver influidas la elasticidad, flexibilidad y resistencia al calor de los compuestos recién reticulados. El polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano presenta preferiblemente dos grupos finales de fórmula general (I), pero puede presentar también tres grupos finales de la fórmula general (I).

En otra configuración preferida X equivale a un grupo C_1-C_8-alquilo, e Y y Z equivalen independientemente uno de otro a un grupo C_1-C_8-alcoxi o bien los tres radicales X, Y y Z corresponden independientemente uno de otro a un grupo C_1-C_8-alcoxi. En general los polímeros disponen de puntos de unión altamente reactivos que contienen grupos di- o bien trialcoxisililo, facilitando con ello un endurecimiento rápido, un elevado grado de reticulación y por tanto una buena resistencia final. Otra ventaja de dichos polímeros que contienen grupos alcoxi es que en el endurecimiento se forman alcoholes por la influencia de la humedad, es decir de la hidrólisis de los grupos hidrolizables, los cuales son inofensivos en las cantidades liberadas y se evaporan. Por ello este tipo de compuestos son adecuados especialmente para el sector del bricolaje. La ventaja principal de la utilización de grupos dialcoxisililo reside en que las correspondientes composiciones son más elásticas, blandas y flexibles tras el endurecimiento que los sistemas contenidos como grupos trialcoxisililo. Por lo tanto son adecuados como materiales impermeabilizantes. Además se descomponen menos grupos alcohol y eso es interesante cuando se debe reducir la cantidad de alcohol liberada.

Por el contrario con los grupos trialcoxisililo se puede alcanzar un grado de reticulación superior, lo que es una ventaja cuando tras el endurecimiento se desea una masa más rígida, más dura. Además los grupos trialcoxisililo se reticulan más rápidamente y disminuye la cantidad de catalizador necesaria. Presentan además ventajas en el “flujo frio”, la estabilidad de la forma de un adhesivo correspondiente por la influencia de la fuerza y opcionalmente por el efecto de la temperatura.

Se prefiere una configuración en la que en el grupo C_1-C_8-alquilo mencionado se trate de un grupo metilo o etilo, y en el grupo C_1-C_8-alcoxi se trate de un grupo metoxi o bien etoxi. Los grupos metoxi y etoxi como pequeños grupos hidrolizables con poca exigencia estérica son muy reactivos y permiten por tanto un endurecimiento rápido incluso cuando se emplea poco catalizador. Son pues interesantes para sistemas en los que se desea un endurecimiento rápido como por ejemplo en el material adhesivo que debe presentar una adherencia inicial elevada.

En particular se prefiere una configuración en la que en el caso del grupo C_1-C_8-alquilo mencionado se trate de un grupo metilo, y en el caso del grupo C_1-C_8-alcoxi se trate de un grupo metoxi.

Los compuestos con grupos alcoxisililo presentan distintas reactividades en un átomo de oxígeno según la naturaleza de los radicales alquilo en las reacciones químicas. Por lo que dentro de los grupos alcoxi el grupo metoxi presenta la reactividad máxima. Se puede recurrir a este tipo de grupos sililo cuando se desee un endurecimiento rápido. Los radicales alifáticos superiores como los grupos etoxi crean en comparación con los grupos metoxi una reactividad bastante inferior del grupo alcoxisililo terminal y pueden ser empleados para delimitar las distintas velocidades de reticulación.

Las combinaciones de ambos grupos ofrecen interesantes posibilidades. Por ejemplo, si se elige para X un grupo metoxi y para Y un grupo etoxi dentro del mismo grupo de alcoxisililo, entonces la reactividad deseada de los grupos sililo se puede ajustar gradualmente de manera que existan grupos sililo que exclusivamente tengan grupos metoxi y grupos sililo que lleven grupos etoxi.

Además de los grupos metoxi y etoxi se pueden emplear radicales mayores que los grupos hidrolizables, que de forma natural presenten una reactividad inferior. Esto tiene un interés especial cuando se desea un endurecimiento determinado, por ejemplo, en materiales adhesivos, los cuales tras la aplicación deben permitir un desplazamiento de las superficies adheridas para hallar la posición definitiva.

En otra configuración preferida de la composición endurecible conforme a la invención R representa en la fórmula (I) un radical hidrocarbonado con 1 hasta 6 átomos de C, en particular con 1 hasta 3 átomos de C. Sobre la longitud de los radicales hidrocarbonados, que forman el elemento de enlace entre la estructura polimérica y el radical sililo, se

puede ver influida la velocidad de endurecimiento de la composición, de manera que se plantee otra posibilidad de configuración.

R equivale preferiblemente a un radical metileno, etileno o propileno. En particular R equivale a un radical metileno o bien 1,4-propileno.

Los compuestos terminados en alcoxisilano con un grupo metileno como elemento de enlace a la estructura polimérica – el llamado alfa-silano- presentan una reactividad especialmente elevada del grupo sililo terminal, que conduce a unos tiempos de secado o fraguado reducidos y por tanto a un endurecimiento muy rápido de las fórmulas a base de dichos polímeros. En general una prolongación de la cadena hidrocarbonada de unión conduce a una reactividad reducida del polímero.

En particular los γ-silanos – que contienen el radical propileno no ramificado como miembro de enlace – presentan un cociente equilibrado entre la reactividad necesaria (tiempos de endurecimiento aceptables) y el endurecimiento retardado (tiempo abierto, posibilidad de corrección una vez realizada la adherencia).

Mediante un combinado consciente de los componentes terminados en α y γ-alcoxisilanos se puede modificar según se desee la velocidad de endurecimiento.

En el entorno de otra configuración preferida el polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi presenta una estructura básica que se elige del grupo de los poliuretanos, poliéteres, poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, polimetacrilamidas, ésteres de polivinilo, poliolefinas, resinas alquídicas, resinas fenólicas, polímeros de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, así como copolímeros de una o varias de las estructuras antes mencionadas.

Mediante la elección y configuración específica de las clases de polímeros empleadas para la estructura básica se pueden ajustar las propiedades esenciales de la composición endurecible conforme a la invención, como por ejemplo, la viscosidad y la elasticidad, pero también la capacidad de resistencia frente a influencias ambientales.

Se prefieren en particular en la configuración de la estructura básica los poliuretanos y poliésteres, así como los poliéteres, en particular los poliuretanos y poliéteres.

El empleo de poliuretanos y poliésteres abarca múltiples posibilidades de aplicación, porque con ambas clases de polímeros se pueden conseguir propiedades mecánicas muy distintas al elegir los materiales de partida y las condiciones estequiométricas. Además los poliésteres pueden ser destruidos por el agua y las bacterias lo que es interesante para las aplicaciones en las que es importante una degradación biológica.

Los polímeros que contienen poliéteres como estructura de base presentan una estructura flexible y elástica no solo en los grupos finales sino también en la columna polimérica. Por lo tanto se pueden fabricar composiciones que presenten unas características elásticas destacadas. Los poliéteres no son solo flexibles en su estructura básica sino que además son resistentes. Así por ejemplo pueden ser atacados y destruidos por agua y bacterias.

