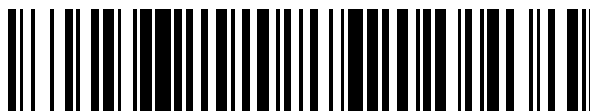


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 072**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/71 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2008 E 08826144 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2167563**

54 Título: **Polímeros curables a temperatura ambiente y precursores de los mismos**

30 Prioridad:

12.07.2007 US 959240 P

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

11.10.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**POPA, PAUL;
LYSENKO, ZENON;
BABB, DAVID;
KOONCE, WILLIAM y
SPILMAN, GARY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 425 072 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

Polímeros curables a temperatura ambiente y precursores de los mismos

Antecedentes

5 Esta invención se refiere a la preparación y uso de ciertos polímeros funcionalizados con alcoxisilano, particularmente los formados usando aceites de semillas y derivados de los mismos, y ciertos polioles de poliéster especialmente útiles para preparar polímeros funcionalizados con alcoxisilano.

10 Las patentes de EE.UU. nº 3.627.722; 3.632.557; 3.979.344; 4.222.925; 4.374.237; 5.364.955 describen variaciones en la formación de composiciones curables a temperatura ambiente haciendo reaccionar el grupo funcional isocianato en poliuretanos con compuestos de silicio. Generalmente, los polímeros resultantes terminados en silano tienen grupos alcoxisilano para curar con humedad. Los grupos funcionales voluminosos en los silanos se usaban a veces para evitar una excesiva reticulación. En algunas de las enseñanzas en la técnica, se usaron largas cadenas de poliuretano para evitar una excesiva reticulación. Los poliuretanos de cadena larga pueden tener indeseablemente alta viscosidad. Algunos de dichos sistemas, tenían bajo o insignificante nivel de grupo funcional isocianato residual con el que reaccionar los silanos y fueron, por lo tanto, nada prácticos.

15 La patente de EE.UU. 5.990.257 enseñó la terminación en silano de un poliuretano formado con un exceso estequiométrico de polioliol, de manera que habían grupos hidroxilo residuales para la reacción con un silano con grupo funcional isocianato. El polímero terminado resultante se curó a temperatura ambiente.

20 Sin embargo, sería deseable evitar el uso de un poliisocianato y la formación de un poliuretano, para producir una composición curable a temperatura ambiente sin la formación de un prepolímero de poliuretano y evitar la excesiva reticulación que sería de esperar de la reacción de un polioliol de poliéster convencional con silano con grupo funcional isocianato.

La solicitud de patente de EE.UU. 2007/0055035 A describe un procedimiento para preparar prepolímeros con grupo funcional alcoxisilano que sean adecuados para usar como adhesivos, selladores, imprimaciones o revestimientos, que se obtienen haciendo reaccionar un polioliol de poliéster y un silano con grupo funcional isocianato.

25 Los polioles con grupo funcional isocianato o silano curados mediante humedad son conocidos en el mercado de productos selladores. Estos polioles se basan principalmente en poliéteres (polímeros de óxido de etileno y óxido de propileno) derivados de cargas de alimentación de petróleo. Los polioles son productos intermedios lineales bien definidos de alto peso molecular, que tienen fácil procesabilidad para preparar formulaciones de selladores convencionales. Sin embargo, estos selladores son hidrófilos y, por tanto, muestran absorción de humedad, crecimiento de moho y facilidad para recoger suciedad. Además, la volatilidad de los precios y la disponibilidad de las cargas de alimentación de petróleo impactan severamente sobre los márgenes y precios de estos productos selladores. Sería ventajoso encontrar nuevos polioles potenciales obtenidos a partir de cargas de alimentación no vinculadas a la industria del petróleo, y sería extremadamente ventajoso si dichas cargas de alimentación se derivaran de recursos renovables, tales como aceites de semillas. Deseablemente, dichos polioles se podrían formular para formar selladores análogos para reemplazar polioles de poliéster usando la misma química de aditivos de curado. Independientemente, los selladores y revestimientos resultantes tendrían propiedades mecánicas similares, tales como resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura si se compara con selladores comerciales formados usando polioles de poliéster. También, independientemente, sería deseable que el polioliol, ya sea en forma de revestimiento o sellador, sea menos hidrófilo y, así, más resistente a la humedad, moho y suciedad que los revestimientos o selladores de polioliol de poliéster.

30

35

40

Sumario de la invención

45 Se ha encontrado ahora que las mezclas monoméricas de, o con alto contenido en, 9-(10)-hidroximetilestearato de metilo son útiles para fabricar polímeros que tengan carácter amorfo, propiedades elastoméricas y pesos moleculares superiores a 1.000 Daltons sin la formación de un prepolímero de poliuretano. Los polímeros se basan en recursos renovables y son útiles para fabricar selladores y revestimientos usando curado por humedad, como el usado para preparar selladores y revestimientos de polioliol de poliéster. Sin embargo, los polímeros nuevos son menos hidrófilos que los polioles de poliéster con el mismo peso molecular y grupo funcional. Los polímeros se forman por la reacción de los ácidos grasos de hidroximetilo con iniciadores para obtener polímero amorfo de alto peso molecular. El uso de ciertos iniciadores disfuncionales pueden dar como resultado polímeros tribloque, que comprenden dos bloques de poli (9-(10)-hidroximetilestearato) de metilo separados por un bloque suministrado por el iniciador. Esta cristalinidad de bloque ha mejorado ventajosamente la resistencia del módulo en una aplicación de reticulación. El polímero se reticula ventajosamente para formar un polímero termoestable, basado en aceite de semillas, que usa un recurso renovable y es sorprendentemente elástico.

55 Un polioliol de MHMS comprende unidades méricas basadas en ácidos grasos, en donde al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de las unidades méricas basadas en ácidos grasos son de 9 (10) hidroximetilestearato de metilo, o se preparan a partir de un aceite que tiene ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, que son al menos

aproximadamente 80 por ciento en peso de ácido oleico o ésteres del mismo, que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 1,5 a 4.

5 La invención incluye adicionalmente un producto de reacción, citado en lo sucesivo como prepolímero de MHMS y alcoxisilano, que se produce a partir de al menos uno de dichos polioles de MHMS y al menos un silano con grupo funcional isocianato.

La invención también incluye un prepolímero formado mediante el curado por humedad del prepolímero para formar un polímero de MHMS siliado.

10 La invención además incluye un procedimiento para preparar al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano que comprende las etapas de: (a) suministrar al menos un poliol de MHMS; (b) suministrar al menos un silano con grupo funcional isocianato y (c) mezclar el poliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato, o combinaciones de los mismos, opcionalmente en presencia de al menos un catalizador para producir al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano.

15 La invención incluye un procedimiento para preparar al menos un polímero de MHMS siliado que comprende las etapas de: (a) suministrar al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano; y (b) exponerlo a humedad en una condiciones de manera que se forme al menos un polímero de MHMS siliado.

En otro aspecto la invención incluye artículos que comprenden el prepolímero, o polímero, incluyendo dichos artículos elastómeros, selladores, adhesivos, revestimientos.

Descripción detallada de la invención

Definiciones:

20 Como se emplea en esta memoria el término "elastomérico" quiere decir que tiene la propiedad de obedecer la ley de Hooke, por ejemplo, como se explica en *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers* de I. M. Ward y E.W. Hadley, páginas 23-30, Wiley & Sons (1993).

Como se emplea en esta memoria el término "elastómero" se refiere a un polímero que tiene la propiedad de ser elastomérico.

25 Como se emplea en esta memoria el término "alargamiento" quiere decir la cantidad (porcentaje, %) que se puede estirar el material justo antes de que se rompa, como se midió según los procedimientos de ASTM D412.

Como se emplea en esta memoria la expresión "resistencia a la tracción" quiere decir la fuerza aplicada sobre el material dividido por el área transversal, como se midió según los procedimientos de ASTM D412.

30 Como se emplea en esta memoria la expresión "módulo de elasticidad" o módulo de Young se refiere a la rigidez de un material dado, como se midió según los procedimientos de ASTM D412.

Como se emplea en esta memoria el término "amorfo" se usa para referirse a un polímero con una sustancial ausencia de cristalinidad en el polímero. Esto se observa por la ausencia de transición de fusión en DSC (calorimetría diferencial de barrido).

35 Como se emplea en esta memoria la expresión "cristalinidad de bloque" se refiere a la cristalinidad como se midió mediante DSC, que describe la entalpía o el calor de fusión requerido para fundir un material cristalino. Los materiales que no tienen cristalinidad u orden en su estructura no presentarán dicha transición.

Como se emplea en esta memoria el término "poliol" se refiere a una molécula orgánica que tiene una media superior a 1,0 grupos hidroxilo por molécula. Éste también puede incluir otras funcionalidades, es decir, otros tipos de grupos funcionales.

40 Como se emplea en esta memoria la expresión "poliol de poliéter convencional" es un poliol formado a partir de al menos un óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno o una combinación de los mismos, y que no tiene una parte de la molécula derivada de un aceite vegetal o animal, un poliol del tipo usado comúnmente para fabricar espumas de poliuretano, particularmente para la práctica de esta invención, espumas de poliuretano viscoelásticas. Un poliol de poliéter se puede preparar mediante métodos conocidos, tales como mediante
45 alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Dicho método implica generalmente hacer reaccionar un iniciador, tal como agua, etilenglicol, o propilenglicol con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador. El óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno, o una combinación de estos óxidos, pueden ser particularmente útiles para la reacción de alcoxilación. Un poliol de poliéter, por ejemplo, poliol de polioxietileno puede contener sustituyentes alquilo. El procedimiento para producir polioles de poliéter puede implicar una alimentación
50 heterogénea de una mezcla de óxidos de alquileo, una alimentación secuencial de polioles de óxido de alquileo puro o casi puro, para producir un poliol con bloques de componentes individuales o un poliol que se termina con, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno. Estos tipos de polioles son todos conocidos y usados en la química del poliuretano.

