

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 539**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)  
**C08K 5/10** (2006.01)  
**C08L 75/10** (2006.01)  
**C08L 75/00** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2008 E 08154390 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2108669**

54 Título: **Composiciones de sellado, que endurecen con la humedad, con buena estabilidad al almacenamiento y baja pegajosidad superficial**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.05.2013**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
ZUGERSTRASSE 50  
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

**ONUOHA, UKIWO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 405 539 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de sellado, que endurecen con la humedad, con buena estabilidad al almacenamiento y baja pegajosidad superficial.

### Campo técnico.

- 5 La presente invención se refiere al ámbito de las composiciones que endurecen con la humedad, así como a su uso como selladores.

### Estado de la técnica.

Desde hace mucho tiempo, en las composiciones que endurecen con la humedad se utilizan plastificantes para controlar las propiedades de aplicación de la composición polímera. Sin embargo, estos plastificantes exhiben el gran inconveniente de migrar, es decir, los plastificantes se desplazan, con el tiempo, hacia la superficie después del endurecimiento y ahí generan pegajosidad superficial. Además, los plastificantes tienen la capacidad de transportar hacia la superficie monómeros que no han reaccionado o, respectivamente, oligómeros de bajo peso molecular, lo cual contribuye a incrementar la pegajosidad. Según la experiencia, la migración resulta reforzada por temperaturas elevadas. Sobre las superficies pegajosas se acumulan fácilmente partículas de suciedad o pequeños insectos, lo que en el caso de aplicaciones que exigen un aspecto estético impecable tales como, por ejemplo el sellado visible de fachadas, se considera un inconveniente de este tipo de composiciones.

Además, debido a la migración, la composición pierde plastificantes en su interior, por lo que la elasticidad de las composiciones endurecidas se reduce fuertemente con el tiempo, de manera que las composiciones se fragilizan. Una composición con la elasticidad reducida de esta forma pierde a menudo la capacidad para transmitir de manera suficientemente constante las fuerzas que se producen entre dos sustratos, por lo que se pierde la adhesión. Adicionalmente, a causa de la migración del plastificante en el interior de la composición, se forman espacios vacíos lo que, antes o después, dará lugar a fisuras. Por lo tanto, la migración del plastificante contribuye a la pérdida de propiedades que son esenciales para un sellador, a saber el sellado y la adhesión al sustrato.

El documento US2005/0277734A1 da a conocer composiciones de poliuretano de un único componente que se utilizan como pasta obturadora. Además, en la Tabla 1 del documento US2005/0277734A1 se describe una composición que comprende:

- 1 a 8% en peso de oleato metílico,
- 40 a 60% en peso de poliol de poliéter,
- 2 a 6% en peso de diisocianato de tolueno.

30 El uso de oleatos metílicos en esta composición de poliuretano no produce ninguna influencia negativa sobre la estabilidad al almacenamiento (véanse los párrafos [0007], [0010] y [0048]).

### Compendio de la invención.

Por lo tanto, la misión de la presente invención es poner a disposición composiciones polímeras que endurecen con la humedad y que exhiben una reducida migración del plastificante y, por consiguiente, tienen una pegajosidad superficial reducida de la composición endurecida.

Sorprendentemente, se ha encontrado que una composición según la reivindicación 1 puede solucionar este problema.

Estas composiciones muestran, por una parte, en estado endurecido una pegajosidad superficial fuertemente disminuida. Por otra parte, se ha demostrado también que las propiedades mecánicas permanecen esencialmente inalteradas también durante exposiciones prolongadas a la intemperie y, de manera especial, que las composiciones endurecidas no muestran tendencia a la fragilización. Adicionalmente, estas composiciones se distinguen por una excelente adhesión a distintos sustratos, sobre todo al hormigón. Por último, se ha demostrado que estas ventajas se mantienen estables también después de exposiciones más prolongadas a las influencias UV y/o térmicas. Además, estas composiciones disponen, de forma sorprendente, de una elevada estabilidad al almacenamiento y un corto tiempo de formación de piel.

Aspectos adicionales de la presente invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las realizaciones especialmente preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

### Formas de realización de la invención.

Objeto de la presente invención son composiciones que comprenden

- a) al menos un polímero P con grupos que reaccionan con la humedad, así como
- b) al menos un aceite natural insaturado;

en donde el polímero P es

- 5 i) un polímero de poliuretano P1 y los grupos que reaccionan con la humedad son grupos isocianato, y el contenido de grupos isocianato es de 0,1 a 1% en peso, en especial 0,1 a 0,8% en peso, preferiblemente 0,3 a 0,8% en peso, con respecto al peso total de la composición;
  - o
  - 10 ii) un polímero P2 y los grupos que reaccionan con la humedad son grupos silano, y el contenido de grupos silano es de 0,1 a 2% en peso, en especial 0,1 a 1,6% en peso, preferiblemente 0,6 a 1,6% en peso, con respecto al peso total de la composición;
  - o
  - 15 iii) un polímero P3 que, como grupos que reaccionan con la humedad, tiene grupos isocianato y grupos silano, y la suma del contenido de grupos isocianato y silano es de 0,1 a 2% en peso, en especial 0,1 a 1,6% en peso, preferiblemente 0,3 a 1,6% en peso, con respecto al peso total de la composición;
- 15 en donde el contenido de grupos isocianato es  $\leq 1\%$  en peso, en especial  $\leq 0,8\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición.

20 En este contexto, rige la condición de que el contenido total de los grupos que reaccionan con la humedad sea  $\leq 2\%$  en peso, en especial  $\leq 1,6\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición, en donde el contenido total de todos los grupos isocianato es de  $\leq 1\%$  en peso, en especial  $\leq 0,8\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición.

Los nombres de sustancias que comienzan con el prefijo “poli”, tales como poliol o poliisocianato, designan en el presente documento sustancias que contienen por molécula formalmente dos o más de los grupos funcionales que figuran en el nombre.

25 El término “polímero” comprende en el presente documento, por una parte, un conjunto de macromoléculas químicamente homogéneas, pero que se diferencian en cuanto al grado de polimerización, la masa molar y la longitud de cadena, fabricado por una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término comprende, por otra parte, también derivados de un conjunto de macromoléculas de este tipo, obtenidas por polirreacciones, es decir, compuestos que por medio de reacciones tales como, por ejemplo, adiciones o sustituciones de grupos funcionales obtenidos de las macromoléculas iniciales, y que pueden ser químicamente

30 homogéneos o químicamente no homogéneos. El término incluye, además, los llamados prepolímeros, es decir, preproductos oligómeros reactivos cuyos grupos funcionales intervienen en la construcción de macromoléculas.

La expresión “polímero de poliuretano” comprende todos los polímeros preparados según el llamado procedimiento de poliadición de diisocianato. También incluye aquellos polímeros que están parcial o totalmente libres de grupos uretano. Ejemplos de polímeros de poliuretano son los poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidias.

35

Por la expresión “peso molecular” se entiende en el presente documento siempre la media del peso molecular  $M_n$  en número.