En el ámbito de la presente invención se emplean en particular los poliéteres a base de óxido de polietileno y/o óxido de polipropileno teniendo en cuenta los aspectos de disponibilidad y debido a sus destacadas propiedades elásticas.

Según una configuración especialmente preferida de la composición endurecible conforme a la invención el polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi presenta una estructura básica de poliéter o de poliuretano y el grupo de enlace A es un grupo de uretano o de urea, donde el polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano tiene preferiblemente dos grupos finales de fórmula general (I), que poseen radicales di- o trimetoxisililo, por ejemplo, los radicales di- o trimetoxisililpropilo y los radicales di- o trimetoxisililmetilo.

Preferiblemente el polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi tiene un peso molecular M_n de 4.000 hasta 60.000, preferiblemente de 6.000 hasta 50.000, en particular de 8.000 hasta 20.000, especialmente de 12.000 hasta 20.000 g/mol. Por el peso molecular M_n se entiende el peso molecular medio del polímero. Este así como el peso molecular medio en peso M_w se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Dicho procedimiento es bien conocido por el experto.

Se prefieren en particular los pesos moleculares indicados puesto que las composiciones correspondientes presentan una relación o un cociente equilibrado de viscosidad (fácil manejabilidad), resistencia y elasticidad. Se prefiere esta combinación en un intervalo de peso molecular de 8.000 hasta 20.000, en particular de 12.000 hasta 20.000.

Preferiblemente en el ámbito de la presente invención el cociente M_w/M_n del polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano es inferior a 1,5. Esto sirve especialmente para los polímeros terminados en grupos alcoxi- y/o aciloxi,

cuya estructura de base es un poliéter o un poliacrilato. En el caso de un poliuretano es preferible que los componentes o bloques de poliol (por ejemplo, poliéteres o poliacrilatos terminados en un grupo hidroxi) presenten un cociente M_w/M_n inferior a 1,5. El cociente M_w/M_n, que se conoce también como polidispersidad, indica la amplitud de la distribución de las masas molares y por tanto el distinto grado de polimerización de cada una de las cadenas en los polímeros polidispersos. Para muchos polimerizados y policondensados sirve un valor de aproximadamente 2 para la polidispersidad. La monodispersidad intensa vendría representada por un valor de 1. La polidispersidad preferida en el ámbito de la presente invención de menos de 1,5 equivale a una distribución comparativamente estrecha del peso molecular y por tanto a la acentuación específica de las propiedades coherentes con el peso molecular, como por ejemplo, la viscosidad. El polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano (o bien los componentes de poliol) presenta preferiblemente una polidispersidad (M_w/M_n) inferior a 1,3.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención contienen microesferas huecas de un copolímero que se obtiene por polimerización del metacrilonitrilo y al menos un monómero M2 elegido entre el ácido acrílico, metacrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico y ésteres alquílicos de ácido metacrílico, de manera que el copolímero contiene como máximo un 5% en peso de unidades que se deben a la incorporación de otros monómeros y está exento de unidades que contienen cloro.

Libre de unidades que contienen cloro quiere decir en este contexto que el copolímero no presenta unidades estructurales que se deben a la incorporación de monómeros cuya estructura contiene un átomo de cloro. Por tanto el copolímero está propiamente exento de cloro.

Preferiblemente se emplean microesferas huecas de un copolímero que se obtiene por polimerización del metacrilonitrilo y al menos un monómero M2 elegido entre el ácido acrílico, metacrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico y ésteres alquílicos de ácido metacrílico, de manera que el copolímero contiene como máximo un 1% en peso de unidades que se deben a la incorporación de otros monómeros. Preferiblemente se trata en el caso de copolímeros de aquellos que están formados exclusivamente por unidades poliméricas, que resultan de la incorporación del metacrilonitrilo y de al menos un monómero M2 elegido entre el ácido acrílico, metacrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico y ésteres alquílicos de ácido metacrílico al copolímero.

Los monómeros M2 preferidos son el ácido acrílico, metacrílico, el éster alquílico C_{1-20} de ácido acrílico y el éster alquílico del ácido metacrílico.

Se prefiere en particular un monómero M2 procedente del grupo del ácido acrílico, metacrílico, éster metílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido metacrílico, éster propílico de ácido acrílico, éster propílico de ácido metacrílico, éster isopropílico de ácido acrílico, éster isopropílico de ácido metacrílico, éster octílico de ácido acrílico, éster octílico de ácido metacrílico, éster decílico de ácido acrílico, éster decílico de ácido metacrílico, éster laurílico de ácido acrílico, éster laurílico de ácido metacrílico, éster miristílico de ácido acrílico, éster miristílico de ácido metacrílico, éster cetílico de ácido acrílico, éster cetílico de ácido metacrílico, éster estearílico de ácido acrílico, éster estearílico de ácido metacrílico, éster eicosílico de ácido acrílico, éster eicosílico de ácido metacrílico, preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster metílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido metacrílico, éster laurílico de ácido acrílico, éster laurílico de ácido metacrílico, éster estearílico de ácido acrílico, éster estearílico de ácido metacrílico.

En particular se trata en el caso del monómero M2 del ácido acrílico, metacrílico, éster metílico de ácido acrílico y/o, éster metílico de ácido metacrílico, en particular de éster metílico de ácido metacrílico.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención contienen preferiblemente microesferas huecas a base de un copolímero de metacrilonitrilo-éster metílico de ácido metacrílico.

Se prefiere en particular que en las microesferas se encierren hidrocarburos volátiles o en forma de gas, como por ejemplo, el propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y neopentano.

Se prefieren en particular las microesferas huecas que contienen isopentano.

La composición endurecible conforme a la invención contiene las microesferas huecas preferiblemente en una cantidad de 0,01 hasta un 5% en peso, especialmente del 0,1 hasta el 2,5% en peso, especialmente del 0,2% hasta el 1% en peso, respecto al peso total de la composición endurecible.

Además de las microesferas huecas mencionadas las composiciones conforme a la invención pueden contener uno o varios materiales de relleno.

Como otros materiales de relleno son especialmente adecuados, por ejemplo, la creta, el polvo de cal, el ácido silíci-

co precipitado y/o pirógeno, la bentonita, el carbonato de magnesio, la tierra de diatomeas, tierra de arcilla, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro, arena, cuarzo, piedra de lumbre, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos como el hollín y el grafito. Además también se pueden emplear materiales orgánicos de relleno, en particular fibras de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, picado de madera, paja cortada, cáscaras de grano, otros pedazos de fibra cortada y corteza de nueces triturada. Además las fibras cortas como las fibras de vidrio, los filamentos de vidrio, el poliacrilonitrilo, las fibras de carbón, fibras de Kevlar o de polietileno también se pueden añadir como fibras cortas. El polvo de aluminio es asimismo adecuado como material de relleno.