La expresión "poliol de aceite natural" (en lo sucesivo NOP) se emplea en la presente memoria para referirse a compuestos que tienen grupos hidroxilo cuyos componentes se aíslan de, derivan de, o fabrican a partir de aceites naturales, que incluyen aceites de origen animal y vegetal, preferiblemente los de origen vegetal. Ejemplos de aceites de origen animal y vegetal que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de semilla de algodón, aceite de palma, aceite de colza, aceite de taung, aceite de pescado, o una mezcla e estos aceites. Alternativamente, se puede usar cualquier aceite natural parcialmente hidrogenado o epoxidado o aceite natural genéticamente modificado, para obtener el contenido en hidroxilo deseado. Ejemplos de dichos aceites incluyen, pero no se limitan a, aceite de cártamo alto oleico, aceite de soja alto oleico, aceite de cacahuets alto oleico, aceite de girasol alto oleico (tal como, aceite de girasol NuSun), aceite de canola alto oleico, y aceite de colza alto erúcico (tal como, aceite Crumbe). Los polioles de aceites naturales son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, como se describe en los trabajos de Colvin et al., UTECH Asia, *Low Cost Polyols from Natural Oils*, artículo 36, 1995 y "*Renewable raw materials--an important basis for urethane chemistry*." Urethane Technology: vol. 14, No. 2, abril./mayo 1997, Crain Communications 1997, las solicitudes de patente internacional WO 01/04225, WO 040/96882; WO 040/96883; las patentes de EE.UU. 6.686.435, 6.433.121, 4.508.853, 6.107.403, publicaciones previas a la concesión de EE.UU. 20060041157, y 20040242910.

La expresión "poliol derivado de aceite natural" se emplea en la presente memoria para referirse a los compuestos de NOP, los cuales se derivan de aceites naturales. Por ejemplo, los aceites naturales o los elementos aislados de los mismos, se hacen reaccionar con compuestos que van desde aire u oxígeno a compuestos orgánicos que incluyen aminas y alcoholes. Frecuentemente, la insaturación en el aceite natural se convierte en grupos hidroxilo o en un grupo que se puede hacer reaccionar posteriormente con un compuesto que tiene grupos hidroxilo de manera que se obtenga un poliol. Dichas reacciones se analizaron en las referencias de los párrafos anteriores.

La expresión "índice de hidroxilo" (IOH) indica la concentración de los restos hidroxilo en una composición de polímeros, particularmente polioles. Un índice de hidroxilo se representa en mg de KOH/g de poliol. Un índice de hidroxilo se determina mediante acetilación con piridina y anhídrido acético, en donde el resultado se obtiene como la diferencia entre dos tritriciones con disolución de KOH. Un índice de hidroxilo puede así definirse, como el peso de KOH en miligramos que neutralizará el anhídrido acético capaz de combinarse por acetilación con 1 gramo de un poliol. Un mayor índice de hidroxilo indica una mayor concentración de restos hidroxilo dentro de una composición. Es bien conocida en la técnica, una descripción de cómo determinar el índice de hidroxilo para una composición y se puede encontrar en textos, por ejemplo, en *The ICI Polyurethanes Book*, de Woods, G., 2ª ed. (ICI Polyurethanes, Netherlands, 1990).

La expresión "grupo hidroxilo primario" quiere decir un grupo hidroxilo (-OH) sobre un átomo de carbono que tiene sólo otro átomo de carbono enlazado a éste, (el cual, tiene preferiblemente además del átomo de carbono opcional, sólo átomos de hidrógeno enlazados a éste) (-CH₂-OH).

La expresión "grupo carbinol" se refiere a un grupo hidroxilo primario en una configuración -CH₂-CH₂-OH.

El término "funcionalidad" particularmente "funcionalidad de poliol" se emplea en la presente memoria para referirse al número de grupos hidroxilo en un poliol.

La expresión "ácido graso" se emplea en la presente memoria para referirse a ácidos carboxílicos de cadena larga, con longitud de cadena de al menos 4 átomos de carbono. Los ácidos grasos típicos, tienen una longitud de cadena de 4 a 18 átomos de carbono, aunque algunos tienen cadenas más largas. Grupos alifáticos cíclicos, lineales o ramificados se pueden enlazar a la cadena larga. Los residuos de ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados, y pueden contener grupos funcionales. Los polioles grasos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, dímeros, trímeros, oligómeros, o polímeros de los mismos, y mezclas de los mismos, siempre y cuando el compuesto sea un poliol. Las funciones hidroxilo de un poliol graso adecuado puede residir en el residuo del ácido graso, en otras partes de la molécula, o en ambos.

La expresión "ácido graso insaturado" como se emplea en la presente memoria quiere decir un ácido graso que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Los ácidos grasos insaturados comprenden una cadena de carbono alargada, que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono y termina en un grupo ácido carboxílico. Típicamente, el ácido graso insaturado contendrá más de aproximadamente 6 átomos de carbono, preferiblemente, más de aproximadamente 10 átomos de carbono, y más preferiblemente, más de aproximadamente 12 átomos de carbono. Típicamente, los ácidos grasos insaturados contendrán menos de aproximadamente 50 átomos de carbono, preferiblemente, menos de aproximadamente 36 átomos de carbono, y más preferiblemente, menos de aproximadamente 26 átomos de carbono. Ejemplos no limitativos de ácidos grasos insaturados que se pueden emplear adecuadamente en la carga de alimentación de ácidos grasos o el segmento de ácidos grasos de la carga de alimentación de éster incluyen ácidos 3-hexenoico (hidrosórbico), trans-2-heptanoico, 2-octaloico, 2-nonanoico, cis- y trans-4-decenoico, 9 o decenoico (caproleico), undecenoico (undecilénico), trans-3-dodecenoico (lindérico), tridecenoico, cis-9-tetradecenoico (miristoleico), pentadecenoico, cis-9-hexadecenoico (cis-9 palmitoleico), trans-9-hexadecenoico (trans-9-palmitoleico), 9- heptadecenoico, cis-6-octadecenoico (petroselínico), trans-6-octadecenoico (petroseláidico), cis-9-octadecenoico (oleico), trans-9-octadecenoico (eláidico), cis-11-octadecenoico, trans-11-octadecenoico (vaccénico), cis-5-eicosenoico, cis-9-eicosenoico (godoleico), cis-11-docosenoico (cetoleico), cis-13-

docosenoico (erúxico), trans-13-docosenoico (brassídico), cis-15-tetracosenoico (selacoleico), cis-17-hexacosenoico (ximénico), y cis-21-triacontenoico (lumequeico), así como ácidos 2,4-hexadienoico (sórbito), cis-9-cis-12-octadecadienoico (linoleico), cis-9-cis-12-cis-1 octadecatrienoico (linolénico), eleosteárico, 12-hidroxi-cis-9-octadecenoico (ricinoleico), cis-5 o docosenoico, cis-5,1 3-docosadienoico y ácidos similares. El ácido graso insaturado más preferido es ácido oleico, el cual contiene una cadena de dieciocho átomos de carbono con un doble enlace en el carbono en la posición 9.

El término "éster" o "grupo éster" se refiere a un resto formado a partir de la reacción de un grupo hidroxilo con un ácido orgánico o derivado de ácido, que contiene ácido graso y/u otros radicales orgánicos que tienen al menos 2 átomos de carbono, típicamente al menos 8 átomos de carbono, más típicamente al menos 12 átomos de carbono, lo más típicamente al menos 16 átomos de carbono.

El término "curado" se emplea en la presente invención, para referirse a la conversión del polímero del estado líquido en un sólido consistente similar al caucho o elastómero, tras exponerlo a la humedad atmosférica a temperaturas que no exceden los 30°C.

Las expresiones "curable a temperatura ambiente," "vulcanizable a temperatura ambiente" o RTV, se emplean para indicar el curado sin necesidad de temperaturas que exceden aproximadamente los 30 °C.

Esta invención comprende ciertos polioles que comprenden unidades méricas basadas en 9-(10)-hidroximetilsteárate de metilo (poliol de MHMS) y el procedimiento de hacer reaccionar al menos uno de dichos polioles de MHMS con al menos un silano con grupo funcional isocianato, así como el producto de reacción de los mismos, citados en lo sucesivo como un prepolímero de MHMS y alcoxisilano, así como los productos curados a temperatura ambiente de ese prepolímero de MHMS y alcoxisilano, y dichos productos como selladores, adhesivos y revestimientos formados a partir de los mismos.

La práctica de la invención incluye la reacción de un poliol de poliéster que tiene un contenido relativamente alto de 9-(10)-hidroximetilsteárate de metilo (en lo sucesivo, poliol de MHMS), que es un poliol que comprende unidades méricas basadas en ácidos grasos, en donde al menos aproximadamente 80 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 85, más preferiblemente al menos aproximadamente 90, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de las unidades méricas basadas en ácidos grasos se obtienen a partir del 9-(10)-hidroximetilsteárate de metilo, con un compuesto de silicio. El poliol de MHMS se produce usando métodos bien conocidos por los expertos de la técnica. El hidroximetilsteárate de metilo (número de registro CAS 346706-54-5) se obtiene mediante compra, síntesis directa o síntesis a partir de aceites naturales. Los métodos sintéticos incluyen los conocidos en la técnica, por ejemplo, como los descritos por Behr, Arno; Fiene, Martin; Buss, Christian; Eilbracht, Peter, en *Hydroaminomethylation of fatty acids with primary and secondary amines - a new route to interesting surfactant substrates*. European Journal of Lipid Science and Technology (2000), 102(7), 467-471; o por DeWitt, Elmer J.; Ramp, Floyd L.; Backderf, Richard H. en *Hydroxymethylstearic acid polyester copolymers*, la patente de EE.UU. 3.210.325 (1965).

Alternativamente, un aceite natural que produce ácidos grasos, que incluye ácido oleico de la saponificación, por ejemplo, se saponifica usando una base tal como hidróxido de sodio. A continuación, los ácidos grasos se purifican o refinan mediante métodos conocidos en la técnica tal como por evaporador de película agitada, aparato de destilación, lecho móvil simulado (SMB), y similares o combinaciones de los mismos, para obtener al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de ácido oleico, preferiblemente al menos aproximadamente 85, más preferiblemente al menos aproximadamente 90, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de ácido oleico en el aceite purificado resultante.