40 En el presente documento, los términos “silano” u “organosilano” designan compuestos que, por una parte, tienen al menos uno, habitualmente dos o tres grupos alcoxi o grupos aciloxi unidos directamente al átomo de silicio, a través de una unión Si-O y, por otra parte, al menos un resto orgánico unido directamente al átomo de silicio a través de una unión Si-C. El experto conoce este tipo de silanos también como organoalcoxisilanos u organoaciloxisilanos.

De manera correspondiente, la expresión “grupo silano” designa el grupo que contiene silicio que está unido con el resto orgánico del silano, unido a través de la unión Si-C. Los silanos o, respectivamente, sus grupos silano, tienen la propiedad de hidrolizar en contacto con la humedad. De este modo, se forman organosilanoles, es decir,

45 compuestos orgánicos de silicio que contienen uno o múltiples grupos silanol (grupos Si-OH) y, por medio de reacciones de condensación subsiguientes, organosiloxanos, es decir, compuestos orgánicos de silicio que contienen uno o múltiples grupos siloxano (grupos Si-O-Si).

La expresión “silanofuncional” designa compuestos que tienen grupos silano. En consecuencia, “polímeros silanofuncionales” son polímeros que tienen al menos un grupo silano.

Como “aminosilanos” o, respectivamente, “mercaptosilanos” se designan organosilanos cuyo resto orgánico tiene un grupo amino o, respectivamente, un grupo mercapto. Como “aminosilanos primarios” se designan aminosilanos que tienen un grupo amino primario, es decir, un grupo  $\text{NH}_2$  que está unido a un resto orgánico. Como “aminosilanos secundarios” se designan aminosilanos que tienen un grupo amino secundario, es decir, un grupo  $\text{NH}$ , que está unido a dos restos orgánicos.

En este documento, por “aceites naturales insaturados” se entienden ésteres de ácidos grasos con glicéridos, fluidos a  $23^\circ\text{C}$ , en donde al menos un ácido graso es insaturado. Estos ésteres existen en la naturaleza. Sin embargo, también se pueden fabricar de manera sintética o mediante procedimientos técnicos y biotecnológicos.

La expresión “ácido graso” comprende todos los ácidos carboxílicos cuyos grupos carboxilo están unidos con restos alquilo de más de 9 átomos de C, saturados, insaturados, ramificados o lineales. Pueden contener grupos adicionales tales como grupos éter, éster, halógeno, amida, amino, uretano, hidroxilo o urea.

La composición contiene al menos un polímero P. El polímero P puede ser un polímero de poliuretano P1, un polímero P2 o un polímero P3. Adicionalmente, la composición puede contener también múltiples polímeros de poliuretano P1 y/o polímeros P2 y/o polímeros P3, y/o mezclas de P1, P2 y/o P3.

Habitualmente, el polímero P se encuentra presente en una cantidad de 10-80% en peso, en especial de 15-50% en peso, preferiblemente de 15-30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

En una forma de realización, los grupos que reaccionan con la humedad son grupos isocianato, y el polímero P es un polímero de poliuretano P1, que se puede obtener por la reacción de al menos un polioliol con al menos un poliisocianato.

Esta reacción se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el polioliol y el poliisocianato por un procedimiento habitual, por ejemplo a temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$ , utilizando eventualmente catalizadores apropiados, en donde el poliisocianato se dosifica de manera que sus grupos isocianato estén presentes en exceso estequiométrico en relación con los grupos hidroxilo del polioliol. De forma conveniente, el poliisocianato se dosifica de manera que se mantiene una proporción  $\text{NCO/OH}$  de  $\leq 2,5$ , preferiblemente de  $\leq 2,2$ . Por proporción  $\text{NCO/OH}$  se entiende, en este contexto, el número de grupos isocianato utilizados frente al número de grupos hidroxilo usados. Preferiblemente, tras la reacción de los grupos hidroxilo del polioliol se mantiene un contenido de grupos isocianato de 0,8 a 2,2% en peso, con respecto al peso total del polímero de poliuretano P1.

Como poliisocianatos apropiados para la fabricación del polímero de poliuretano P1 se pueden utilizar los siguientes poliisocianatos disponibles en el comercio, o mezclas de los mismos:

1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilen-diisocianato (TMDI), 1,12-dodecanmetilendiisocianato, lisin-diisocianato y lisin-éster-diisocianato, ciclohexano-1,3- y ciclohexano-1,4-diisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforon-diisocianato o IPDI), perhidro-2,4'- y perhidro-4-4'-difenilmetanodiisocianato (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3- y p-tetrametil-1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, 2,4- y 2,6-tolulilendiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y cualquier mezcla de estos isómeros (MDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalin-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilo (TODI), oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, así como cualquier mezcla de los citados isocianatos. Se prefieren MDI, TDI, HDI e IPDI.

Polioliol adecuados para la fabricación del polímero de poliuretano P1 son, en especial, poliéter-polioliol, poliéster-polioliol y policarbonato-polioliol, así como mezclas de estos polioliol.

Como poliéter-polioliol, denominados también polioxialquilenpolioliol u oligoeteroles, son especialmente adecuados aquellos que son producto de la polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o sus mezclas, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o múltiples átomos de hidrógeno activos tales como agua, amoníaco, o compuestos con múltiples grupos OH o NH tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos mencionados. Se pueden usar tanto polioxialquilenpolioliol con un grado bajo de insaturación (según la norma ASTM D-2849-69 y expresado en miliequivalente de insaturación por gramo de polioliol (mEq/g)), fabricado por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuros dobles de metal (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioliol con un grado de insaturación mayor, fabricados, por ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

Son especialmente adecuados los polioxietileno-polioles y polioxipropileno-polioles, en particular polioxietilendiolos, polioxipropilendiolos, polioxietilentrolos y polioxipropilentrolos.

5 Especialmente apropiados son los polioxialquilendiolos o polioxialquilentriolos con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, así como polioxietilendiolos, polioxietilentrolos, polioxipropilendiolos y polioxipropilentrolos con un peso molecular de 400 hasta 20.000 g/mol.

10 Asimismo, son especialmente adecuados los denominados polioxipropileno-polioles terminados en óxido de etileno ("*EO-encapped*", *ethylene oxide-encapped*). Estos últimos son polioxipropileno-polioxietileno-polioles especiales que se obtienen, por ejemplo, continuando la alcoxilación con óxido de etileno de polioxipropileno-polioles puros, en especial polioxipropilendiolos y polioxipropilentrolos, después de haber finalizado la reacción de polipropoxilación, por lo que tienen grupos hidroxilo primarios. En este caso, son preferibles los polioxipropileno-polioxietilendiolos y polioxipropileno-polioxietilentrolos.

Adicionalmente, son adecuados los poliéter-polioles injertados con estireno-acrilonitrilo, disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre comercial Lupranol®, de la Compañía Elastograph GmbH, Alemania.

15 Como poliéster-polioles son especialmente adecuados los poliésteres portadores de al menos dos grupos hidroxilo y fabricados según procedimientos conocidos, en particular por policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos, o por policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes bi- o polivalentes.

20 Son especialmente adecuados los poliéster-polioles fabricados a partir de alcoholes bi- a trivalentes tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetil-adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, dímero de ácido graso, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato dimetílico, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico, o mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, así como poliéster-polioles de lactonas tales como, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona.