Además son también adecuados como materiales de relleno las esferas huecas con una envuelta mineral o bien plástica, que se diferencian de las microesferas huecas especiales mencionadas antes. Puede tratarse de esferas huecas de vidrio, que se comercializan bajo el nombre comercial de Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico se obtienen con los nombres de Expancel® o bien Dualite®. Estas se componen de materias orgánicas e inorgánicas, cada una de las cuales con un diámetro de 1 mm o menor, preferiblemente de 500 µm o menos.

Los materiales de relleno se emplean preferiblemente en una cantidad de 1 hasta 200 partes en peso, respecto a 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi. Se prefieren los porcentajes en peso de 5 hasta 125, en particular de 10 hasta 60, partes en peso de materiales de relleno respecto a 100 partes en peso del polímero terminado en el grupo alcoxi y/o aciloxi. Se puede emplear un único material de relleno o una combinación de varios materiales de relleno. Estas cantidades se refieren al contenido total en materiales de relleno en las composiciones endurecibles, es decir a la suma de partes en las microesferas huecas especiales contenidas obligatoriamente antes mencionadas y a otros materiales de relleno.

En la mayoría de aplicaciones los materiales de relleno son los que conceden la tixotropía a los preparados. Dichos materiales de relleno se han descrito también como aditivos reológicos o medios auxiliares, por ejemplo, geles de sílice, aerosoles, carbono, hollín o plásticos inflables como el PVC. Además se pueden emplear como modificadores reológicos los siguientes aditivos orgánicos: el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos, los derivados de urea y los derivados de poliurea.

En una configuración especial de la composición endurecible conforme a la invención ésta contiene un ácido silícico altamente disperso como material de relleno, con una superficie BET de 10 hasta 90 m^2/g, en particular de 35 hasta 65 m^2/g. En su utilización un ácido silícico de este tipo no provoca ningún incremento de la viscosidad de la composición, pero sí un refuerzo del preparado endurecido. Sobre este refuerzo se mejora, por ejemplo, la resistencia inicial, la resistencia a la cizalladura de corte y la adherencia de los materiales adhesivos, impermeabilizantes y de revestimiento,

Se emplea preferiblemente un ácido silícico altamente disperso con una superficie BET de 45 a 55 m^2/g, en particular con una superficie BET de unos 50 m^2/g. Este tipo de ácidos silícicos presentan la ventaja adicional de un tiempo de manipulación recortado en un 30 hasta 50%, en comparación con los ácidos silícicos con mayor superficie BET. Otra ventaja reside en que el ácido silícico altamente disperso mencionado se puede incorporar a la composición endurecible conforme a la invención en una concentración considerablemente elevada, sin que las propiedades de flujo de la composición se vean perjudicadas.

Asimismo se pueden emplear ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados con una superficie BET elevada, preferiblemente con 100-250 m^2/g, en particular 110-170 m^2/g, como material de relleno. La incorporación de este tipo de ácidos silícicos es comparativamente larga y por tanto costosa. Además se introduce gran cantidad de aire en el producto, que se deberá eliminar de forma minuciosa y pesada. Por otro lado, se puede conseguir el efecto de un refuerzo del preparado endurecido a base de una superficie de BET mayor para un porcentaje en peso de ácido silícico menor. De este modo se pueden introducir otras sustancias, con el fin de mejorar el preparado conforme a la invención en lo que se refiere a otros requisitos.

En una configuración preferida de la composición endurecible conforme a la invención ésta contiene al menos otro material de relleno, preferiblemente una creta, que asimismo se puede revestir.

En principio todos los componentes que son adecuados para estos fines se pueden emplear como otros materiales de relleno. Sin embargo, las composiciones endurecibles conforme a la invención no suelen contener microesferas huecas de polímeros que contienen cloruro de vinilideno, ni ninguna sustancia que tenga cloro. Se garantiza con ello que en la disgregación o combustión de las composiciones endurecibles conforme a la invención o bien en los productos endurecidos fabricados no se forman compuestos que contienen cloro que son perjudiciales para la salud y e medio ambiente.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención pueden contener todas las sustancias auxiliares y aditivos varios que se atribuyen normalmente a dichas composiciones, en particular sustancias adhesivas, impermeabilizantes o de revestimiento que reticulan el silano. Estas podrán aportar a las composiciones unas mejores propiedades

elásticas, una mayor capacidad de recuperación, una mayor capacidad transformadora, un tiempo de transformación suficientemente largo, una velocidad de endurecimiento rápida y una escasa adherencia residual. Entre estos aditivos se encuentran, por ejemplo, aglutinantes, catalizadores así como plastificantes. Además las composiciones pueden contener otros aditivos como estabilizadores, antioxidantes, diluidores reactivos, medios desecantes, estabilizadores de rayos UV, medios antienvejecimiento, medios auxiliares reológicos, pigmentos colorantes o pastas colorantes, fungicidas, medios ignifugantes y/o disolventes en un volumen pequeño.

Así las composiciones pueden contener, por ejemplo, agentes desecantes. Como desecantes son adecuados todos los compuestos que reaccionan con agua formando un grupo inerte frente a los grupos reactivos presentes en la composición, y de aquí que experimenten pequeños cambios en su peso molecular. Además la reactividad del medio desecante frente a la humedad que ha penetrado en la composición debe ser mayor que la reactividad de los grupos finales del polímero que tiene grupos sililo presentes en las composiciones conforme a la invención.

Los isocianatos son adecuados como agentes desecantes. También los silanos se pueden emplear como desecantes, por ejemplo, los silanos de vinilo, como el 3-vinilpropiltrietoxisilano, benzamidosilano, como el bis(N-metilbenzamido) metiletoxisilano, o bien los carbamatosilanos, como el carbamatometiltrimetoxisilano. También es posible el uso de metil-, etil-, viniltrimetoxisilano o bien otros alquiltrimetoxisilanos, el tetrametilsilano, tetraetoxisilano o bien etiletoxisilano. Aquí se prefieren el viniltrimetoxisilano y el tetraetoxisilano.

Finalmente como desecantes también se pueden emplear los ortoformiatos o bien ortoacetatos de alquilo, por ejemplo, el ortoformiato de metilo o de etilo, el ortoacetato metílico o etílico.

En caso de añadir desecantes se emplean preferiblemente en una cantidad de hasta 10 partes en peso respecto a 100 partes en peso del polímero terminado en el grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano.

Según una configuración preferida de la composición endurecible conforme a la invención ésta contiene un plastificante.

Por un plastificante se entiende una sustancia que disminuye la viscosidad de las composiciones y por tanto facilita la capacidad de transformado y además la flexibilidad y capacidad de extensión de las composiciones. Se pueden emplear uno o varios plastificantes.