Los ésteres de alquilo se forman a continuación opcionalmente a partir de los ácidos grasos resultantes mediante cualquiera de los métodos eficaces, tales como los conocidos en la técnica para producir ésteres hidroxialquílicos de ácidos grasos. Por ejemplo, el grupo hidroximetilo se puede introducir mediante un procedimiento de hidroformilación que usa un catalizador de cobalto o rodio seguido de la oxigenación del grupo formilo, para obtener el grupo hidroximetilo mediante reducción catalítica o química. Los procedimientos para formar los ésteres hidroximetílicos se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.216.343; 4.216.344; 4.304.945; 4.229.562; 4.083.816 y la solicitud de patente internacional WO2004096744, las cuales se incorporan en la presente memoria por referencia en la extensión permitida por la ley. También se pueden usar otros procedimientos conocidos para formar ésteres hidroximetílicos a partir de ácidos grasos, tal como se describe en las patentes de EE.UU. n.ºs 2.332.849 y 3.787.459.

Alternativamente, la carga de alimentación de ésteres de ácidos grasos se obtiene mediante la transesterificación de un aceite de semillas que contiene ácido oleico o ácido oleico purificado con un alcohol inferior. El procedimiento de transesterificación produce la correspondiente mezcla de ésteres de ácidos grasos del alcohol inferior. Ventajosamente, el alcohol inferior tiene de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono. Los átomos de carbono en el segmento del alcohol se disponen opcionalmente en una estructura de cadena lineal o alternativamente en una estructura ramificada, y se sustituyen inertemente de forma opcional. Preferiblemente, el alcohol es un alcohol C₁₋₈ de cadena lineal o ramificada, más preferiblemente, un alcohol C₁₋₄. Aún más preferiblemente, el alcohol inferior se selecciona de metanol, etanol, e isopropanol. Lo más preferiblemente, el alcohol inferior es metanol.

Se puede emplear adecuadamente cualquier método de transesterificación conocido, siempre y cuando se obtengan los productos ésteres del alcohol inferior. La técnica describe adecuadamente la transesterificación (por ejemplo, metanolisis, etanolisis) de aceites de semillas; por ejemplo, véase como referencia la solicitud de patente internacional WO 2001/012581, la patente alemana DE 19908978, y la patente brasileña BR 953081. Típicamente, en dicho procedimiento, el alcohol inferior se pone en contacto con metal alcalino, preferiblemente sodio, a una temperatura entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 100 °C para preparar el alcóxido metálico correspondiente. A continuación, se añade el aceite de semillas a la mezcla de alcóxido, y la mezcla de reacción resultante se calienta a una temperatura entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 100 °C hasta que tenga lugar la transesterificación.

Alternativamente, se producen ésteres hidroxialquílicos de ácidos grasos obtenidos a partir de aceite de semillas que tienen un contenido en éster de ácido oleico inferior al deseado y los ésteres hidroxialquílicos de ácidos grasos resultantes, se purifican mediante métodos conocidos en la técnica hasta obtener las concentraciones deseadas de ésteres hidroximetílicos de ácido oleico. Así, la purificación o la separación, se realizan opcionalmente en cualquier etapa en la preparación del poliol a reaccionar con el silano. Dichos métodos incluyen los descritos en la solicitud en tramitación con la presente "PURIFICATION OF HYDROFORMYLATED AND HYDROGENATED FATTY ALKYL ESTER COMPOSITIONS" de George Frycek, Shawn Feist, Zenon Lysenko, Bruce Pynnonen and Tim Frank, presentada el 20 de junio de 2008, número de solicitud PCT/US08/67585, que se incorpora por referencia en la presente memoria en la extensión permitida por la ley. Alternativamente, el poliol se prepara a partir de las reacciones de productos químicos purificados, por ejemplo, la reacción del ácido oleico con monóxido de carbono a través de la hidroformilación y posterior hidrogenación para producir hidroximetilsteearato de metilo seguido de la formación del poliol.

A continuación, los aldehídos se producen opcionalmente usando métodos conocidos en la técnica. Es preferible emplear procedimientos de hidroformilación no acuosa que emplean las características operacionales como se enseña en las patentes de EE.UU. 4.731.486 y 4.633.021, especialmente como se enseña en la patente de EE.UU. 4.731.486. Alternativamente, los ácidos grasos insaturados o ésteres de ácidos grasos se hacen reaccionar con monóxido de carbono e hidrógeno en un medio de reacción no acuoso en presencia de un catalizador complejo solubilizado de metal de transición de Grupo VIII-ligando de sal metálica de organofosfina, y opcionalmente ligando libre solubilizado de sal metálica organofosfina, bajo condiciones de procesamiento suficientes para preparar la composición de aldehídos descrita en la presente memoria, por ejemplo, como se enseña en referencias tales como la solicitud de patente internacional WO2004096744 publicada el 11 de noviembre de 2004.

La conversión de aldehídos en alcoholes es conocida en la técnica, y dichos métodos conocidos en la técnica se aplican ventajosamente para convertir la composición de aldehídos en la correspondiente composición de alcoholes. Típicamente, la composición de aldehídos que comprende la mezcla de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos sustituidos con grupo formilo se pone en contacto con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación bajo condiciones de hidrogenación suficientes para preparar la composición de alcoholes que comprende ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos sustituidos con grupo hidroximetilo. Dichos métodos son conocidos en la técnica como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO2004096744.

La composición de alcoholes descrita en la presente memoria se oligomeriza o polimeriza en presencia de un iniciador, para formar una composición de poliol de poliéster que es reactiva con compuestos de silicio como se describe más adelante. Las condiciones de procedimiento representativas de la polimerización de alcoholes y una descripción generalizada de los polioles derivados de los mismos, se encuentran en la solicitud de patente internacional WO2004096882.

Cualquier compuesto que reacciona con 9-(10)-hidroximetilsteearato de metilo (MHMS) para formar un oligómero, preferiblemente un oligómero de poliéster, de 9-(10)-hidroximetilsteearato de metilo se usa adecuadamente como iniciador. El iniciador más preferido tiene dos grupos amina o hidroxilo primarios, o dos grupos isocianato o carbonilo terminales, a partir de los cuales el crecimiento de la cadena lineal sólo puede ocurrir en una dirección (en un modo de cabeza a cola) con un monómero tipo AB como MHMS.

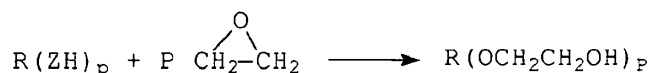
Los iniciadores de amina e hidroxilo adecuados se representan mediante la fórmula:



En donde X es independientemente O, COO, NCO, N, o NH y p es 2 a 3. En la fórmula, cada X es opcionalmente la misma o diferente. El iniciador abarca por tanto polioles, poliaminas, aminoalcoholes, diisocianatos, ácidos dicarboxílicos y compuestos que tienen combinaciones de dichos grupos funcionales. R representa generalmente una cadena lineal, cíclica o combinación de las mismas de enlaces alcano (C-C), alqueno (C=C), éter (C-O-C) o combinaciones de los mismos. Los carbonos dentro de la cadena mencionada previamente, se puede sustituir con un grupo metilo o etilo. Generalmente, el peso molecular del iniciador es de aproximadamente 32 a aproximadamente 2.000. Preferiblemente, el peso molecular es al menos aproximadamente 50, más preferiblemente al menos aproximadamente 60, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 90 hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 1.400, más preferiblemente como máximo aproximadamente 1.200 y lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 800.

Ejemplos ilustrativos de iniciadores de poliol incluyen neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; alcanodiolos, tales como 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)triciclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; Alcohol dimerol (diol de 36 carbonos disponible de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol; cualquiera de los compuestos mencionados previamente, en donde al menos uno de los grupos alcohol o amina presentes en los mismos se han hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos; y sus combinaciones.

Cualquiera de los compuestos mencionados previamente, en donde al menos uno de los grupos alcohol presentes en los mismos se han hecho reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno, significa que el hidrógeno activo del hidroxilo reacciona para formar un poliol de poliéter ilustrado mediante la siguiente fórmula:



en donde R es igual a como se definió previamente. También se entiende que se usan opcionalmente los otros agentes alcoxilantes, en lugar de óxido de etileno u óxido de propileno. Los grupos amina también se pueden hacer reaccionar con el agente alcoxilante.

Ejemplos ilustrativos de iniciadores de poliamina incluyen etilen diamina; neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminoetiltriciclodeceno; bisaminociclohexano; dietilen triamina; bis-3-aminopropil metilamina; y trietilen tetramina.

Ejemplos ilustrativos de aminoalcoholes incluyen etanolamina, dietanolamina, y trietanolamina.

Otros iniciadores útiles que se pueden usar incluyen polioles, poliaminas o aminoalcoholes descritos en las patentes de EE.UU. n°s 4.216.344; 4.243.818 y 4.348.543 y en la patente británica n° 1.043.507.

Preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en neopentilglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; 1,2-propilenglicol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 1,4-butanodiol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilen diamina; dietilen triamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol; 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)triciclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; el alcohol dimerol; bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol; cualquiera de los compuestos mencionados previamente, en donde al menos uno de los grupos alcohol o amina presentes en los mismos se han hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos; y sus combinaciones.

Más preferiblemente, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; pentaeritritol etoxilado; pentaeritritol propoxilado; sorbitol; sacarosa; glicerol; glicerol etoxilado; glicerol propoxilado; dietanolamina alcanodiolos, tales como 1,6-hexanodiol y 1,4-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilen diamina; dietilen triamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)triciclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; el alcohol dimerol; bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y combinaciones de los mismos.