25 Son especialmente adecuados los poliéster-dioles, sobre todo aquellos fabricados a partir de ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandicarboxílico, dímero del ácido graso, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico como ácidos dicarboxílicos, o a partir de lactonas tales como, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona y a partir de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol del dímero del ácido graso y 1,4-ciclohexano-dimetanol como alcohol bivalente.

30 Como policarbonato-polioles son especialmente apropiados los fabricados por la reacción de, por ejemplo, los alcoholes mencionados anteriormente, que se utilizan para la construcción de poliéster-polioles, con carbonatos dialquílicos tales como carbonato dimetílico, carbonatos diarílicos tales como carbonato difenílico o fosgeno. Especialmente adecuados son los policarbonato-dioles, en particular los policarbonato-dioles amorfos.

35 Otros polioles adecuados son los poli(met)acrilato-polioles.

40 Son igualmente apropiados, además, los polihidrocarburo-polioles, denominados también oligohidrocarbonoles, por ejemplo los copolímeros polihidroxifuncionales de etileno-propileno, etileno-butileno o etileno-propileno-dieno tales como los que fabrica, por ejemplo, la Compañía Kraton Polymers, EE.UU., o los copolímeros polihidroxifuncionales de dienos tales como 1,3-butanodieno o mezclas de dienos y monómeros de vinilo tales como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadieno-polioles polihidroxifuncionales, por ejemplo los fabricados por copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico, o por oxidación de polibutadieno, así como sus productos de hidrogenación.

45 Adicionalmente, son adecuados los copolímeros polihidroxifuncionales de acrilonitrilo/butadieno tales como los que se pueden fabricar, por ejemplo, a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo, disponibles en el comercio bajo el nombre Hypro® (anteriormente, Hycar®) CTBN, de la Compañía Emerald Performance Materials, LLC, EE.UU.

Estos polioles citados tienen, preferiblemente, un peso molecular medio de 250 a 30.000 g/mol, en especial de 1.000 a 30.000 g/mol, y una funcionalidad OH media comprendida en el intervalo de 1,6 a 3.

50 Polioles especialmente adecuados son los poliéster-polioles y poliéter-polioles, en particular polioxietileno-polioles, polioxipropileno-polioles y polioxipropileno-polioxietileno-polioles, preferiblemente polioxietileno-diol, polioxipropileno-diol, polioxietileno-triol, polioxipropileno-triol, polioxipropileno-polioxietileno-diol y polioxipropileno-polioxietileno-triol.

Además de estos polioles mencionados, en la fabricación del polímero de poliuretano P1 que tiene grupos isocianato es posible utilizar pequeñas cantidades de alcoholes bi- o polivalentes de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los isómeros de

- 5 dipropilenglicoles y tripropilenglicoles, los isómeros de butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, 1,3- y 1,4-ciclohexano-dimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, alcoholes de azúcares tales como xilita, sorbita o manita, azúcares tales como sacarosa, otros alcoholes de mayor valencia, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes bi- y polivalentes anteriormente citados, así como mezclas de los alcoholes anteriormente mencionados.

En una forma de realización adicional, el polímero P es un polímero P2 y los grupos que reaccionan con la humedad son grupos silano.

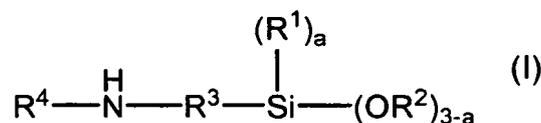
El polímero P2 es un polímero silanofuncional. Básicamente, se prepara de diferentes formas:

- 10  $\alpha$ ) por la reacción de un silano que tiene al menos un grupo que reacciona frente a los grupos isocianato, con un polímero de poliuretano que posee grupos isocianato.
- $\beta$ ) por la reacción de un isocianato-silano IS con un polímero que tiene grupos funcionales que reaccionan frente a grupos isocianato.
- $\gamma$ ) por la reacción de hidrosililación de polímeros con dobles enlaces en posición terminal.

- 15 En una primera variante ( $\alpha$ ), el polímero P2 silanofuncional se obtiene por reacción de un silano que tiene al menos un grupo que reacciona frente a los grupos isocianato, con un polímero de poliuretano que posee grupos isocianato. Esta reacción se lleva a cabo, preferiblemente, con una proporción estequiométrica de los grupos reactivos contra isocianatos con respecto a los grupos isocianato de 1:1, o con un ligero exceso de grupos que reaccionan frente a los grupos isocianato, de manera que el polímero P2 silanofuncional resultante está libre de grupos isocianato.

- 20 El silano que tiene al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato es, por ejemplo, un mercaptosilano o un aminosilano, en especial un aminosilano.

Preferiblemente, el aminosilano es un aminosilano AS de la fórmula (I).



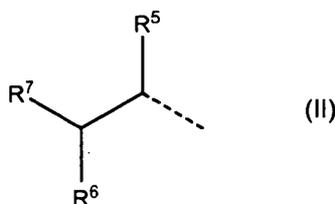
En la misma, el resto  $\text{R}^1$  significa un grupo alquilo con 1 hasta 8 átomos de C, en particular un grupo metilo o un grupo etilo.

- 25 El resto  $\text{R}^2$  significa un grupo acilo o alquilo con 1 hasta 5 átomos de C, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo isopropilo.

El resto  $\text{R}^3$  significa un grupo alquileno lineal o ramificado, eventualmente cíclico, con 2 hasta 12 átomos de C, eventualmente con partes aromáticas y, eventualmente, con uno o múltiples heteroátomos, en especial con uno o múltiples átomos de nitrógeno.

- 30 El índice a tiene un valor de 0, 1 o 2, en particular un valor de 0.

$\text{R}^4$  significa un átomo de hidrógeno, o un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificada con 1 a 20 átomos de C que, eventualmente, posee partes cíclicas, o un resto de la fórmula (II).



En este caso, los restos  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un resto del grupo que comprende  $-\text{R}^8$ ,  $-\text{CN}$  y  $-\text{COOR}^8$ .

- 35 El resto  $\text{R}^7$  significa un átomo de hidrógeno, o un resto del grupo que comprende  $-\text{CH}_2\text{---COOR}^8$ ,  $-\text{COOR}^8$ ,  $-\text{CONHR}^8$ ,  $-\text{CON}(\text{R}^8)_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OR}^8)_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^8$  y  $-\text{SO}_2\text{OR}^8$ .

El resto R<sup>8</sup> significa un resto hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C que, eventualmente, contiene al menos un heteroátomo.