Se prefiere que el plastificante sea un éster de un ácido graso, un éster de un ácido dicarboxílico, un éster de ácidos grasos epoxidados o que lleven grupos OH, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido ftálico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un poliéter plastificante, un poliestireno, un plastificante hidrocarbonado y una parafina clorada, así como mezclas de dos o varios de los mismos. Estos plastificantes combinan su función como tal – mejora de la capacidad de transformado, mejora de la flexibilidad y de la capacidad de extensión de las composiciones – con una capacidad de resaltar de forma adecuada otras propiedades preferidas. Así mediante la elección apropiada de uno de estos plastificantes o bien de una combinación específica de los mismos se pueden poner de manifiesto otras propiedades preferidas de las composiciones endurecibles conforme a la invención, por ejemplo, la capacidad de gelificación de los polímeros, la elasticidad en frío o la resistencia en frío o bien algunas propiedades antiestáticas.

Por ejemplo del grupo de ésteres de ácido ftálico son adecuados el ftalato dioctílico, ftalato dibutílico, ftalato diisoundecílico, ftalato diisononílico o el ftalato butilbencílico, de los adipatos, el adipato dioctílico, adipato diisodecílico, además el succinato isodecílico, sebacato dibutílico o bien el oleato de butilo.

Del poliéter plastificante se emplean preferiblemente los polietilenglicoles con grupos finales, por ejemplo, el éter glicoldi-C_{1-4}-alquílico de polietileno o de polipropileno, en especial los éteres dimetílicos o dietílicos de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos.

Asimismo como plastificantes son adecuados, por ejemplo, los ésteres del ácido abietínico, del ácido butírico, del ácido acético, del ácido propiónico, del ácido tiobutírico, del ácido cítrico, ésteres a base de nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. También son adecuados, por ejemplo, los ésteres asimétricos del éster monooctílico de ácido adipínico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Además como plastificantes son adecuados los éteres puros o mixtos de alcoholes C_{4-16} ramificados o lineales, monofuncionales o bien mezclas de dos o más éteres distintos de dichos alcoholes, por ejemplo, el éter dioctílico (que se comercializa como Cetiol OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Asimismo en el ámbito de la presente invención son adecuados como plastificantes los diuretanos, que se pueden fabricar por ejemplo por la reacción de los dioles con grupos terminales OH con los isocianatos monofuncionales,

donde la estequiometria se elige de manera que básicamente reaccionan todos los grupos OH libres. Opcionalmente se puede eliminar el isocianato en exceso, mediante la destilación de la mezcla de reacción. Otro método para la fabricación de diuretanos consiste en la reacción de los alcoholes monofuncionales con los diisocianatos, donde a ser posible reaccionan todos los grupos NCO.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención pueden contener hasta 400 partes en peso de plastificante respecto a 100 partes en peso de polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano. Se prefieren porcentajes en peso de 5 hasta 150, en particular de 50 hasta 125. Los porcentajes en peso de plastificante se refieren a 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano.

Una viscosidad demasiado elevada de la composición endurecible conforme a la invención para determinadas aplicaciones se podrá reducir de forma simple y conveniente empleando un diluyente reactivo sin que se produzcan signos de disgregación (por ejemplo, migración del plastificante) en la masa endurecida.

Preferiblemente el diluyente reactivo presenta al menos un grupo funcional que tras la aplicación reacciona con la humedad o bien el oxígeno ambiental. Ejemplos de estos grupos son los grupos sililo, grupos isocianato, grupos vinílicos insaturados y sistemas insaturados varias veces.

Como diluyente reactivo se pueden emplear todos los compuestos que son miscibles con la composición endurecible conforme a la invención mientras se reduce la viscosidad y disponen de al menos un grupo reactivo con el aglutinante, solo o como combinación de varios compuestos.

La viscosidad del dliuyente reactivo es preferiblemente inferior a 20.000 mPas, en particular de 1-6.000 mPas, especialmente de 100 – 1.000 mPas (Brookfield RVT, 23ºC, Spindel 7, 10 U/min).

Como diluyentes reactivos se pueden emplear, por ejemplo, las sustancias siguientes: los polialquilenglicoles que reaccionan con los isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), alquiltrimetoxisilanos, alquiltrietoxisilanos, como el metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, así como el trimetoxisilano de vinilo, trimetoxisilano de fenilo, trietoxisilano de fenilo, trimetoxisilano de octilo, tetraetoxisilano, dimetoximetilsilano de vinilo, trietoxisilano de vinilo, triacetoxisilano de vinilo, isooctiltrimetoxisilano, isooctiletoxisilano, carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo, carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo, hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.

Además los polímeros siguientes de Kaneka Corp. Se emplean como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

Como diluyentes reactivos son adecuados los polímeros que se fabrican a base de una estructura básica orgánica mediante el injerto con un silano de vinilo o por reacción del poliol, poliisocianato y alcoxisilano.

Por un poliol se entiende un compuesto que contiene en una molécula dos o más grupos OH. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios.

Los polioles adecuados son, por ejemplo, los dioles alifáticos como el etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener además otros grupos funcionales como ésteres, carbonatos, amidas.

Para fabricar un diluyente reactivo por reacción del poliol con el poliisocianato y el alcoxisilano se hace reaccionar el correspondiente componente de poliol con al menos un isocianato difuncional. Como isocianato difuncional se tiene en cuenta que cada isocianato va acompañado de dos grupos isocianato, pero en general en el ámbito de la presente invención se prefieren compuestos con dos hasta cuatro grupos de isocianato, en particular con dos hasta cuatro grupos de isocianato y especialmente con dos grupos isocianato. Los alcoxisilanos tienen preferiblemente grupos alcoxisililo con dos y tres grupos alcoxisililo.

Como poliisocianatos para fabricar un diluyente reactivo son adecuados, por ejemplo, el diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato, bis(2-isocianato-etil)fumarato, así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de hexahidro-1,3- o 1,4-fenileno. Diisocianato de benzidina, diisocianato de naftalin-1,5, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- ó 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o bien diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)o sus derivados cicloalquílicos parcial o totalmente hidrogenados, por ejemplo, el MDI(H12-MDI) totalmente hidrogenado, el diisocianato difenilmetano con un grupo alquilo sustituido, por ejemplo, mono-, di-,

tri- o bien tetraalquildifenilmetano, así como sus derivados cicloalquílicos parcial o totalmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, éster etílico de ácido ftálico-diisocianato, 1-clorometilfenil-2,4- o 2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o bien -2,6-diisocianato, diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre, como los que se obtienen por la reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o bien sulfuro de dihidroxidihexilo, los di- y triisocianatos de ácidos grasos di- y trimericos a base de dos o más de los diisocianatos mencionados.

Asimismo se pueden emplear como poliisocianatos los isocianatos trivalentes o polivalentes, como por ejemplo los que se obtienen por oligomerización de los diisocianatos, en particular por oligomerización de los mencionados isocianatos. Ejemplos de dichos poliisocianatos tri y polivalentes son los tri-isocianuratos de HDI o bien IPDI o sus mezclas, así como el poliisocianato de polifenilmetileno, como el que se obtiene por fosgenación de productos de productos de condensación de anilina-formaldehido.