Lo más preferiblemente, el iniciador es un iniciador que tiene cristalinidad inherente, debido a interacciones intermoleculares e intramoleculares, peso molecular, morfología preferida a temperatura ambiente o una combinación de los mismos. Dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, poli(caprolactona), poli(pentadecalactona), ácido poli(hidroximetilundecilénico), poli(hexametiladipamida), poli(oxitetrametileno), y otros dioles relacionados, prepolímeros de diácido, diamina, y poliisocianato. Dichos polioles están disponibles en el mercado, por ejemplo, los polioles de policaprolactona están disponibles en el mercado de The Dow Chemical Company con el nombre comercial polioles Tone™, los polioles de polietilenglicol están disponibles en el mercado de The Dow Chemical Company con el nombre comercial Carbowax, los polioles de poli(tetrahidrofurano) están disponibles en el mercado de Invista con el nombre comercial Terathane, y similares y combinaciones de los mismos.

El monómero y el iniciador se mezclan o combinan entre sí mediante cualquier medio adecuado, tales como los conocidos en la técnica. Por ejemplo, una agitación sencilla es suficiente.

El 9 (10) hidroximetilestearato de metilo que contiene monómero e iniciador se calienta a una temperatura de reacción, durante un tiempo de reacción, mientras está bajo un vacío y en presencia de una cantidad de un catalizador suficiente para formar un poliol basado en 9 (10) hidroximetilestearato de metilo (poliol de MHMS). La temperatura de reacción empleada varía, por ejemplo, en función del 9 (10) hidroximetilestearato de metilo que contiene monómero, iniciador y catalizador, aunque la temperatura de reacción es generalmente al menos de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 300 °C cuando se usa un catalizador de estaño o titanio.

El catalizador es ventajosamente cualquier catalizador adecuado, tal como un catalizador de estaño, titanio, de enzimas (por ejemplo, lipasa), catalizador de carbonato (por ejemplo, K_2CO_3 , $NaHCO_3$) o combinación de los mismos.

- 5 En una realización preferida, el catalizador es un catalizador de enzima, tal como la lipasa, que permite que la temperatura de reacción sea inferior a aproximadamente 100 °C hasta aproximadamente la temperatura ambiente. Esto a su vez, permite el uso de iniciadores (por ejemplo, azúcar) que sería degradado por las elevadas temperaturas, usando catalizadores de estaño o titanio.

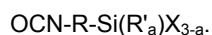
Para formar el polirol de MHMS, la reacción se lleva a cabo ventajosamente bajo un vacío.

- 10 Los polioles de MHMS tienen ventajosamente un peso molecular medio numérico de al menos aproximadamente 5.000, preferiblemente al menos aproximadamente 7.500, más preferiblemente al menos aproximadamente 8.500, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 10.000 y hasta como máximo aproximadamente 35.000, preferiblemente como máximo aproximadamente 25.000, más preferiblemente como máximo aproximadamente 18.000, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 15.000 Daltons. El peso molecular adicional se obtiene opcionalmente haciendo reaccionar los polioles de MHMS posteriormente con compuestos que contienen silicio, como se describe más adelante. Al ser iniciados con iniciadores disfuncionales, estos polioles de MHMS tienen ventajosamente una media de grupos funcionales hidroxilo de al menos aproximadamente 1,5, preferiblemente al menos aproximadamente 2,0, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 2,2, y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 3, y lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 2,8 grupos hidroxilo por molécula.

- 20 Dentro de estos intervalos, los polioles de diversa funcionalidad hidroxilo son más apropiados para usos finales específicos. Por ejemplo, los productos finales de mayor dureza, como los revestimientos protectores, se obtienen a partir de polioles de mayor funcionalidad que los usados como selladores, que son opcionalmente más blandos que los revestimientos. Las preferencias específicas se analizan según cada aplicación. Similarmente, los pesos moleculares de los polioles varían según el uso final.

- 25 Los polioles de MHMS resultantes son elastoméricos y son especialmente adecuados para la preparación de selladores, como se describe en la presente memoria.

Los polioles de MHMS y especialmente los polioles de poliéster mejorados preferidos descritos previamente, se hacen reaccionar con compuestos de silano de la siguiente estructura:



- 30 En donde, R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_6 , más preferiblemente C_1-C_3 , y lo más preferiblemente metileno.

a es 0 ó 1, preferiblemente a es 1.

- 35 R' es un grupo hidrocarburo monovalente ventajosamente de C_1-C_{20} , ventajosamente grupos alquilo (que incluyen metilo, etilo, y similares), grupos cicloalquilo (tales como, ciclohexilo y similares), o un grupo arilo (tal como, fenilo y similares). Preferiblemente, R' es un grupo hidrocarburo monovalente, más preferiblemente un grupo alquilo, lo más preferiblemente R es metilo.

- 40 Cada X es independientemente un grupo hidrolizable. Cada grupo hidrolizable se selecciona, independientemente, de manera ventajosa de un átomo de halógeno (preferiblemente Cl, o Br), un grupo hidruro, un grupo alcoxi (preferiblemente metoxilo o etoxi), un grupo aciloxi, un grupo cetoxima, o similares, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, cada X es independientemente un grupo alcoxi, más preferiblemente un grupo metoxi o etoxi, y lo más preferiblemente un grupo metoxi.

- 45 Ejemplos ilustrativos de silano incluyen isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropiltriethoxisilano, (isocianatopropil)metildimetoxisilano, (isocianatopropil)metildietoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)metildietoxisilano, y similares o combinaciones de los mismos, preferiblemente isocianatopropil trimetoxisilano, (isocianatopropil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, más preferiblemente (isocianatopropil)metildimetoxisilano o (isocianatometil)metildimetoxisilano, lo más preferiblemente (isocianatometil)metildimetoxisilano. Dichas reacciones son conocidas en la técnica, tal como se describe en las patentes de EE.UU. 6.355.127 ó 5.162.426.

- 50 Las cantidades relativas de polirol de MHMS y silano con grupo funcional isocianato para la reacción, son esas cantidades que dan como resultado la extensión deseada o predeterminada de la reacción. Si se añade una cantidad muy pequeña de silano, la viscosidad del polímero puede aumentar debido a la reacción entre los grupos alcoxi sobre el silano y los grupos hidroxilo sobre el polímero, y por tanto, no tener suficientes grupos funcionales alcoxisilano restantes para curar hasta el nivel deseado; el polímero puede gelificarse prematuramente tras el almacenamiento o posteriormente durante la formulación para formar un sellador, revestimiento o adhesivo.
- 55 Demasiada cantidad de silano podría afectar negativamente las propiedades mecánicas, específicamente la

resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, del elastómero curado. Preferiblemente, se añade una cantidad estequiométrica para sililar todos los sustituyentes de OH en el poliol de MHMS, como se calculó a partir del peso molecular medio numérico (Mn) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y el índice de OH como se describió previamente. Preferiblemente, una relación estequiométrica (NCO/OH) es de al menos aproximadamente 0,85, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,9, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 0,95 y hasta como máximo aproximadamente 1,3, más preferiblemente como máximo aproximadamente 1,20, y lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 1,05.

La reacción del poliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato tiene lugar bajo condiciones de reacción, es decir, cualquiera de las condiciones bajo las cuales la reacción sea eficaz. La reacción del poliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato, tiene lugar ventajosamente al menos a aproximadamente 0 °C, preferiblemente al menos a aproximadamente 20 °C, más preferiblemente al menos a aproximadamente 30 °C, y lo más preferiblemente al menos a aproximadamente 40 °C, hasta preferiblemente como máximo a aproximadamente 150 °C, más preferiblemente como máximo a aproximadamente 80 °C, y lo más preferiblemente como máximo a aproximadamente 60 °C.

Asimismo, la reacción del poliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato se puede facilitar mediante el uso de uno de los catalizadores de poliuretano conocidos en la técnica, tales como los descritos en la patente de EE.UU. 4.625.012. Estos incluyen sales estañosas de ácidos carboxílicos, tales como octoato estañoso, oleato estañoso, acetato estañoso, laurato estañoso, dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño. Preferiblemente, el dilaurato de dibutilestaño se usa para facilitar la reacción del silano y el poliéster con grupo funcional hidroxilo. Si se necesita una estabilidad mejorada del polímero sililado hacia la humedad atmosférica, la solicitud de patente de EE.UU. 2005/0119436 describe el uso de carboxilatos de cinc o bismuto como un catalizador alternativo. Estos incluyen acetilacetato de cinc, 2-etilhexanoato de cinc, neodeconato de cinc, 2-etilhexanoato de bismuto, y neodecanoato de bismuto, preferiblemente 2-etilhexanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexanoato de cinc, y neodecanoato de cinc, o mezclas de los mismos.

La cantidad de catalizador usada es ventajosamente de al menos aproximadamente 0,001, preferiblemente al menos aproximadamente 0,01, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,1, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1 y hasta como máximo aproximadamente 5, más ventajosamente como máximo aproximadamente 4, preferiblemente como máximo aproximadamente 3, más preferiblemente como máximo aproximadamente 2, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 1 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de polímero y silano.

Los prepolímeros de MHMS y alcoxisilano resultantes son compuestos de la invención. Estos son útiles, entre otras cosas, para hacerlos reaccionar entre sí para alargar más las cadenas moleculares para su uso, como selladores, adhesivos, y revestimientos, y combinaciones de los mismos.

Cuando las composiciones de esta invención se exponen a la humedad, por ejemplo, a la humedad de la atmósfera, los grupos hidrolizables que están enlazados a los átomos de silicio se hidrolizan, y son reemplazados por grupos hidroxilo enlazados al silicio. Los grupos hidroxilo a su vez reaccionan entre sí o con otros grupos hidrolizables para formar enlaces de siloxano (Si-O-Si). Mediante este procedimiento las moléculas poliméricas de la composición de esta invención, se enlazan para formar un material elastomérico infusible. Para evitar un curado prematuro, las composiciones de la invención se almacenan y mantienen preferiblemente en ausencia de humedad hasta cuando se desee curarlas. Después, cuando se desee curarlas, el polímero se expone a la humedad atmosférica a una temperatura que no exceda los 30 °C.