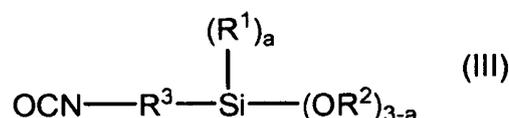
Ejemplos de aminosilanos AS adecuados son aminosilanos primarios tales como 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-dimetoximetilsilano; aminosilanos secundarios tales como N-butil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropil-trimetoxisilano; los productos de la adición de tipo Michael de aminosilanos primarios tales como 3-aminopropil-trimetoxisilano o 3-aminopropil-dimetoximetilsilano a aceptores de Michael tales como acrilonitrilo, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, amidas de los ácidos acrílico o metacrílico, diésteres de los ácidos maleico y fumárico, diésteres de ácido citracónico y diésteres del ácido itacónico, por ejemplo ésteres dimetílico y dietílico del ácido N-(3-trimetoxisilil-propil)-amino-succínico, así como análogos de los citados aminosilanos con grupos etoxi o isopropoxi en lugar de los grupos metoxi en el silicio. Son especialmente apropiados como aminosilanos AS los aminosilanos secundarios, en particular aminosilanos AS en los que el resto R<sup>4</sup> de la fórmula (I) es diferente de H. Se prefieren los aductos de Michael, en especial el éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisilil-propil)-amino-succínico.

La expresión "aceptor de Michael" designa en el presente documento compuestos que, en base a los dobles enlaces que contienen, activados por restos aceptores de electrones, tienen la capacidad de formar con los grupos amino primarios (grupos NH<sub>2</sub>) reacciones de adición nucleófila de manera análoga a una adición de Michael (adición de hetero-Michael).

Como polímero de poliuretano con grupos isocianato para la fabricación de un polímero P2 silanofuncional son adecuados, por ejemplo, polímeros de poliuretano tales como los que se han descrito anteriormente como polímeros de poliuretano P1.

En una segunda variante (β), se obtiene un polímero P2 silanofuncional por medio de la reacción de un isocianatosilano IS con un polímero que presenta grupos funcionales que reaccionan frente a grupos isocianato, en especial grupos hidroxilo, grupos mercapto y/o grupos amino. Típicamente, esta reacción tiene lugar de forma estequiométrica, es decir, en una proporción de grupos isocianato con respecto a los grupos funcionales que reaccionan con grupos isocianato de 1:1, por ejemplo a temperaturas de 20°C a 100°C, eventualmente, con coutilización de catalizadores.

Como isocianatosilanos IS son apropiados los compuestos de fórmula (III).



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y a se han descrito ya anteriormente.

Ejemplos de isocianatosilanos IS de fórmula (III) apropiados son isocianatometil-trimetoxisilano, isocianatometil-dimetoximetilsilano, 3-isocianatopropil-trimetoxisilano, 3-isocianatopropil-dimetoximetilsilano y sus análogos con grupos etoxi o isopropoxi en lugar de grupos metoxi en el silicio.

Preferiblemente, el polímero exhibe grupos hidroxilo como grupos funcionales que reaccionan frente a los grupos isocianato.

Como polímeros que poseen grupos hidroxilo resultan adecuados, por una parte, los polioles ya mencionados anteriormente para la fabricación del polímero de poliuretano P1, en especial los polioxiálquilenpolioles de alto peso molecular, preferiblemente polioxiopropilendioles, con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 4.000 hasta 30.000 g/mol, en particular los que tienen un peso molecular en el intervalo de 8.000 a 30.000 g/mol.

Por otra parte, para la reacción con isocianatosilanos IS de fórmula (III), también son adecuados los polímeros de poliuretano que poseen grupos hidroxilo. Estos polímeros de poliuretano se obtienen por reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliol. Esta reacción se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el poliol y el poliisocianato según procedimientos habituales, por ejemplo a temperaturas de 50°C hasta 100°C, eventualmente con la coutilización de catalizadores apropiados, en donde el poliol se dosifica de forma que sus grupos hidroxilo estén en exceso estequiométrico con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato. Se prefiere una proporción de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato de 1,3:1 hasta 4:1, en especial de 1,8:1 hasta 2,1:1. Para esta reacción son adecuados los mismos polioles y poliisocianatos citados anteriormente como apropiados para la fabricación de un polímero de poliuretano P1 que presenta grupos isocianato.

Por ejemplo, estos polímeros silanofuncionales están disponibles en el comercio bajo los nombres comerciales SPUR+®, 1010LM, 1015LM y 1050MM, de la Compañía Momentive Performance Materials Inc., EE.UU., así como

bajo los nombres comerciales Geniosil® STP-E15 y Geniosil® STP-E35, de la Compañía Wacker Chemie AG, Alemania.

5 En una tercera variante ( $\gamma$ ), se obtiene un polímero P2 silanofuncional por una reacción de hidrosililación de polímeros con dobles enlaces terminales, por ejemplo polímeros de poli(met)acrilato o poliéter-polímeros, en especial de polímeros de polioxialquileno terminados en alilo, que se han descrito, por ejemplo, en los documentos US 3.971.751 y US 6.207.766, cuyas memorias se incluyen como referencia en el presente documento.

10 Por ejemplo, estos polímeros silanofuncionales están disponibles en el comercio bajo los nombres comerciales MS-Polymer® S203(H), S303(H), S227, S810, MA903 y S943, Silyl® SAX220, SAX350, SAX400 y SAX725, Silyl® SAT350 y SAT400, así como XMAP® SA100S y SA310S, de la Compañía Kaneka Corp., Japón, o bajo los nombres comerciales Polymer ST50, de la Compañía Hanse Chemie AG, Alemania, así como bajo los nombres comerciales Excestar® S2410, S2420, S3430, S3630, W2450 y MSX931, de la Compañía Asahi Glass Co, Ltd., Japón.

En una forma de realización adicional, el polímero P es un polímero P3 que posee grupos isocianato y silano como grupos que reaccionan con la humedad. De este modo, los polímeros P3 poseen en la misma molécula tanto grupos isocianato como grupos silano.

15 La fabricación del polímero P3 se lleva a cabo, preferiblemente, por la reacción de un polímero de poliuretano P1, tal como se ha descrito anteriormente, con un silano que posee al menos un grupo que reacciona frente a los grupos isocianato. Los silanos adecuados para esta reacción se han descrito en la primera variante ( $\alpha$ ) para la fabricación de un polímero P2 silanofuncional. En este caso, los grupos isocianato del polímero de poliuretano P1 se usan en exceso estequiométrico con respecto a los grupos funcionales del silano que reaccionan frente a los grupos isocianato.

20 La composición comprende al menos un aceite natural insaturado.

Como ácidos grasos que intervienen en la formación de los aceites naturales insaturados son adecuados, en particular, los ácidos carboxílicos cuyos grupos carboxilo están unidos con restos alquilo con más de 11 átomos de C, en especial con más de 13 átomos de C. Se prefieren, adicionalmente, los ácidos carboxílicos alifáticos con cadenas de hidrocarburo no ramificadas.

30 Ácidos grasos adecuados son, por ejemplo, los ácidos láurico, miristínico, palmítico, esteárico, isoesteárico, isopalmítico, araquínico, behénico, cerótico y melísico, así como ácidos grasos mono- o poliinsaturados, en especial ácidos palmítoleico, oleico, elaídico, petrosélico, erúxico, linoleico, linoléico, oleosteárico, araquidónico, clupanodónico, docosahexaenoico y gadoleico. Evidentemente, también se pueden usar mezclas de diferentes ácidos grasos en la esterificación con glicéridos, que pueden ser convenientes.