Los diluyentes reactivos se pueden emplear en proporciones de peso similares a los plastificantes en las composiciones endurecibles conforme a la invención.

Los diluyentes reactivos antes mencionados pueden actuar también como medios desecantes (adicionales), siempre que presenten un peso molecular (M_n) inferior a unos 5.000 g/mol y disponen de grupos finales cuya reactividad frente a la humedad penetrada es al menos tan grande, preferiblemente mayor que la reactividad de los grupos reactivos de los polímeros que tienen grupos sililo contenidos en las composiciones conforme a la invención.

Para reducir la viscosidad de la composición endurecible conforme a la invención se pueden emplear disolventes además o en lugar de un diluyente reactivo.

Como disolventes son adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, los hidrocarburos halogenados, los alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes esterificados, cetoalcoholes, cetoéteres, cetoésteres y ésteres etéreos. Preferiblemente se emplean los alcoholes, puesto que en este caso la estabilidad en el almacenamiento se incrementa. Se prefieren los alcoholes C_{1-10}, en particular el metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol.

La composición endurecible conforme a la invención puede contener además uno o varios agentes aglomerantes. Por aglomerante se entiende una sustancia que mejora las propiedades de adherencia de las capas adhesivas sobre las superficies.

Se pueden emplear agentes aglomerantes convencionales, conocidos por el experto (agentes adherentes) solos o como combinación de varios compuestos. Son adecuados, por ejemplo, las resinas, los oligómeros de terpeno, las resinas de cumarona/indeno, las resinas alifáticas, resinas petroquímicas y las resinas fenólicas modificadas. En el ámbito de la presente invención son adecuadas las resinas hidrocarbonadas, por ejemplo, las que se obtienen por polimerización de terpenos, principalmente α, β-pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros se realiza en general en forma catiónica mediante la iniciación con catalizadores e Friedel-Crafts. Respecto a las resinas de terpeno se conocen los copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estireno, α-metilestireno, isopreno y similares. Las mencionadas resinas se utilizan, por ejemplo, como medios aglomerantes para sustancias adhesivas y materiales de revestimiento. Asimismo son adecuadas las resinas de terpeno-fenol, las cuales se sintetizan mediante la adición catalizada por ácidos de los fenoles a los terpenos o a la colofonia. Las resinas fenólicas de terpeno son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos y aceites y se mezclan con otras resinas, ceras y caucho. Asimismo las resinas de colofonia y sus derivados como ésteres o alcoholes son adecuadas en el ámbito de la presente invención como medios aglomerantes en el sentido antes mencionado.

Son especialmente adecuados los medios aglomerantes de silano, en particular los alcoxisilanos, con un grupo funcional (o varios) como, por ejemplo, un grupo amino, un grupo mercapto, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo vinilo, un grupo isocianato, un grupo isocianurato o un halógeno. Ejemplos son el γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, γ-mercaptopropiltrietoxisilano, γ-mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrietoxisilano, γ-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrietoxisilano, γ-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, β-carboxietiltrietoxisilano, β-carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano, N-β-(carboximetil) aminoetil-γ-aminopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, γ-acroiloxipropilmetiltrietoxisilano, γ-isocianatopropiltrimetoxisilano, γ-isocianatopropiltrietoxisilano, γ-isocianatopropilmetildietoxisilano, γ-isocianatopropilmetildimetoxisilano, tris(trimetoxisilil)isocianurato y γ-cloropropiltrimetoxisilano.

Como medios aglomerantes se emplean preferiblemente los aminosilanos (alcoxisilanos aminofuncionales o bien aminoalquilalcoxisilanos), como, por ejemplo, γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-aminopropiltrietoxisilano, γ-aminopropiltriisopropilsilano, γ-aminopropilmetildimetoxisilano, γ-aminopropilmetildietoxisilano, γ-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropiltrietoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, N-fenil- γ-aminopropiltrimetoxi-

silano, N-benzil- ɣ-aminopropiltrimetoxisilano, y N-vinilbenzil- ɣ-aminopropiltrietoxisilano, o bien aminosilanos oligómeros, como por ejemplo, el alquilpolisiloxano modificado con grupos aminoalquílicos (Dynasylan 1146).

Además como medio aglomerante se emplea preferiblemente un silano de fórmula general (II)

$R^1R^2N\text{-}R'\text{-}SiX'Y'Z'$ (II),

Donde
- R^1 y R^2 son, independientemente uno de otro, hidrógeno o radicales C_1-C_8-alquílicos
- R' es un radical hidrocarbonado bivalente, que opcionalmente contiene un heteroátomo, con 1-12 átomos de C, y
- X', Y', Z' independientemente uno de otro, son radicales C_1-C_8-alquilo, C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, de manera que al menos uno de los radicales es un grupo C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi.

Este tipo de compuestos presentan naturalmente una elevada afinidad hacia los componentes poliméricos enlazados de la composición endurecible conforme a la invención, pero también hacia un gran ancho de banda en superficies polares así como apolares, y por tanto contribuyen a la formación de una adherencia especialmente estable entre la composición de material adhesivo o de sellado y los sustratos que se van a pegar o impermeabilizar.

En lo que se refiere al grupo de enlace R' puede tratarse, por ejemplo, de un radical alquileno de cadena lineal o ramificada o cíclica, sustituido o no sustituido. El radical hidrocarbonado puede ser saturado o insaturado. Opcionalmente tanto el nitrógeno (N) como el oxígeno (O) pueden ser los heteroátomos. Es preferible que R' sea un radical hidrocarbonado con 1 hasta 6 átomos de C, en particular con 1 hasta 3 átomos de C, por ejemplo, el metileno o n-propileno.

Es preferible que X', Y', Z' independientemente uno de otro, sean un grupo metilo, etilo, metoxi o bien etoxi. Se prefiere que X', Y', Z' sean grupos alcoxi, en particular metoxi. Y es asimismo preferible que el grupo –SiX' Y' Z' sea un grupo dimetoximetil-sililo. En el caso de que X', Y' y/o Z' equivalgan a un grupo aciloxi, este puede ser, por ejemplo, el grupo acetoxi $–OCC\text{-}CH_3$.

El agente aglomerante en las composiciones endurecibles conforme a la invención se encuentra preferiblemente en una cantidad de 0,1 hasta 25 partes en peso, respecto a 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxisilano. Se prefieren porcentajes en peso de 0,5 hasta 10, en particular de 1 hasta 5, respecto a 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano.