Asimismo, la reacción de curado del prepolímero del MHMS y alcoxisilano se puede facilitar mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol o acelerador de curado. Los catalizadores de condensación de silanol o aceleradores son bien conocidos en la técnica, como los descritos en la patente de EE.UU. 6.355.127 e incluyen los siguientes: ésteres del ácido titánico, tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetrapropilo, y similares; compuestos de organoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octilato de estaño, naftenato de estaño, los productos de la reacción del óxido de dibutilestaño y ésteres del ácido ftálico, diacetil acetatos de dialquilestaño, tales como bis(acetilacetato) de dibutilestaño; óxidos de dialquilestaño, como óxido de dibutilestaño; compuestos de organoaluminio, tales como trisacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio, y similares; los productos de la reacción, tales como sales de bismuto y ácidos carboxílicos orgánicos, tales como tris(2-etilhexoato) de bismuto, tri(neodeconato) de bismuto, y similares; compuestos de quelato, tales como tetracetilacetato de circonio, tetracetilacetato de titanio, y similares; compuestos de amina, tales como butilamina, octilamina, dibutilamina, monetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilentriamina, ciclohexilamina, bencilamina, y similares, o sus sales con ácidos carboxílicos, y similares. Estos compuestos no están limitados; se puede usar cualquier catalizador de condensación de silanol que se use generalmente. Estos catalizadores de condensación de silanol se pueden usar individualmente o en combinaciones. Dichos catalizadores y aceleradores incluyen tetrabutiltitanato, dilaurato de dibutilestaño, bis(acetilacetato) de dibutilestaño, y similares, preferiblemente dilaurato de dibutilestaño, o bis(acetilacetato) de dibutilestaño, más preferiblemente bis(acetilacetato) de dibutilestaño.

El catalizador está presente en una cantidad que es ventajosamente de al menos aproximadamente 0,1 por ciento en peso del polímero, más ventajosamente al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso del polímero, preferiblemente al menos aproximadamente 1 por ciento en peso del polímero, más preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 por ciento en peso del polímero, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 2 por ciento en peso del polímero y hasta como máximo aproximadamente 10 por ciento en peso del polímero, más ventajosamente como máximo aproximadamente 7,5 por ciento en peso del polímero, preferiblemente como máximo aproximadamente 5 por ciento en peso del polímero, más preferiblemente como máximo aproximadamente 4 por ciento en peso del polímero, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 3,5 por ciento basado en el peso del polímero. Dichos catalizadores se combinan preferiblemente con el polímero mediante medios conocidos en la técnica durante la formulación del sellador, revestimiento, o adhesivo.

Los prepolímeros de MHMS y alcoxisilano, especialmente los producidos a partir de los polioles de poliéster mejorados de la invención, son ellos mismos compuestos de la invención y con los catalizadores son composiciones de la invención. Los polímeros curados resultantes, citados en lo sucesivo como polímeros de MHMS sililados son también compuestos y composiciones de la invención. Similarmente, la invención incluye selladores, adhesivos, y revestimientos y otros usos finales que comprenden estos polímeros o prepolímeros. Las propiedades preferidas del polioliol de MHMS, del prepolímero de MHMS y alcoxisilano, y del correspondiente polímero de MHMS sililado, difieren ligeramente según cada uso final como lo hacen otros componentes que están presentes opcionalmente en composiciones adecuadas para cada uso.

La reticulación o el curado del polímero de MHMS sililado da como resultado un polímero termoestable elástico. La resistencia a la tracción de selladores, revestimientos y adhesivos como se midió según los procedimientos de ASTM D412, es preferiblemente de al menos aproximadamente 0,25 MPa, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 MPa, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1,0 MPa y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 15 MPa, más preferiblemente como máximo aproximadamente 13 MPa. Para selladores y adhesivos el alargamiento a la rotura como se midió según los procedimientos de ASTM D412, es preferiblemente de al menos aproximadamente 50 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente 100 por ciento, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 200 por ciento, y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 1.500 por ciento, más preferiblemente como máximo aproximadamente 1.200 por ciento, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 1.000 por ciento. Para revestimientos el alargamiento a la rotura como se midió según los procedimientos de ASTM D412, es preferiblemente de al menos aproximadamente 10 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente 25 por ciento, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 50 por ciento, y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 500 por ciento, más preferiblemente como máximo aproximadamente 200 por ciento, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 100 por ciento.

Para usar en selladores y adhesivos, el polioliol de MHMS tiene preferiblemente una funcionalidad media de hidroxilo de al menos aproximadamente 1,5%, más preferiblemente al menos aproximadamente 2%, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 2,2% y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 4, más preferiblemente como máximo aproximadamente 3, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 2,8%. Independientemente, pero preferiblemente de forma adicional, el polioliol de MHMS tiene preferiblemente un peso molecular de al menos aproximadamente 7.500, más preferiblemente al menos aproximadamente 8.500, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 10.000 y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 30.000, más preferiblemente como máximo aproximadamente 25.000, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 17.000.

Para formular las composiciones de adhesivos, selladores y revestimientos, los prepolímeros o polímeros de MHMS y alcoxisilano de la invención, se combinan con rellenos y aditivos conocidos en la técnica anterior, para su utilización como composiciones elastoméricas. La adición de dichos materiales, las propiedades físicas, tales como la viscosidad, caudal, pandeo y similares, y las propiedades mecánicas, tales como módulo, alargamiento, dureza, y similares se pueden modificar. No obstante, con el fin de evitar la hidrólisis prematura de los grupos de polímero sensibles a la humedad, se debería secar completamente el relleno antes de la mezcla. Ejemplos ilustrativos de materiales de relleno incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, negro de carbono, arcillas, sílice ahumada, sílice precipitada, carbonato de magnesio, tierras diatomáceas, talco, óxido de cinc, óxido férrico, y similares. Los rellenos se pueden usar solos o en combinación. Esta lista no es exhaustiva y se proporciona a modo de ilustración. Sin embargo, los rellenos tales como carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de cinc y negro de carbono son especialmente eficaces para mejorar las propiedades tales como alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción, y similares. El más preferido es el carbonato de calcio. Dependiendo de la trabajabilidad y las propiedades deseadas del material curado, el nivel de relleno preferido es de al menos aproximadamente 3, más preferiblemente al menos aproximadamente 10 partes por 100 partes en peso del prepolímero y hasta como máximo aproximadamente 250, más preferiblemente aproximadamente 200 partes por 100 partes del prepolímero. En las composiciones de selladores además de los rellenos, también se pueden usar aditivos tales como plastificantes, eliminadores de la humedad, promotores de la adhesión, antioxidantes, estabilizadores frente a los rayos ultravioleta, y similares.

Los aditivos, tales como los plastificantes, se pueden usar en combinación con los rellenos anteriores para modificar las propiedades reológicas hasta el nivel deseado. Los plastificantes se pueden usar individualmente o en combinación. Tales materiales deberían estar libres de agua, ser inertes a los grupos hidrolizables presentes en el

polímero, y ser compatibles con el polímero. Los plastificantes adecuados son bien conocidos en la técnica anterior e incluyen ésteres del ácido ftálico, tales como ftalato de dioctilo, butil ftalato de bencilo, y similares; ésteres del ácido fosfórico, tales como fosfato de tri-cresilo; poliéteres, polibutenos, y plastificantes basados en compuestos de grupo epoxi, tales como el aceite de soja epoxidado, ésteres alifáticos, y parafina clorada, y similares. La cantidad de plastificante es de al menos aproximadamente 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 5, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 10 y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 150, más preferiblemente como máximo aproximadamente 100, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 75 partes en peso, basado en 100 partes en peso del prepolímero sillado.

Para usar en revestimientos, el poliol de MHMS tiene preferiblemente una funcionalidad media de hidroxilo de al menos aproximadamente 1,5, más preferiblemente al menos aproximadamente 2, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 2,5 y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 4, más preferiblemente como máximo aproximadamente 3, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 2,8. Independientemente, pero preferiblemente de forma adicional, el poliol de MHMS tiene preferiblemente un peso molecular de al menos aproximadamente 1.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 2.500, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 5.000 y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 30.000, más preferiblemente como máximo aproximadamente 25.000, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 17.000.

Los revestimientos contienen opcionalmente aditivos conocidos en la técnica tales como, rellenos, plastificantes y los usados en selladores. Asimismo, los revestimientos incluyen generalmente al menos un disolvente. El disolvente es opcionalmente cualquier disolvente aprótico que disuelva o disperse el poliol de MHMS, prepolímero o polímero. El disolvente opcional se usa para ajustar la viscosidad para proporcionar una formulación adecuada para revestimiento, preferiblemente que tenga una viscosidad de aproximadamente 10 centipoises a aproximadamente 10 poises. En muchos casos, se usa un solo disolvente para solubilizar el sistema. Sin embargo, en otros casos es frecuentemente deseable usar mezclas de disolventes con el fin de efectuar la mejor solubilización, y en particular se prefiere una combinación de un disolvente aromático con un disolvente oxigenado. Los disolventes aromáticos adecuados incluyen tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, naftaleno, y disolventes que son disolventes aromáticos de corte estrecho, que comprenden compuestos aromáticos de C₈ a C₁₃ tales como los comercializados por Exxon Company U.S.A. con el nombre comercial Aromatic™ 100, Aromatic™ 150, y Aromatic™ 200. Los disolventes oxigenados no deberían ser extremadamente polares como para hacerse incompatibles con los disolventes aromáticos o el poliol de MHMS. Los disolventes oxigenados adecuados se pueden seleccionar de las siguientes clases: cetonas, éteres, éter-ésteres, o cualquier mezcla de estos. Ejemplos de disolventes oxigenados adecuados incluyen acetato de propilenglicol monometil éter, acetato de propilenglicol propil éter, etoxipropionato, acetato de dipropilenglicol monometil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monopropil éter, dipropilenglicol monometil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, éster dibásico (una mezcla de ésteres de ácido dibásico comercializada por DuPont), acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de amilo, acetato de isoamilo, mezclas de acetatos de hexilo, tales como los comercializados por Exxon Chemical Company con el nombre comercial Exxate 700, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil heptil cetona, e isoforona. La lista no se debería de considerar como limitativa, sino más bien como ejemplos de disolventes que son útiles en la presente invención. El tipo y concentración de los disolventes se seleccionan generalmente para obtener viscosidades y velocidades de evaporación de formulación adecuadas para la aplicación y curado de los revestimientos. Las concentraciones de disolventes típicas en las formulaciones varían de 0 a aproximadamente 75 por ciento en peso, siendo preferido el intervalo entre aproximadamente 5 y 50 por ciento en peso y el intervalo más preferido entre aproximadamente 10 y 40 por ciento en peso de disolvente en la composición de disolvente, prepolímero, polímero, o combinación de los mismos, rellenos, aditivos y otros componentes.