Glicéridos preferidos de los ésteres de ácidos grasos con glicéridos que constituyen la base de los aceites naturales insaturados son los diglicéridos y triglicéridos. Evidentemente, se pueden usar mezclas de diferentes glicéridos en la esterificación con ácidos grasos, que pueden ser convenientes.

35 Aceites naturales insaturados preferidos son los aceites vegetales, obtenidos a partir de plantas oleáceas y que contienen ácidos grasos insaturados, y/o aceites animales que contienen ácidos grasos insaturados.

40 De manera particular, los aceites naturales insaturados se seleccionan a partir del grupo que se compone de aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de cáñamo, aceite de chía, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de adormidera, aceite de nuez, aceite de nabina, aceite de semillas de algodón, aceite de perilla, aceite de oiticica, aceite de cártamo, aceite de madera, aceite de pescado, aceite de cacahuete, aceite de sésamo, aceite de almendras y aceite de oliva. Los aceites naturales insaturados preferidos más a menudo son aceite de soja y aceite de colza.

El índice de yodo (IZ) es una medida del grado de insaturación de un compuesto y se determina según el procedimiento de Wijs según la norma DIN 53241. Típicamente, el índice de yodo del aceite natural insaturado exhibe un valor de  $\geq 100$ , en especial de  $\geq 140$  y, preferiblemente, de  $\geq 170$ .

45 De forma típica, la parte de aceite natural insaturado representa 0,1 hasta 15% en peso, en especial 1 a 13% en peso, preferiblemente 3 a 8% en peso y, de forma especialmente preferida, 6 a 8% en peso, con respecto al peso total de la composición.

50 El aceite natural insaturado puede contener trazas de agua. De manera particular, la parte de agua en el aceite natural insaturado es menor que 0,5% en peso, preferiblemente menor que 0,2% en peso. De forma especialmente preferida, el aceite natural insaturado no contiene agua.

Además, preferiblemente, la composición posee al menos una carga, en donde la parte de carga representa 20 a 60% en peso, en especial 30 a 60% en peso, con respecto al peso total de la composición. Es posible e, incluso, puede ser conveniente usar una mezcla de cargas diferentes.

5 La carga influye tanto sobre las propiedades reológicas de la composición no endurecida, como sobre las propiedades mecánicas de la composición endurecida. Cargas adecuadas son cargas inorgánicas y orgánicas, por ejemplo carbonatos de calcio naturales, triturados o precipitados, recubiertos eventualmente con ácidos grasos, en particular estearatos, sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>, denominado también baritina o espato pesado), caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, en especial ácidos silícicos altamente dispersos a partir de procesos de pirólisis, hollines, en especial hollines de fabricación industrial (negro carbón; designado en lo sucesivo "hollín"), polvo de PVC o esferas huecas. Las cargas preferidas son carbonatos de calcio, caolines calcinados, hollín, ácidos silícicos altamente dispersos, así como cargas pirorretardantes tales como hidróxidos o hidratos, en particular hidróxidos o hidratos de aluminio, preferiblemente hidróxido de aluminio.

10 En la composición descrita, básicamente no es necesario utilizar plastificantes. No obstante, si se usan plastificantes, éstos son, en especial, ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos o sus anhídridos tales como ftalatos, por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisodocilo, adipatos, por ejemplo adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, polioles, por ejemplo polioxialquilenpolioles o poliéster-polioles, ésteres orgánicos de ácidos fosfórico y sulfónico, o polibutenos.

15 Sin embargo, se prefiere que en la composición la parte de plastificante sea menor que la parte de aceites naturales insaturados. Preferiblemente, la composición está libre de plastificantes, sobre todo libre de los plastificantes mencionados anteriormente.

20 Adicionalmente, la composición puede contener endurecedores latentes. Un endurecedor latente es una sustancia que, por efecto del calor o del agua, libera sustancias reticulantes. Como endurecedor latente se prefieren, de manera especial, las polialdiminas que, en contacto con agua, liberan poliaminas que reaccionan rápidamente con los grupos isocianato presentes en la composición y, de este modo, conducen a la reticulación. Las polialdiminas se fabrican de manera conocida por el experto, a partir de aldehídos y poliaminas. Se prefieren las polialdiminas que no contienen ningún átomo de hidrógeno como sustituyente en posición  $\alpha$  con respecto al átomo de C del grupo aldimina y, por lo tanto, no pueden tautomerizar los grupos aldimina en grupos enamino. Se prefieren de manera especial polialdiminas, así como los aldehídos que se forman durante la hidrólisis, con poco o nulo olor. Estas composiciones son convenientes para aplicaciones en espacios cerrados, mal ventilados o escasamente ventilables. Se prefieren en especial polialdiminas tales las descritas en las memorias de patente US 2005/0065276 A1, US 2006/149025 A1, así como WO 2007/036572 A1, cuyos contenidos se incorporan como referencia especial a este documento.

25 Además, la composición puede contener otros componentes adicionales. Por ejemplo, estos componentes son disolventes; fibras, por ejemplo de polietileno; colorantes; pigmentos; catalizadores, por ejemplo catalizadores metálicos en forma de compuestos orgánicos de estaño tales como dilaurato de dibutil-estaño o diacetilacetato de dibutil-estaño, compuestos orgánicos de bismuto o complejos de bismuto, catalizadores de titanio, compuestos que contienen grupos amino, por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y éter dietílico de 2,2'-dimorfolino, aminosilanos, así como mezclas de los citados catalizadores; modificadores de la reología tales como espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo compuestos de urea del tipo que se describe como agente tixotrópico ("*Thixotropy endowing agent*") en el documento US 2004/0010076 A1 en los párrafos [0046] a [0057], y cuyo contenido se incorpora a este documento como referencia, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos; promotores de la adhesión, por ejemplo epoxisilanos, (met)acrisilanos, anhidosilanos o aductos de los silanos mencionados con aminosilanos primarios, así como ureasilanos; reticulantes, por ejemplo oligómeros y polímeros silanofuncionales, cantidades reducidas, en particular menos de 1% en peso con respecto al peso total de la composición, de poliisocianatos, tal como se han descrito anteriormente para la fabricación de polímeros de poliuretano P1, por ejemplo IPDI; agentes de desecación, por ejemplo vinil-trimetoxisilano, silanos  $\alpha$ -funcionales tales como N-(sililmetil)-O-metil-carbamatos, en especial N-(metildimetoxi-sililmetil)-O-metil-carbamato, (metacril-oximetil)-silanos, metoximetil-silanos, N-fenil-, N-ciclohexil- y N-alquilsilanos, ortoésteres del ácido fórmico, óxido de calcio o tamices moleculares; estabilizadores, por ejemplo contra el calor, la radiación lumínica y UV; sustancias pirorretardantes; sustancias tensioactivas tales como reticulantes, agentes de nivelación, agentes de ventilación o antiespumantes; biocidas tales como alguicidas, fungicidas o sustancias que inhiben el crecimiento de hongos; así como otras sustancias usadas de forma habitual en composiciones que endurecen con la humedad.