La composición endurecible conforme a la invención puede constar de un catalizador (catalizador de condensación de silano o bien catalizador de endurecimiento o reticulación). Como catalizadores de reticulación para controlar la velocidad de endurecimiento de las composiciones conforme a la invención son adecuados, por ejemplo, los compuestos orgánicos metálicos como los compuestos de hierro o estaño, en particular los compuestos de 1,3-dicarbonilo del hierro como, por ejemplo, el acetilacetonato de hierro(III) o bien del estaño bi- o tetravalente como, por ejemplo, el bisacetilacetonato dibutílico de estaño, el (IV)-dicarboxilato dialquílico de estaño, por ejemplo, dilaurato dibutílico de estaño, maleato dibutílico de estaño o diacetato dibutílico de estaño o los correspondientes dialcoxilatos, por ejemplo, el dimetoxilato dibutílico de estaño. Incluso en los compuestos orgánicos de estaño se trata de catalizadores de fácil acceso y ya experimentados con una actividad importante. Por lo tanto la composición conforme a la invención en una configuración preferida está exenta de estaño. Por lo que las composiciones se pueden endurecer bien y rápidamente sin pérdida de calidad cuando se utilizan catalizadores alternativos.

Como catalizadores de endurecimiento alternativos se conocen los halogenuros de boro como el trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro y el triyoduro de boro o mezclas de los halogenuros de boro. Se prefieren los complejos de trifluoruro de boro como, por ejemplo, el eterato dietílico de trifluoruro de boro, que son fácilmente manejables como líquidos frente a los halogenuros de boro en forma de gas.

Además las aminas, los heterociclos de nitrógeno y los derivados de guanidina son adecuados para la catálisis. Un catalizador especialmente adecuado de este grupo es el 1,8-diazabiciclo-(5,4,0)-undec-7-eno (DBU).

Como catalizadores se emplean también los compuestos de titanio, aluminio y zirconio o bien mezclas de uno o varios catalizadores procedentes de uno o varios de los grupos mencionados antes. Por un lado también de este modo se puede evitar el empleo de compuestos de estaño y por otro lado se puede conseguir una mejor adherencia a las superficies orgánicas que normalmente se adhieren más como los acrilatos. Entre los catalizadores de titanio, aluminio y zirconio se prefieren los de titanio ya que con ellos se consiguen los mejores resultados en el endurecimiento.

Como catalizadores de titanio son adecuados los compuestos que presentan grupos hidroxi y/o grupos alcoxi sustituidos o no sustituidos, es decir alcóxidos de titanio de fórmula general

$Ti(OR^z)_4$,

donde R^z es un grupo orgánico, preferiblemente un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido con 1 hasta 20 átomos de C y los 4 grupos alcoxi $–OR^z$ son iguales o distintos. Además uno o varios de los radicales $–OR^z$ pueden ser sustituidos por grupos aciloxi $–OCOR^z$.

Asimismo son adecuados como catalizadores de titanio los alcóxidos de titanio, en los cuales uno o varios grupos alcoxi son sustituidos por un grupo hidroxi o átomos halógeno.

Además se pueden emplear complejos de quelatos de titanio.

Se pueden emplear también catalizadores de aluminio como catalizadores de endurecimiento, por ejemplo, alcóxidos de aluminio.

$Al(OR^z)_3$,

Donde R^z tien el significado anterior, es decir, un grupo orgánico, preferiblemente un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido con 1 hasta 20 átomos de C y los tres radicales R^z son iguales o distintos. En los alcóxidos de aluminio uno o varios de los radicales alcoxi pueden ser sustituidos por radicales aciloxi $–OC(O)R^z$.

Además se pueden emplear los alcóxidos de aluminio en los cuales uno o varios de los radicales alcoxi sean sustituidos por un grupo hidroxi o un halógeno.

De los catalizadores de aluminio descritos se prefieren los alcoholatos de aluminio puros en relación a su estabilidad frente a la humedad y a la dureza de las mezclas a los que se añaden. Además se prefieren los complejos de quelatos de aluminio.

Como catalizadores de zirconio son adecuados, por ejemplo: tetrametoxizirconio, tetraetoxizirconio.

Se emplean preferiblemente el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio, etilacetoacetato de triiisopropoxizirconio, Y el tris(etilacetoacetato) de isopropoxizirconio,

Además se pueden emplear, por ejemplo, acilatos de zirconio.

También se pueden emplear catalizadores de zirconio halogenados.

Además se pueden emplear también complejos de quelato de zirconio.

Además como catalizadores de endurecimiento se puede hacer referencia a las sales de ácido carboxílico de metales o también a una mezcla de dichas sales, de forma que éstas se eligen de los carboxilatos de los metales siguientes: calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o zirconio.

De los carboxilatos se prefieren los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio, potasio, bario, manganeso, y zirconio, puesto que presentan una elevada actividad. Se prefieren en particular los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, zinc, titanio y zirconio. Muy especialmente los carboxilatos de hierro y titanio.

El catalizador se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,001 hasta 10 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano. Se prefieren porcentajes en peso de 0,01 hasta 1, en particular de 0,03 hasta 0,5, muy especialmente inferiores a 0,1 de partes en peso de catalizador respecto a 100 partes en peso de polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano.

Se pueden emplear también mezclas de varios catalizadores para combinar los efectos preferidos.

En una configuración preferida de la invención las composiciones endurecibles contienen además al menos un polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi y de microesferas huecas especias al menos uno de los catalizadores antes mencionados. Contiene en particular al menos un plastificante y en especial al menos un agente aglomerante. Las cantidades y las cantidades preferidas en las cuales se encuentran estas sustancias equivalen pues a lo indicado antes en la descripción de la sustancia contenida correspondiente.

La composición endurecible conforme a la invención puede contener además antioxidantes como aditivos adicionales. Preferiblemente el porcentaje de antioxidantes de hasta 7 partes en peso, respecto a 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi, en particular de hasta 5 partes en peso.

La composición puede contener además estabilizadores de los rayos UV (absorbedores de rayos UV). Preferiblemente el porcentaje en estabilizadores de rayos UV es de hasta 2 partes en peso, respecto a las 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxi, y/o aciloxi, especialmente de 1 parte en peso. Como estabilizadores de los rayos UV son especialmente adecuados los conocidos Hindered Amine Light Stabilisators (HALS). En el entorno de la presente invención es preferible emplear un estabilizador de rayos UV que lleve un grupo sililo y se incorpore al producto final en el proceso de reticulado o endurecimiento. Aquí son especialmente apropiados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA). Además también se pueden añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles impedidos estéricamente, fósforo y/o azufre.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención pueden contener además hasta 10 partes en peso de otros aditivos, respecto a las 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano. Por ejemplo, vienen al caso como otros aditivos los pigmentos, estabilizadores, medios contra el envejecimiento, fungicidas y medios ignifugantes.

En otra configuración preferida de la composición endurecible conforme a la invención ésta contiene

- 100 partes en peso del polímero terminado en un grupo alcoxi y/o aciloxi,
- 0,5-10 partes en peso de aglomerante,
- 5-150 partes en peso de plastificante,
- 0,01-1 partes en peso de catalizador,
- 5-125 partes en peso de material de relleno,
- 0,1-10 partes en peso de desecante, así como
- 0-10 partes en peso de otros aditivos, como pigmentos, estabilizadores, absorbedores de rayos UV, medios que protegen del envejecimiento, antioxidantes, medios auxiliares reológicos, diluyentes o diluyentes reactivos y/o disolventes, así como fungicidas y medios ignifugantes,

donde el material de relleno contiene las microesferas huecas de un copolímero, que se obtiene por polimerización del metacrilonitrilo y de al menos un monómero M2, que se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos de ácido acrílico y los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, donde el copolímero comprende un máximo de un 5% en peso de unidades procedentes de otros monómeros adicionales y carece de unidades que contienen cloro.