Objetos y ventajas de esta invención se ilustran con más detalle mediante los siguientes ejemplos. Los materiales particulares y cantidades de los mismos, así como otras condiciones y detalles, enumerados en estos ejemplos no deberían usarse para limitar esta invención. Todos los porcentajes, partes y relaciones son en peso, a menos que se indique de otro modo. Los ejemplos de la invención se numeran mientras que las muestras comparativas, las cuales no son ejemplos de la invención, se designan alfabéticamente.

Ejemplos

Los siguientes polioles de poliéster son compuestos de la invención y se usaron en la fabricación de prepolímeros y polímeros sillados de la invención.

Preparación de resina de poliol con hidroximetilo (NOP-1 hasta NOP-5)

Tabla A

| Identificación del polímero | M _n | Funcionalidad OH | Porcentaje de monol en la mezcla monomérica, % | Carga de la mezcla monomérica, g | Iniciador (disfuncional) | Cantidad de iniciador, g |
|-----------------------------|----------------|------------------|--|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| NOP-1 | 1.063 | 2,1 | 89,5 | 834 | 1,6-hexanodiol; | 73,9 |
| NOP-2 | 2.743 | 2,7 | 89,5 | 750 | 1,6-hexanodiol; | 42 |
| NOP-3 | 5.178 | 2 | 89,5 | 750 | 1,6-hexanodiol; | 8,5 |
| NOP-4 | 6.600 | 2,8 | 95,7 | 400 | 1,6-hexanodiol; | 9 |
| NOP-5 | 8.592 | 2,6 | 95,7 | 400 | 1,6-hexanodiol; | 4,5 |

5 En cada caso se obtuvo una mezcla hidroximetilada de ésteres de ácidos grasos a partir de aceite de soja, como se describe en la solicitud de patente internacional WO2004/096882 y se purificó mediante el procedimiento descrito en la solicitud en tramitación con la presente "*PURIFICATION OF HYDROFORMYLATED AND HYDROGENATED FATTY ALKYL ESTER COMPOSITIONS*" de George Frycek, Shawn Feist, Zenon Lysenko, Bruce Pynnonen y Tim Frank, presentada el 20 de junio de 2008, número de solicitud PCT/US08/67585, que se incorpora en la presente invención por referencia en la extensión permitida por la ley, hasta obtener el contenido en monol, casi enteramente 9-(10)-hidroximetilestearato de metilo, indicado en la Tabla A. El iniciador indicado en la Tabla A se usó en la cantidad indicada en la Tabla A, para reaccionar con una mezcla monomérica resultante de la purificación del éster metílico de ácidos grasos monohidroxilados, junto con una pequeña cantidad de subproductos de los procedimientos de hidroformilación y reducción, que se cargó en un matraz de fondo redondo de tres bocas provisto de un agitador mecánico, un condensador, una trampa Dean-Stark, una entrada de nitrógeno, y un condensador de agua.

10
15 NOP-1 - La mezcla de reacción se calentó a 170 °C y se añadieron 0,6 gramos de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se mantuvo a esta temperatura mientras se recogieron 85 gramos de metanol durante aproximadamente 90 minutos. Se retiró la trampa de Dean-Stark, se aplicó un vacío de 25,4 mm de Hg (1 pulgada de Hg), y se calentó el matraz de reacción a 198 °C durante varias horas. El índice de OH y el peso molecular se determinaron y enumeraron en la Tabla A.

20
25 NOP-2 - La mezcla de reacción se calentó a 150 °C y se añadieron 1,1 gramos de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 195-200 °C mientras se recogía metanol. Tras aproximadamente 2 horas, se recogieron 56,8 gramos de metanol (81,1 por ciento teórico). La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Se retiró la trampa Dean-Stark, se añadió 1 gramo de dilaurato de dibutilestaño y se calentó la reacción a 195 °C. Se aplicó un vacío completo <25,4 mm de Hg (<1 pulgada de Hg) y la reacción se mantuvo durante varias horas y se enfrió posteriormente. El índice de OH y el peso molecular se determinaron para ser los indicados en la Tabla A.

30
35 NOP-3 - La mezcla de reacción se calentó a 144 °C y se añadieron 1,1 gramos de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 203°C mientras se recogía metanol. Tras recoger 55,1 gramos de metanol (78 por ciento teórico), se aplicó un vacío y se mantuvo durante varias horas. No se continuó con el calentamiento y se detuvo el vacío. La mezcla de reacción se calentó luego a 200 °C y se añadió 1 gramo de dilaurato de dibutilestaño. Se aplicó un vacío y se mantuvo durante varias horas. El índice de OH y el peso molecular se determinaron y registraron en la Tabla A.

40
45 NOP-4 - La mezcla de reacción se calentó a 160 °C y se añadieron 1,1 gramos de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 190-198 °C mientras se recogía metanol. Tras recoger el 80 por ciento del metanol teórico, la mezcla de reacción se enfrió a 110 °C y se añadió 1 gramo de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 200 °C, se aplicó un vacío y la reacción se mantuvo durante varias horas. El índice de OH y el peso molecular se determinaron y registraron en la Tabla A.

50
55 NOP-5 - La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 200 °C y se añadió 1 gramo de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se mantuvo durante varias horas mientras se recogía metanol. Se aplicó un vacío y se mantuvo la temperatura a 195 °C durante varias horas. El índice de OH y el peso molecular se determinaron y registraron en la Tabla A.

60 Preparación de resina de polioliol con hidroximetilo (NOP-6 hasta NOP-21)

En cada caso, el iniciador indicado en la Tabla B usado en la cantidad indicada en la Tabla B, se hizo reaccionar con una mezcla monomérica resultante de la purificación como se describió en NOP-1 hasta NOP-5 para contener la cantidad de monol indicada en la Tabla B, con la misma relevancia como se indicó para la Tabla A. La mezcla

5 monomérica se cargó en un matraz de fondo redondo de tres bocas provisto de un agitador mecánico, un condensador parcial con camisa de vapor, un matraz receptor, una entrada de nitrógeno, y un condensador de agua. La mezcla se desgasificó a alto vacío (<0,5 mm de Hg) (menor que 50 kPa) y se rellenó con atmósfera inerte (nitrógeno seco). La temperatura de reacción se aumentó gradualmente de 110 a 150 °C durante un período de 45 minutos. A continuación, se añadió el catalizador de estaño (dilaurato de dibutilestaño de NOP-6 - 14, 20, 21 y el óxido de dibutilestaño para la formación de polioles NOP 15-19 de la Tabla B) en una cantidad de 1.400 a 1.500 ppm, mientras se mantenía la atmósfera inerte. No se observaron diferencias en efecto entre el óxido de dibutilestaño y el dilaurato de dibutilestaño. Se cree que las cantidades de catalizador de aproximadamente 1.000 a 2.000 ppm, y muy posiblemente con un intervalo mayor, producirían esencialmente el mismo resultado. Se dejó que la reacción continuara a 150-180 °C durante 3 horas mientras se comenzó a recoger el destilado en el matraz receptor. Después de 3 horas, la temperatura se elevó a 190 °C hasta que el metanol parecía haber desaparecido completamente, lo cual fue en un período de 4 - 5 horas.

15 Al completarse la eliminación del metanol visible, se aplicó lentamente un alto vacío hasta obtener una atmósfera de 0,5 mm o menor. El alto vacío se mantuvo durante al menos una hora a 190 °C para eliminar trazas de metanol. El poliol terminado finalmente se enfrió y vertió desde el matraz a 100 - 120 °C. El poliol resultante se llevó luego a la siguiente etapa de formulación, sin procesamiento o dilución adicional.

Tabla B: Ejemplos NOP-6 hasta NOP-21 Composiciones y condiciones para la preparación

| Identificación del polímero | M _n | Funcionalidad OH* | Porcentaje de monol en la mezcla monomérica, % | Carga de la mezcla monomérica, g | Iniciador (disfuncional) | Cantidad de iniciador, g |
|-----------------------------|----------------|-------------------|--|----------------------------------|--|--------------------------|
| NOP-6 | 10.067 | 3,6 | 92,9 | 200 | 1,6-hexanodiol; | 2 |
| NOP-7 | 10.972 | 2,6 | 97,2 | 191 | 1,6-hexanodiol; | 2 |
| NOP-8 | 16.000 | 4,1 | 96,3 | 200 | 1,6-hexanodiol; | 2 |
| | | | | | | |
| NOP-9 | 10.700 | 1,5 | 96,3 | 200 | 1,6-hexanodiol metilestearato (5 g) [†] + | 2 |
| NOP-10 | 12.525 | 2,9 | 97,5 | 200 | poli(etilen-glicol) de MW 600 | 11 |
| | | | | | | |
| NOP-11 | 13.037 | 2,5 | 97,5 | 200 | 1,6-hexanodiol metilestearato (2 g) [†] + | 2 |
| NOP-12 | 10.035 | 2,4 | 90,9 | 204 | policaprolactona de MW 3.000 | 75 |
| NOP-13 | 9.649 | 2,3 | 90,9 | 200 | poli(etilen-glicol) de MW 600 | 11 |
| NOP-14 | 9.805 | 2,9 | 90,9 | 200 | poly(pentadecalactona) de MW 3.000 | 75 |
| NOP-15 | 11.627 | 2,6 | 96,1 | 200 | policaprolactona de MW 3.000 | 75 |
| | | | | | | |
| NOP-16 | 8.017 | 2,4 | 97,5 | 130 | poli(ácido hidroximetilundecilénico) | 83,2 |

ES 2 425 072 T3

| Identificación del polímero | M _n | Funcionalidad OH* | Porcentaje de monol en la mezcla monomérica, % | Carga de la mezcla monomérica, g | Iniciador (disfuncional) | Cantidad de iniciador, g |
|-----------------------------|----------------|-------------------|--|----------------------------------|--|--------------------------|
| | | | | | de MW 4.500 | |
| NOP-17 | 9.140 | 2,1 | 97,5 | 200 | policaprolactona de MW 550 | 10 |
| NOP-18 | 14.700 | 2,7 | 97,5 | 200 | hexanodiamina | 1,2 |
| NOP-19 | 6.400 | 2,65 | 90,3 | 940 | 1,3 y 1,4-ciclohexanometanol | 11 |
| | | | | | | |
| NOP-20 | 10.065 | 2,6 | | 250 g | metilen difenil-4,4'-diisocianato - extensión [†] | 4,3 |
| | | | | | | |
| NOP-21 | 16.584 | 1,5 | 96,1 | 200 | metilen difenil-4,4'-diisocianato - extensión [†] | 4,5 |

* En esta tabla, la funcionalidad OH se refiere a la funcionalidad OH de la mezcla del poliol y metanol que queda de la transesterificación de los ésteres de metilo durante la formación del poliol; por lo tanto, no representa la estructura del poliol solo. La funcionalidad OH indicada se usa para calcular la estequiometría para la reacción con el silano, porque el metanol reacciona con el silano.