35 Es conveniente que todos los componentes citados, eventualmente presentes en la composición, en particular la carga y el catalizador, sean seleccionados de manera que la estabilidad al almacenamiento de la composición no se vea afectada negativamente por la presencia de tales componentes, es decir, que las propiedades de la composición, en especial sus propiedades de aplicación y endurecimiento, no se modifiquen o lo hagan en escasa medida durante el almacenamiento. Esto requiere que durante el almacenamiento no se produzcan, en grado importante, las reacciones, sobre todo de los grupos que reaccionan con la humedad, que dan lugar al endurecimiento químico de la composición descrita. Por lo tanto, es especialmente ventajoso que los componentes mencionados no contengan

ni liberen agua durante el almacenamiento o, en caso de hacerlo, ésta se encuentre presente en cantidades indiciarias. Por lo tanto, puede resultar práctico desecar química o físicamente determinados componentes antes de incorporarlos a la composición.

5 La composición anteriormente descrita se fabrica y conserva, preferiblemente, con exclusión de humedad. La composición es especialmente estable al almacenamiento, es decir, con la exclusión de la humedad es posible conservarla en un envase o estructura apropiada tal como, por ejemplo, un bidón, una bolsa o un cartucho durante un periodo de tiempo de varios meses hasta un año y más, sin que sus propiedades de aplicación o sus propiedades tras el endurecimiento se alteren en un grado importante para su uso. Habitualmente, la estabilidad al almacenamiento se determina por la modificación de la viscosidad en el transcurso del almacenamiento.

10 Los grupos isocianato de la composición tienen la propiedad de reaccionar directamente con la humedad y forman grupos urea, con disociación de dióxido de carbono. La composición se endurece como resultado de estas y eventuales reacciones adicionales de los grupos isocianato. Estas reacciones se pueden acelerar con el uso de catalizadores.

15 Los grupos silano de la composición tienen la propiedad de hidrolizar en contacto con la humedad. De este modo, se forman organosilanoles y, por medio de reacciones de condensación subsiguientes, organosiloxanos. Como resultado de estas reacciones, que se pueden acelerar usando catalizadores, la composición se endurece finalmente.

20 El agua necesaria para el endurecimiento de la composición anteriormente descrita puede provenir del aire (humedad atmosférica), o la composición descrita anteriormente se puede hacer contactar con un componente que contiene agua, por ejemplo por recubrimiento, por ejemplo con un agente alisador, o por pulverización, o es posible agregar durante la aplicación de la composición un componente que contenga agua, por ejemplo en forma de una pasta que contiene agua que se incorpora por mezcladura, por ejemplo mediante una mezcladora estática. En el endurecimiento por humedad atmosférica, la composición se endurece desde fuera hacia dentro. En este caso, la velocidad del endurecimiento está determinada por diferentes factores tales como, por ejemplo, la velocidad de difusión del agua, la temperatura, la humedad del ambiente y la geometría de la adhesión. Normalmente, se  
25 ralentiza con la progresión del endurecimiento.

30 Por consiguiente, un objeto adicional de la presente invención se refiere a una composición endurecida, que se obtiene por la reacción con agua, especialmente en forma de humedad atmosférica, de la composición descrita anteriormente. La composición endurecida muestra, de forma particular, una pegajosidad superficial más baja que una composición endurecida de una composición comparativa que, en lugar de un aceite natural insaturado, contiene plastificante. Esta situación se observa especialmente tras una exposición prolongada a UV y/o calor.

Adicionalmente, la composición endurecida dispone, de manera sorprendente, de una adhesividad claramente mejor sobre el hormigón después del almacenamiento en agua. Asimismo, dispone de una estabilidad al almacenamiento esencialmente mayor, y de un tiempo de formación de la piel claramente menor.

Por esta causa, la composición descrita anteriormente es especialmente adecuada como sellador.

35 Es posible utilizar una composición descrita anteriormente como sellador.

40 Preferiblemente, las composiciones que van a ser usadas como sellador muestran la máxima flexibilidad posible y, al mismo tiempo, exhiben una elevada recuperación, con el fin de enlazar a modo de un puente lo más laxo y reversible posible las expansiones y desplazamientos de los sustratos sellados. Los selladores poseen, típicamente, una resistencia a la tracción de entre 0,5 y 2,3 MPa, en especial de entre 0,8 y 1,8 MPa, y un alargamiento a la rotura mayor que 400%.

De este modo, los selladores difieren de los adhesivos en cuanto a las propiedades mencionadas; estos últimos tienen, habitualmente, una resistencia a la tracción mayor que 2,3 MPa y un alargamiento a la rotura menor que 400%.

45 Además, los selladores se diferencian de los adhesivos en la parte de grupos que reaccionan con la humedad. Las composiciones que reaccionan con la humedad, utilizadas como selladores, exhiben típicamente una parte más reducida de grupos que reaccionan con la humedad con respecto al peso total de la composición que reacciona con la humedad.

El uso como sellador de la composición anteriormente descrita permite realizar un procedimiento de obturación que comprende las etapas de

- 50 i') aplicación de una composición según la descripción anterior sobre un sustrato S1 y/o entre dos sustratos S1 y S2;
- ii') endurecimiento de la composición mediante agua, especialmente en forma de humedad atmosférica;

en donde los sustratos S1 y S2 son idénticos o diferentes entre sí.

Como sustratos S1 y/o S2 son adecuados, en especial, los sustratos seleccionados del grupo formado por hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso, una piedra natural tal como granito o mármol, vidrio, vitrocerámica, metal o aleación metálica, madera, plástico o laca.

- 5 Es posible el uso de al menos un aceite natural insaturado para reducir la pegajosidad superficial de las composiciones polímeras endurecidas.

10 El aceite natural insaturado ya se ha descrito en detalle anteriormente. El aceite natural insaturado ya está presente en la composición polímera de base antes y/o durante el endurecimiento. La parte de aceite natural insaturado asciende típicamente a 0,1 hasta 15% en peso, en especial 1 a 13% en peso, preferiblemente 3 a 8% en peso y, de manera especialmente preferida, 6 a 8% en peso de la composición polímera endurecida.

El aceite natural insaturado posee típicamente un índice de yodo de  $\geq 100$ , en especial,  $\geq 140$  y, preferiblemente,  $\geq 170$ .

15 Resulta especialmente adecuado el uso de aceites naturales insaturados en composiciones polímeras endurecidas que se obtienen a partir de una reacción de una composición que comprende al menos un polímero P, tal como se ha descrito anteriormente, con agua, especialmente en forma de humedad atmosférica.