Las composiciones basadas en estas condiciones conducen a unas sustancias de revestimiento, adhesivas o impermeabilizantes que presentan al mismo tiempo una buena resistencia y elasticidad. Mediante una proporción en peso específica de la composición pueden ajustarse las propiedades de forma precisa al campo de aplicación correspondiente.

En lo que se refiere a los representantes preferidos de cada una de las sustancias y a sus cantidades sirve lo que se ha mencionado antes.

En otra configuración preferida la viscosidad de la composición endurecible es de 5.000 hasta 500.000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield tipo RVDVII+, Spindel nr. 7, 10 Upm a 23ºC). La viscosidad es preferiblemente de 50.000 hasta 300.000 mPas. Estas viscosidades facilitan una buena manejabilidad de las composiciones.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de una composición endurecible conforme a la invención, que se caracteriza por que al menos se mezclan

a) Un polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)

$$-A_n\text{-R-SiXYZ} \qquad \text{(I)}$$

donde
- A equivale a un grupo de enlace bivalente
- R equivale a un radical hidrocarbonado bivalente que opcionalmente contiene un heteroátomo con 1-12 átomos de C, y
- X, Y, Z equivalen, independientemente uno de otro, a un radical C_1-C_8-alquilo, C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, donde al menos uno de los radicales X, Y, Z es un radical C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, y
- n es 0 o bien 1; y

b) Microesferas huecas a base de un copolímero, que se obtiene por polimerización del metacrilonitri-

lo y al menos un monómero M2, que se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos de ácido acrílico y los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, donde el copolímero comprende un máximo de un 5% en peso de unidades procedentes de otros monómeros adicionales y carece de unidades que contienen cloro

así como opcionalmente agentes aglomerantes, catalizadores, desecantes, plastificantes, otros materiales de relleno y/o otros aditivos.

Cada uno de los componentes o constituyentes de la composición endurecible conforme a la invención, así como cada uno de los grupos o radicales e índices se han definido tal como se ha indicado con anterioridad.

Preferiblemente en el procedimiento conforme a la invención para la fabricación de una composición endurecible se elíge la secuencia siguiente, que de todas formas no es obligatoria: Inicialmente se coloca el agente aglomerante así como el plastificante en caso de que existan, y se mezcla con el agente desecante. A continuación se añade el polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano agitando continuamente, antes de añadir las microesferas huecas y opcionalmente material de relleno o aditivos. Por último se añade el catalizador si es preciso. Preferiblemente se lleva a cabo el procedimiento con el mayor grado posible de exclusión de la humedad, por ejemplo, trabajando bajo una atmósfera inerte.

En el caso de las composiciones endurecibles conforme a la invención se trata preferiblemente de sustancias de revestimiento, impermeabilizantes, adhesivas capaces de reticular el silano.

Otro objetivo de la invención es la utilización de una composición endurecible conforme a la invención o bien una composición endurecible, fabricada según el procedimiento conforme a la invención descrito antes, como adhesivo para pegar plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, material transformado de madera, papel, material de papel, goma y tejidos o bien como material impermeabilizante para impermeabilizar componentes o piezas, en particular para impermeabilizar fugas.

En este tipo de aplicaciones se puede incorporar bien y aplicar la composición endurecible conforme a la invención y eso facilita una buena resistencia tras el endurecimiento, de manera que los productos endurecidos se caracterizan en particular por un módulo bajo y al mismo tiempo una ductilidad elevada.

A continuación se aclara la invención con ayuda de los ejemplos, de manera que los ejemplos sirven meramente para ilustrar la invención y no representan ninguna limitación de la idea de la invención.

Ejemplos

En las cantidades que se indican a continuación se trata de porcentajes en peso mientras no se diga lo contrario.

1 Materiales impermeabilizantes

Se fabrican materiales impermeabilizantes con una composición conforme a la tabla 1. En el caso de la composición B1 se trata de una composición endurecible conforme a la invención. La composición comparativa V1 no está de acuerdo con la invención. No contiene microesferas huecas libres de unidades que contienen cloro.

Tabla 1:

Número de material	Nombre comercial	Designación general del material	B1(%)	V1(%)
1		Polímero orgánico terminado en grupo silano	19.85	19,85
2	Jayflex DIUP	Diisoundecilftalato	27,80	27,80
3	Socal U1S2	Carbonato de potasio revestido de ácido estearínico	42,25	42,25
4	Expancel 920 DE 40 d 30	Microesferas huecas de un copolímero de metacrilonitrilo y metacrilato de metilo, que contiene isobutano	0,45	-
5	Expandel 461 DET 40 d 25	Microesferas huecas de un terpolímero a base de cloruro de vinilideno, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo, que contiene isobutano	-	0,45
6	Dióxido de titanio	Dióxido de titanio	3,00	3,00
7	Disparlon 6500	Cera de poliamida sintética	3,50	3,50
8	Eversorb 74	2-(2'-hidroxi-3,5'-di-tert-amilfenil)-benzotriazol	0,30	0,30
9	Eversorb 90	Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato	0,30	0,30

10	Geniosil XL 10	Viniltrimetoxisilano	1,50	1,50
11	Geniosil GF96	(3-aminopropil)trimetoxisilano	0,50	0,50
12	Dynasylan 1146	Con polisiloxano alquílico modificado por grupos aminoalquilo	0,50	0,50
13	Catalizador de Metatina 740	Cetonato di-n-butílico de estaño	0,05	0,05

Instrucciones de fabricación para la materia prima nr. 1

El polímero orgánico terminado en un grupo silano se ha fabricado del modo siguiente: 282 g (15 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,0) se secaban en un matraz de tres bocas a 100ºC en vacío. Bajo una atmósfera de nitrógeno se añadían a 80ºC 0,1 g de Borchi Kat 24 (2-etilhexanoato de bismuto) y a continuación se mezclaban con 7,2 g (32 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (contenido en NCO = 18,4%). Tras una agitación de una hora a 80ºC se enfriaba el polímero formado y seguidamente se mezclaba con 6 g de trimetoxisilano vinílico.