‡ El peso indicado de metilestearato se añade con la cantidad indicada en la siguiente columna de iniciador disfuncional.

† "Extensión" indica que los polímeros que contienen grupo hidroxilo se acoplan o extienden usando diisocianato. "Iniciación" indica que la formación de un poliol se inicia usando el diisocianato.

Además de los polímeros NOP-1 hasta NOP-21 se usan los siguientes materiales en ejemplos posteriores:

- 5 NCO-1 es isocianatopropil trietoxisilano comercialmente disponible de GE Advanced Materials, Silicones con el nombre comercial silicona A-Link 25.
- NCO-2 es isocianatopropil trimetoxisilano comercialmente disponible de GE Advanced Materials, Silicones con el nombre comercial silicona A-Link 35.
- NCO-3 es isocianatometil metildimetoxisilano comercialmente disponible de Wacker Silicones, con el nombre comercial silano Geniosil XL-42.
- 10 DBTDL es dilaurato de dibutilestano comercialmente disponible de Aldrich Chemical Company.
- CCT-1 es un catalizador de titanato comercialmente disponible de DuPont, con el nombre comercial catalizador de titanato Tyzor™ TnBT.
- ADD-1 es un plastificante de éster de ftalato lineal, comercialmente disponible de BASF Corporation, con el nombre comercial Palatinol 711 P.
- 15 ADD-2 es un aceite de soja epoxidado comercialmente disponible de The Dow Chemical Company, con el nombre comercial FLEXOL EPO.
- ADD-3 es aceite vegetal (aceite de soja) comercialmente disponible de un supermercado local.
- ADD-4 es un alquil (C₁₀) fosfato de bisfenol A comercialmente disponible de Dover Chemical Corporation, con el nombre comercial Doverphos 675

CaCO₃ es carbonato de calcio comercialmente disponible de Omya Inc., con el nombre comercial Omyacarb UF.

TiO₂ es dióxido de titanio comercialmente disponible de DuPont, con el nombre comercial Ti Pure R900.

Negro de carbono está comercialmente disponible de Columbian Chemical Company, con el nombre comercial Raven 790.

5 VTMS es viniltrimetoxi silano comercialmente disponible de Dow Corning, con el nombre comercial Z-6300.

DBTDAA es diacetilacetato de dibutilestano comercialmente disponible de Aldrich Chemical Company.

Los prepolímeros y polímeros de los ejemplos 1-6 se prepararon según el siguiente procedimiento:

10 Cada polímero NOP indicado en la Tabla C, se añadió a un depósito de vidrio en la cantidad indicada en la tabla. El NCO indicado en la Tabla C, se añadió y mezcló en la cantidad indicada, con NOP usando una espátula. El catalizador (DBTDL) se añadió en la cantidad indicada en la Tabla C, y se mezcló usando una espátula hasta que la mezcla parecía homogénea. Cada formulación resultante se calentó en un horno a 55 °C durante al menos 3 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se usó espectroscopia de infrarrojos (IR) para determinar la presencia de un pico correspondiente al isocianato. Los resultados se muestran en la Tabla C. En los Ejemplos 1 y 2, el prepolímero resultante se dividió en dos platos de pesaje de aluminio (a y b, aproximadamente 3,5 g cada uno) en donde, la cantidad de catalizador de curado (CCT) indicada en la Tabla C se añadió a uno de estos platos (a) y se mezcló con un palo de madera. A continuación, ambos platos de prepolímero se dejaron curar a la temperatura y humedad, y durante el período indicado en la Tabla C, obteniéndose los resultados que se muestran. Aunque la cantidad de prepolímero se divide, la cantidad total usada se muestra en la Tabla C en partes (a) y (b) de cada ejemplo o muestra. En los otros ejemplos y ejemplos comparativos, la cantidad de prepolímero usada para curar se indica en la tabla. La pegajosidad y ausencia de pegajosidad, se determinaron tocando con un dedo con guante de nitrilo. El curado completo se indica cuando no hay pegajosidad a ambos lados (superior e inferior) de la película.

15

20

Tabla C: Ejemplos 1 (a) -6

| | Ej. 1 (a) | Ej. 1 (b)* | Ej. 2 (a) | Ej. 2 (b)* | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 |
|---|-----------|------------|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|
| NOP-1 (g) | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | | | | |
| NOP-2 (g) | | | | | 20 | | | |
| NOP-3 (g) | | | | | | 25 | | |
| NOP-4 (g) | | | | | | | 23,5 | |
| NOP-5 (g) | | | | | | | | 25,5 |
| NCO-1 (g) | 2 | 2 | | | | | | |
| NCO-2 (g) | | | 1,9 | 1,9 | 3,9 | 1,95 | 1,9 | 1,4 |
| DBTDL (gotas) | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| CAT-1 (gotas) | 3 | 0 | 3 | 0 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| Resultados de IR | N | N | N | N | N | Y | N | N |
| 2º tiempo de reacción (misma temperatura) | | | | | | 2 | | |
| Resultados de IR | | | | | | N | | |
| Cantidad a curar (g) | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Temp. de curado °C | 18-19 | 18-19 | 18-19 | 18-19 | 19 | 19 | 18 | 18 |

ES 2 425 072 T3

| | Ej. 1 (a) | Ej. 1 (b)* | Ej. 2 (a) | Ej. 2 (b)* | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 |
|--------------------------------------|--------------|------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Humedad % | 60-63 | 60-63 | 60-63 | 60-63 | 43 | 43 | 37 | 37 |
| 1° tiempo de curado (horas) | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Resultados | pegajoso | pegajoso | no pegajoso | pegajoso | no pegajoso | no pegajoso | no pegajoso | no pegajoso |
| 2° tiempo de curado (total de horas) | 19 | 19 | 19 | 19 | | | | |
| Resultados | pegajoso | pegajoso | no pegajoso | no pegajoso | | | | |
| 3° tiempo de curado (días) | 3 | 3 | 2 | 2 | 6 | 6 | 9 | 9 |
| Resultados | curado total | pegajoso | curado total | >80% de curado | curado total | curado total | curado total | curado total |

* La Muestra comparativa, no es un ejemplo de la invención.

5 Los ejemplos 2-6 se curaron totalmente en períodos de tiempo relativamente cortos. El Ejemplo 1 (a) también se curó y es un ejemplo de la invención. Para la mayoría de las aplicaciones el curado durante varios días no es preferido cuando se usa solo. El Ejemplo 1 (a), sin embargo, muestra que las alternativas de silano se pueden usar para controlar la velocidad de curado. Por ejemplo, las combinaciones de derivados de silano más rápidos o más lentos se pueden usar para lograr velocidades de curado predeterminadas. La comparación de las partes (a) y (b) de los ejemplos 1 y 2, respectivamente, muestra que el catalizador de curado es útil para curar algunos prepolímeros de la invención, especialmente los prepolímeros formados usando etoxi silanos.

10 Ejemplos 7-30 y Muestra comparativa A

Los prepolímeros y polímeros de los ejemplos 7-30 y la Muestra comparativa A, se prepararon según el siguiente procedimiento:

15 La cantidad de NOP indicada en la Tabla D se colocó en una botella. Se añadió la cantidad indicada de NCO. Los dos se mezclaron a mano usando una espátula hasta que la mezcla parecía homogénea. La botella se purgó con nitrógeno y se cerró herméticamente, luego se colocó en un horno a 55 °C durante al menos 3 horas. A continuación, los prepolímeros resultantes se sometieron a ensayo para determinar la presencia de un pico de isocianato como en el Ejemplo 1.

20 Después de los ensayos, las cantidades indicadas en la Tabla D del prepolímero resultante y ADD-1 se colocaron en un vaso mezclador comercialmente disponible de FlackTek, Inc. con el nombre comercial Max 100 o Max 60 y se mezclaron usando un mezclador centrífugo asimétrico dual comercialmente disponible de FlackTek, Inc. con el nombre comercial DAC 150 FVZ-K SpeedMixer™ durante un minuto a una velocidad de 2.700 rpm (para los ejemplos 7-14) o durante 30 segundos a 2.400 rpm (ejemplos 15-30) hasta completar un primer mezclado. Este mezclador trabaja poniendo un vaso mezclador en un cesto donde un brazo mezclador gira a una alta velocidad (hasta 3.500 rpm) en una dirección mientras el cesto rota en la dirección opuesta, de ahí que sea centrífugo asimétrico dual. La combinación de fuerzas en diferentes planos permite un mezclado muy rápido. Las cantidades indicadas de CaCO₃ y TiO₂ se mezclaron previamente y después se añadieron al vaso mezclador y se mezclaron a mano usando una espátula hasta que estuviera húmeda, luego se mezclaron durante el doble de tiempo a la misma velocidad del primer mezclado. La cantidad de VTMS indicada en la Tabla D se mezcló en el vaso mezclador, primero a mano a la misma velocidad y durante el mismo tiempo que en el primer mezclado. A continuación, la cantidad de DBTDAA indicada en la Tabla D se mezcló en el vaso mezclador, primero a mano y luego a la misma velocidad y durante el mismo tiempo que en el primer mezclado.