### Ejemplos.

#### Materias primas utilizadas

Acclaim® 4200N	Bayer MaterialScience AG, Alemania; polioxipropilenodiol monol bajo, peso molecular medio aprox. 4.000 g/mol, índice OH 28 mg de KOH/g, contenido de agua 0,02%
Voranol® CP 4755	The Dow Chemical Company, EE.UU.; polioxipropilenotriol terminado en óxido de etileno, peso molecular medio aprox. 4.700 g/mol, índice OH 35 mg de KOH/g, contenido de agua 0,02%.
Desmodur® T-80 P	Bayer MaterialScience AG, Alemania; 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato en proporción 80:20, peso equivalente de NCO 87 g/Eq.
Jeffcat® TD-33A	Huntsman International, LLC, EE.UU.; 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano al 33% en dipropilenglicol.
Jeffamine® D-2000	Huntsman International, LLC, EE.UU.; $\alpha,\omega$ -polioxipropilen-diamina, peso equivalente de amina 980 g/Eq.
Plastomoll® DOA	BASF SE, Alemania; bis(2-etilen)adipato, contenido de agua 0,028%.
Mesamoll®	Bayer MaterialScience AG, Alemania; éster fenílico del ácido n-alcan-(C10-21)sulfónico, contenido de agua 0,068%.
Isoforon-diisocianato	Evonik Degussa GmbH, Alemania; "IPDI".
2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Suiza: "BHT".
3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano	Evonik Degussa GmbH, Alemania
Aceite de colza	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Suiza
Aceite de soja	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Suiza

#### Fabricación del polímero de poliuretano "P1-1"

20 Bajo exclusión de la humedad, se agitaron a 80°C 1.000 g de polioli Acclaim® 4200N, 500 g de Voranol® CP 4755, 124,3 g de Desmodur® T-80 P y 1,5 g de Jeffcat® TD-33A, hasta que el contenido de isocianato de la mezcla alcanzó un peso constante de 1,5% en peso. El polímero obtenido se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó con exclusión de humedad. Tuvo una viscosidad de 20 Pa.s a 20°C.

## Fabricación de polialdimina "ALD1"

5 En un matraz redondo se depositaron, bajo atmósfera de nitrógeno, 27,87 g (0,263 mol) de benzaldehído. Bajo agitación vigorosa se agregaron lentamente, a través de un embudo de goteo, 250,00 g (0,255 mol de  $\text{NH}_2$ ) de Jeffamine® D-2000. A continuación, por destilación al vacío a 80°C se retiraron los componentes volátiles en su totalidad. Se obtuvieron 272,3 g de un producto de reacción de color amarillento, fluido a temperatura ambiente, con un contenido de aldimina, determinado como contenido de amina, de 0,93 mmol de  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

## Fabricación de las composiciones

10 En una mezcladora de vacío se procesaron las materias primas de los Ejemplos 1 y 2 indicados en la Tabla 1, así como de los Ejemplos Comparativos Ref1 y Ref2, hasta formar respectivamente una pasta homogénea, que se almacenó bajo exclusión de la humedad.

## Descripción de los métodos de prueba

La viscosidad se midió en un viscosímetro de cono y placa provisto de termostato Physica UM (diámetro del cono 20 mm, ángulo de cono 1°, distancia desde el extremo del cono a la placa 0,05 mm, velocidad de cizallamiento 10 a 1.000  $\text{s}^{-1}$ ).

15 El peso equivalente de amina de la poliamina y el contenido de grupos aldimina de la polialdimina fabricada ("contenido de amina") se determinaron por titulación (con  $\text{HClO}_4$  0,1N en ácido acético glacial, frente a cristal violeta). El contenido de grupos aldimina se indica como contenido de amina en mmol de  $\text{NH}_2/\text{g}$ .

20 Para determinar el tiempo de formación de piel, se aplicó una parte pequeña de la composición calentada a temperatura ambiente y conservada durante 2 horas a 40°C con un espesor de capa de aprox. 2 mm sobre una caja de cartón y, bajo condiciones de clima normal (23±1°C, 50±5% de humedad relativa), se determinó el tiempo que transcurre hasta que por primera vez, después de tocar ligeramente la superficie de la composición con una pipeta de LDPE, no queda ningún residuo adherido a la pipeta.

La dureza Shore-A se determinó según la norma DIN 53505.

25 La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se determinaron según la norma DIN 53504 (velocidad de tracción: 200 mm/min) en películas endurecidas durante 14 días bajo condiciones de clima normal, con un espesor de capa de 2 mm.

30 Para determinar la velocidad de endurecimiento total, la composición se aplicó en forma de cuña en la escotadura de un molde de teflón, y se extendió con ayuda de una espátula de madera. Después de 24 horas bajo condiciones de clima normal, tirando desde el extremo delgado de la cuña, se despegó con cuidado la composición ya reticulada desde el molde de teflón, hasta llegar al punto (es decir, espesor) en que se detecta composición no endurecida en la superficie de la escotadura de la cuña. Basándose en las mediciones, es posible calcular de esta forma el espesor de la capa endurecida como medida de la velocidad de endurecimiento total.

35 Para determinar la pegajosidad superficial ("OFK", por sus siglas en alemán) se llevaron a cabo tres mediciones diferentes. En el caso de "OFK", la composición se aplicó, inmediatamente después de su fabricación, en un canal en U de aluminio de 26 x 17 x 200 mm y, a continuación, se conservó durante 2 días bajo condiciones de clima normal. En el caso de "OFK<sub>UV</sub>", la composición se mantuvo en el canal en U de aluminio durante 1 día a 60°C; con un dispositivo de prueba Xenon-XLS, de la familia Suntester de la Compañía Atlas Material Testing Technology GmbH, Alemania, se sometió a irradiación UV y, seguidamente, se conservó durante 1 día bajo condiciones de clima normal. En el caso de "OFK<sub>7d,60°/UV</sub>", la composición se envasó, inmediatamente después de su fabricación, en un cartucho de aluminio hermético a la humedad, cerrado, que se almacenó durante 7 días a 60°C. A continuación, la composición se aplicó en el canal en U de aluminio, se sometió durante 1 día a 60°C a irradiación UV en el dispositivo de prueba Xenon-XLS y, por último, se mantuvo durante 1 día bajo condiciones de clima normal. Las respectivas muestras se rozaron con el dedo pulgar y la pegajosidad superficial se evaluó con los términos "pegajosa" o, respectivamente, "seca".

45 Para determinar la adhesividad, con una prensa de cartuchos y una boquilla se aplicaron las composiciones en forma de cordón redondo sobre un bloque de prueba de hormigón, fabricado por Rocholl, Alemania. A continuación, las composiciones se dejaron endurecer durante 7 días bajo condiciones de clima normal (acondicionamiento climático a temperatura ambiente: "KL"), y se analizó la mitad del cordón mediante el ensayo de adhesividad que se describe más adelante. Posteriormente, las muestras se almacenaron durante otros 7 días en agua a 23°C (almacenamiento en agua: "WL"). Finalmente, se analizó la adhesividad de la mitad restante de los cordones por medio del ensayo de cordón.

50 La adhesividad de las composiciones se midió por medio del "ensayo de cordón". En esta prueba, se efectúa un corte en el extremo del cordón, inmediatamente por encima de la superficie adhesiva. El extremo cortado del cordón

5 se sujeta firmemente con unas tenazas de punta redonda y se despega desde la base. Este paso se lleva a cabo enrollando con cuidado el cordón sobre la punta de las tenazas, y practicando un corte hasta la base vacía, de forma perpendicular con respecto a la dirección en la que se despega el cordón. La velocidad de desprendimiento del cordón se selecciona de manera que sea necesario realizar un corte cada aprox. 3 segundos. La distancia de prueba debe ser de al menos 8 cm. Se evalúa la composición que permanece sobre la base tras el desprendimiento del cordón (rotura cohesiva). La evaluación de las propiedades adhesivas se lleva a cabo calculando la parte cohesiva de la superficie adhesiva:

- 10
- 1 = rotura cohesiva >95%
  - 2 = rotura cohesiva 75-95%
  - 3 = rotura cohesiva 25-75%
  - 4 = rotura cohesiva <25%
  - 5 = rotura cohesiva 0% (rotura adhesiva pura)

Los resultados con valores de rotura cohesiva menores que 75% se consideran insuficientes.