Instrucciones de fabricación para sustancias impermeabilizantes conforme a la tabla 1

La fabricación de las sustancias impermeabilizantes B1 y V1 se realizaba en un mezclador planetario-disolvedor conforme al siguiente modo de proceder:

1. Pesada de materia prima 1
2. Pesada de materia prima 2
3. Mezcla a temperatura ambiente
4. Pesada de materias primas 3, 6, 7, 8 y 9 y mezcla a temperatura ambiente durante 5 minutos
5. Pesada de microesferas huecas (materias primas 4 ó 5) y mezcla a temperatura ambiente, 3 minutos
6. Extraer el vacío
7. Calentar agitando en vacío a aproximadamente 85ºC
8. Agitar en vacío a aproximadamente 85ºC durante 20 minutos
9. Enfriar a aproximadamente 55ºC
10. Pesada de materia prima 10
11. Mezcla durante 3 minutos
12. Pesada de materia prima 11 y 12
13. Mezcla de 2 minutos
14. Pesada de materia prima 13
15. Extraer el vacío
16. Mezcla en el vacío, 10 minutos

2 Propiedades mecánicas

De los materiales impermeabilizantes conforme a los ejemplos B1 y V1 se han fabricado unas muestras y éstas se han examinado según el módulo para una ductilidad y alargamiento de rotura del 100%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

La fabricación de muestras y el examen del comportamiento de tracción se realizaba a 23ºC conforme a DIN EN ISO 8339-A con aluminio anodizado como material soporte.

Tabla 2

Material impermeabilizante	Módulo (N/mm^2)	Alargamiento de rotura (%)
B1	0,7	244
V1	0,8	170

Tal como se deduce de la tabla 2, mediante el uso de microesferas huecas a base de un copolímero de metacrilonitrilo/metacrilato de metilo, se obtienen materiales impermeabilizantes libres de unidades que contienen cloro, que se caracterizan por un módulo ligeramente mejorado gracias a un alargamiento de rotura claramente mejorado.

REIVINDICACIONES

1. Composición endurecible, que contiene
(a) un polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano, que contiene al menos un grupo final de fórmula general (I)

$$-A_n-R-SiXYZ \qquad (I)$$

en el cual
- A equivale a un grupo de enlace bivalente
- R equivale a un radical hidrocarbonado bivalente que opcionalmente contiene un heteroátomo con 1-12 átomos de C, y
- X, Y, Z equivalen, independientemente uno de otro, a un radical C_1-C_8-alquilo, C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, donde al menos uno de los radicales X, Y, Z es un radical C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, y
- N es 0 o bien 1; y

(b) microesferas huecas a base de un copolímero, que se obtiene por polimerización del metacrilonitrilo y al menos un monómero M2, que se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos de ácido acrílico y los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, donde el copolímero comprende un máximo de un 5% en peso de unidades procedentes de otros monómeros adicionales y carece de unidades que contienen cloro.

2. Composición endurecible conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el polímero terminado en el grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano presenta al menos dos grupos finales de fórmula general (I).

3. Composición endurecible conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por que X equivale a un grupo alquilo C_1-C_8 e Y y Z corresponden ambos a un grupo alcoxi C_1-C_8 o bien X, Y y Z corresponden a un grupo alcoxi C_1-C_8.

4. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el grupo alquilo C_1-C_8 es un metilo o etilo, en particular un grupo metilo, y el grupo alcoxi C_1-C_8 se trata de un grupo metoxi o etoxi, en particular un grupo metoxi.

5. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la estructura básica del polímero terminado en alcoxisilano y/o aciloxisilano se elige del grupo de poliuretanos, poliéteres, poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, polimetacrilamidas, ésteres de polivinilo, poliolefinas, resinas alquídicas, resinas fenólicas, polímeros de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, así como copolímeros de una o más de las citadas estructuras.

6. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que las microesferas huecas consisten en un copolímero que se obtiene polimerizando metacrilonitrilo y al menos un monómero M2, que se elige del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico, y ésteres alquílicos de ácido metacrílico, donde el copolímero no consta de ninguna unidad procedente de monómeros adicionales

7. Composición endurecible conforme a la reivindicación 6, que se caracteriza por que las microesferas huecas constan de un copolímero de metacrilato de metilo-acrilonitrilo.

8. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que comprende las microesferas huecas en una cantidad del 0,01 al 5% en peso, en base al peso total de la composición endurecible.

9. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que no comprende microesferas huecas de polímeros que contienen cloruro de vinilideno.

10. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que no comprende materiales de relleno que contengan cloro.

11. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que comprende un plastificante, en particular un plastificante que se elige entre un éster de ácido graso, un éster de ácido dicarboxílico, un éster de un ácido graso que tiene grupos OH o bien un ácido graso epoxidado, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido ftálico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un plastificante poliéter, un poliestireno, un plastificante-hidrocarbonado y una parafina clorada, así como mezclas de dos o más de los mismos.

12. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que no

contiene estaño.

13. Composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que comprende
- 100 partes en peso de polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano,
- 0,5-10 partes en peso de aglomerante
- 5-150 partes en peso de plastificante
- 0,01-1 partes en peso de catalizador,
- 5-125 partes en peso de material de relleno,
- 0,1-10 partes en peso de un medio secante, así como opcionalmente
- 0-10 partes en peso de otros aditivos, como pigmentos, estabilizadores, absorbedores de rayos UV, medios antienvejecimiento, antioxidantes, medios reológicos, diluyentes o bien diluyentes reactivos y/o disolventes, así como fungicidas y productos ignifugantes,

donde el material de relleno contiene microesferas huecas a base de un copolímero, que se obtiene por polimerización de metacrilonitrilo y de al menos un monómero M2 elegido entre el ácido acrílico, metacrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico y ésteres alquílicos de ácido metacrílico, de manera que el copolímero contiene como máximo un 5% en peso de unidades, que se atribuyen a otros monómeros y no contiene unidades con cloro.

14. Método para la fabricación de una composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 13, que se caracteriza por que al menos se mezclan

(a) un polímero terminado en un grupo alcoxisilano y/o aciloxisilano, que contiene al menos un grupo final de fórmula general (I)

$$-A_n-R-SiXYZ \qquad (I)$$

en el cual
- A equivale a un grupo de enlace bivalente
- R equivale a un radical hidrocarbonado bivalente que opcionalmente contiene un heteroátomo con 1-12 átomos de C, y
- X, Y, Z equivalen, independientemente uno de otro, a un radical C_1-C_8-alquilo, C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, donde al menos uno de los radicales X, Y, Z es un radical C_1-C_8-alcoxi o bien C_1-C_8-aciloxi, y
- n es 0 o bien 1; y

b) microesferas huecas a base de un copolímero, que se obtiene por polimerización del metacrilonitrilo y al menos un monómero M2, que se elige entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos de ácido acrílico y los ésteres alquílicos del ácido metacrílico, donde el copolímero comprende un máximo de un 5% en peso de unidades procedentes de otros monómeros adicionales y carece de unidades que contienen cloro,

así como opcionalmente aglutinantes. Catalizadores, desecantes, plastificantes, otros materiales de relleno y/o otros aditivos.

15. Uso de una composición endurecible conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 13 o bien de una composición endurecible fabricada según un procedimiento conforme a la reivindicación 14 para pegar plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, material de carpintería, papel, material de papelería, gomas y tejidos o bien para impermeabilizar componentes o piezas.