15 Para determinar la estabilidad al almacenamiento, una parte de la composición recién fabricada se usó directamente para medir la viscosidad (viscosidad inicial), y el resto se envasó en un cartucho de aluminio hermético a la humedad, se conservó a 60°C y se realizaron evaluaciones periódicas de la viscosidad. La Tabla 1 muestra el tiempo de almacenamiento a 60°C tras el cual la viscosidad medida duplicó por primera vez la viscosidad inicial. Este valor representa la medida de la estabilidad al almacenamiento. La viscosidad se determinó en todos los casos a 23°C. Cuanto mayor es el valor, más estable es la composición al almacenamiento.

20 El contenido de NCO se determinó según la norma DIN 53185.

Los resultados de los Ejemplos 1 y 2, así como de los Ejemplos Comparativos Ref1 y Ref2 aparecen en la Tabla 1. En base a los resultados de la Tabla 1, los Ejemplos 1 y 2 son los más adecuados como selladores.

	Ref1		Ref2		1		2	
Ácido silícico pirógeno	6,64		6,64		6,64		6,64	
Creta	44,46		44,46		44,46		44,46	
Dióxido de titanio	4,0		4,0		4,0		4,0	
BHT (estabilizador)	0,2		0,2		0,2		0,2	
Ácido salicílico <sup>1</sup>	1,0		1,0		1,0		1,0	
P1-1	20,6		20,6		20,6		20,6	
Catalizador de estaño	2,0		2,0		2,0		2,0	
IPDI	0,4		0,4		0,4		0,4	
ALD1	7,9		7,9		7,9		7,9	
3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano	0,2		0,2		0,2		0,2	
Plastomoll® DOA	12,6		-		-		-	
Mesamoll®	-		12,6		-		-	
Aceite de colza	-		-		12,6		-	
Aceite de soja	-		-		-		12,6	
Contenido de NCO [% en peso]	0,46		0,46		0,44		0,47	
Tiempo de formación de piel [min]	45		45		20		20	
OFK	seco		seco		seco		seco	
OFK <sub>UV</sub>	pegajoso		pegajoso		seco		seco	
OFK <sub>7d,60%UV</sub>	pegajoso		pegajoso		seco		seco	
Estabilidad al almacenamiento [d]	7		7		14		14	
Shore A	34		37		29		27	
Velocidad de endurecimiento total TA [mm/d)	2,8		2,7		3		2,7	
Resistencia a la tracción [MPa]	2		1,9		1,5		1,4	
Alargamiento a la rotura [%]	1015		955		862		835	
Adhesión al hormigón tras diferentes formas de almacenamiento	KL	WL	KL	WL	KL	WL	KL	WL
	1	5	1	5	1	3	1	2

Tabla 1: Composición y resultados experimentales de los selladores de los ejemplos. Los datos cuantitativos se expresan en % en peso.

25 <sup>1</sup>5,0% en peso en adipato de dioctilo

#### Discusión de los resultados

Los Ejemplos Comparativos Ref1 o Ref2 contienen los plastificantes Plastomoll® DOA o Mesamoll®, respectivamente, en tanto que los Ejemplos 1 y 2 contienen, respectivamente, aceite de colza o aceite de soja.

5 De la Tabla 1 se deduce que los Ejemplos 1 y 2, con respecto a los Ejemplos Comparativos Ref1 y Ref2, exhiben una pegajosidad superficial claramente menor tras la exposición a UV y/o calor. Adicionalmente, los Ejemplos 1 y 2 se distinguen, con respecto a los Ejemplos Comparativos Ref1 y Ref2, por poseer un tiempo de formación de piel claramente más corto, y por disponer de una adhesión claramente mejor al hormigón tras el almacenamiento en agua. Disponen, además, de una estabilidad al almacenamiento esencialmente mayor.

## REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

a) al menos un polímero P con grupos que reaccionan con la humedad, en donde el polímero P

i) es un polímero de poliuretano P1 y los grupos que reaccionan con la humedad son grupos isocianato, y el contenido de grupos isocianato es de 0,1 a 1% en peso, con respecto al peso total de la composición;

o

ii) es un polímero P2 y los grupos que reaccionan con la humedad son grupos silano, y el contenido de grupos silano es de 0,1 a 2% en peso, con respecto al peso total de la composición;

o

iii) es un polímero P3 que posee como grupos que reaccionan con la humedad grupos isocianato y grupos silano, y la suma del contenido de grupos isocianato y grupos silano es de 0,1 a 2% en peso, con respecto al peso total de la composición; en donde el contenido de grupos isocianato es de  $\leq 1\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición;

con la condición de que el contenido total de los grupos que reaccionan con la humedad sea  $\leq 2\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición, en donde el contenido total de todos los grupos isocianato es de  $\leq 1\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición; así como

b) al menos un aceite natural insaturado, en donde por aceites naturales insaturados se entienden ésteres de ácidos grasos con glicéridos, fluidos a 23°C, en donde al menos un ácido graso es insaturado.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la parte de aceite natural insaturado es de 0,1 a 15% en peso, en especial 1 a 13% en peso, preferiblemente 3 a 8% en peso y, de forma especialmente preferida, 6 a 8% en peso con respecto al peso total de la composición.

3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el aceite natural insaturado tiene un índice de yodo de  $\geq 100$ , en especial de  $\geq 140$ , preferiblemente de  $\geq 170$ .

4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el aceite natural insaturado se selecciona del grupo formado por aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de cáñamo, aceite de chía, aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de adormidera, aceite de nuez, aceite de nabina, aceite de semillas de algodón, aceite de perilla, aceite de oiticica, aceite de cártamo, aceite de madera, aceite de pescado, aceite de cacahuete, aceite de sésamo, aceite de almendras y aceite de oliva.

5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el polímero de poliuretano P1 el contenido de grupos isocianato es de 0,1 a 0,8% en peso, en especial 0,3 a 0,8% en peso, con respecto al peso total de la composición.

6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el polímero P2 el contenido de grupos silano es de 0,1 a 1,6% en peso, en especial 0,6 a 1,6% en peso, con respecto al peso total de la composición.

7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el polímero P3 la suma del contenido de grupos isocianato y grupos silano es de 0,1 a 1,6% en peso, en especial 0,3 a 1,6% en peso, con respecto al peso total de la composición; en donde el contenido de grupos isocianato es  $\leq 1\%$  en peso, con respecto al peso total de la composición.

8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición comprende, adicionalmente, al menos una carga, en donde la parte de carga es de 20 a 60% en peso, en especial 30 a 60% en peso, con respecto al peso total de la composición.

9. Composición endurecida obtenida por la reacción de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8 con agua, en especial en forma de humedad atmosférica.