A partir de cada composición de sellador se moldearon películas a mano con una espátula para producir películas que tenían un espesor entre 1,5-3,2 mm, (1/8 y 1/16 pulgadas) con la excepción de CS A que no se pudo conformar en un película. Las películas se curaron en 50 por ciento de humedad relativa durante 7 días a aproximadamente

ES 2 425 072 T3

22°C. A continuación, se midió la resistencia a la rotura por tracción según los procedimientos de ASTM D412, y el alargamiento a la rotura se midió según los procedimientos de ASTM D412 usando un instrumento disponible comercialmente de Instron, con el nombre comercial Instron™ Modelo 1122 a una velocidad de deformación de 2,54 mm/seg (1"/min). Los resultados están en las tablas D, E y F.

5 Tabla D: Ejemplos 7-14 y Muestra comparativa A

| | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 | Ej. 14 | MC A |
|--|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| NOP-6 (g) | 80 | 80 | | | | | | | |
| NOP-7 (g) | | | 29,4 | | | | | | |
| NOP-8 (g) | | | | 76,8 | | | | | |
| NOP-9 (g) | | | | | 30 | | | | |
| NOP-10 (g) | | | | | | 12,5 | | | |
| NOP-11 (g) | | | | | | | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| NCO-1 (g) | | | | | | | | | |
| NCO-2 (g) | 5,54 | | | | | | | | |
| NCO-3 (g) | | 4,34 | 1,05 | 3,1 | 0,72 | 0,45 | 0,39 | 0,46 | 0,31 |
| Relación estequiométrica NCO/OH | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 0,98 | 1,06 | 0,96 | 1,01 | 1,21 | 0,82 |
| DBTDL (gotas) | 3 | 3 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | | | | | | | | |
| Resultados de IR | N | N | N | N | N | N | N | N | N |
| Partes de prepolímero en peso | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ADD-1 partes por 100 partes de prepolímero (php) | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| CaCO ₃ (php) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| TiO ₂ (php) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| VTMS (php) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| DBTDAA (php) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Humedad % | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Resistencia a la rotura por tracción MPa | 0,39 | 1,16 | 1,05 | 1,14 | 0,43 | 0,53 | 1 | 0,69 | gel |
| Alargamiento a la Rotura % | 18 | 49 | 101 | 107 | 226 | 198 | 115 | 242 | gel |

* No es un ejemplo de la presente invención.

5

El Ejemplo comparativo A formó un gel tras mezclarlo con DBTDAA y no se pudo conformar en una película. La formación de gel mostró el resultado de usar una cantidad insuficiente de silano con grupo funcional isocianato, que evite la gelificación prematura debida a la reacción de los grupos funcionales hidroxilo y los grupos alcoxi del silano. Junto con la Muestra comparativa A, los ejemplos 13 y 14 ilustran con detalle el intervalo de silación. Por contra, los ejemplos 7-30 muestran que se pueden preparar y curar los compuestos NOP preparados con diferentes iniciadores y diferentes pesos moleculares y grupos funcionales OH con diferentes niveles de relleno. Las propiedades mecánicas de estos materiales se pueden diseñar en base a la aplicación deseada para su uso como selladores, revestimientos protectores, o adhesivos.

Tabla E: Ejemplos 15-25

| | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | Ej. 18 | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 | Ej. 24 | Ej. 25 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| NOP-12 (g) | 11 | 11 | 12 | 12,41 | | | | | | | |
| NOP-13 (g) | | | | | 12,5 | | | | | | |
| NOP-14 (g) | | | | | | 12 | | | | | |
| NOP-15 (g) | | | | | | | 12,02 | 12.01 | 12.01 | 12 | |
| NOP-16 (g) | | | | | | | | | | | 12 |
| ADD-1 (g) | | | 3,41 | 3,11 | 1,65 | | 2.49 | | | | |
| ADD-2 (g) | | | | | | | | 2,48 | | | |
| ADD-3 (g) | | | | | | | | | | 2.49 | |
| NCO-3 (g) | 0,43 | 0,37 | 0,46 | 0,48 | 0,42 | 0,58 | 0,43 | 0,44 | 0,44 | 0,43 | 0,57 |
| Relación estequiométrica NCO/OH | 1,02 | 0,87 | 1,00 | 1,00 | 0,88 | 1,02 | 1,00 | 1,02 | 1,02 | 1,00 | 0,98 |
| DBTDL (gotas) | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | | | | | | | | | |
| Resultados de IR | N | N | N | N | N | N | N | N | N | N | N |
| Partes de prepolímero | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ADD-1 partes por 100 partes de prepolímero (php) | 55 | 55 | 27* | 24* | 13* | 27 | 20* | | 27 | | 27 |
| ADD-2 partes por 100 partes de prepolímero (php) | | | | | | | | 20** | | | |
| ADD-3 partes por 100 partes de prepolímero (php) | | | | | | | | | | 20*** | |
| CaCO3 (php) | 120 | 120 | 120 | 96 | 139 | 120 | 128 | 128 | 120 | 127 | 120 |
| TiO2 (php) | 20 | 20 | 20 | 16 | 19 | 20 | 21 | 21 | 20 | 21 | 20 |
| VTMS (php) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,6 | 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,1 | 2,0 | 2,1 | 2,0 |

ES 2 425 072 T3

| | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | Ej. 18 | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 | Ej. 24 | Ej. 25 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| DBTDAA (php) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,6 | 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,1 | 2,0 | 2,1 | 2,0 |
| Humedad % | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Resistencia a la rotura por tracción MPa | 0,67 | 0,35 | 0,88 | 1,14 | 0,41 | 0,78 | 1,17 | 1,33 | 1,27 | 0,71 | 1,40 |
| Alargamiento a la Rotura % | 248 | 417 | 256 | 204 | 274 | 110 | 347 | 323 | 295 | 343 | 247 |

* ADD-1 se añade durante la etapa de sililación antes de la formulación

**ADD-2 se añade durante la etapa de sililación antes de la formulación

***ADD-3 se añade durante la etapa de sililación antes de la formulación

Tabla F: Ejemplos 26-30

| | Ej. 26 | Ej. 27 | Ej. 28 | Ej. 29 | Ej. 30 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| NOP-17 (g) | 12 | | | | |
| NOP-18 (g) | | 12 | | | |
| NOP-20 (g) | | | 12 | | |
| NOP-19 (g) | | | | | 12 |
| NOP-21 (g) | | | | 12 | |
| NCO-3 (g) | 0,45 | 0,36 | 0,51 | 0,17 | 0,8 |
| Relación estequiométrica NCO/OH | 1,01 | 1,01 | 1,02 | 1,00 | 1,0 |
| DBTDL (gotas) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | | | |
| Resultados de IR | N | N | N | N | N |
| Partes de prepolímero | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ADD-1 partes por 100 partes de prepolímero (php) | 27 | 27 | 55 | 55 | 55 |
| CaCO ₃ (php) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| TiO ₂ (php) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| VTMS (php) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| DBTDAA (php) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

| | | | | | |
|--|--------|--------|--------|------------|--------|
| | Ej. 26 | Ej. 27 | Ej. 28 | Ej. 29 | Ej. 30 |
| Humedad % | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Resistencia a la rotura por tracción MPa | 0,66 | 0,41 | 0,55 | No se curó | 0,41 |
| Alargamiento a la Rotura % | 184 | 272 | 127 | No se curó | 60 |

5 Los ejemplos 17-19, 21, 22, y 24 muestran que el plastificante se puede añadir durante la etapa del procedimiento de sililación. Es una ventaja si el NOP tiene una alta viscosidad la cual el plastificante bajaría y se facilitaría un mejor mezclamiento del NOP y el silano durante el procedimiento de sililación. Los ejemplos 22 y 24 también ilustran el uso de diferentes químicas de plastificante con respecto a otros ejemplos. Los ejemplos restantes muestran que los polioles de MHMS fabricados usando diferentes iniciadores (polietilenglicoles, policaprolactams, aminas y similares) son útiles para fabricar derivados sililados y polímeros que tienen propiedades deseadas para usar como selladores, adhesivos, y revestimientos. La composición polimérica es diferente en cada ejemplo basada en los diferentes iniciadores.

10 Ejemplos 31-33: Adhesivos

Los polioles de hidroximetilo NOP-22 y 23 se prepararon mediante el procedimiento usado para el NOP-6 usando 1.500 ppm de óxido de dibutilestaño (DBTO) como catalizador y los materiales mostrados en la Tabla G. El NOP-16 se usó como se preparó previamente.

15 Tabla G

| Identificación del polímero de la patente | M _n | Grupo funcional OH | Porcentaje de monol en la mezcla monomérica, % | Carga de la mezcla monomérica, g | Iniciador (disfuncional) | Cantidad de iniciador, g |
|---|----------------|--------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| NOP-22 | 10.000 | 2,0 | 90,40 | 440 | policaprolactona de MW 3.000 | 160 |
| NOP-23 | 11.400 | 2,4 | 90,40 | 202 | poli(tetrahidrofurano) de MW 2.900 | 65 |

Tabla H

| | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| | Ej. 31 | Ej. 32 | Ej. 33 |
| NOP-22 (g) | 12 | 0 | 0 |
| NOP-16 (g) | 0 | 15 | -0 |
| NOP-23 (g) | 0 | -0 | 15 |
| NCO-3 (g) | 0,39 | 0,72 | 0,51 |
| Relación estequiométrica NCO/OH | 1 | 1 | 1 |
| DBTDL (gotas) | 1 | 1 | 1 |
| | | | |
| Resultados de IR | N | N | N |

| | Ej. 31 | Ej. 32 | Ej. 33 |
|--|--------|--------|--------|
| Partes de prepolímero | 100 | 100 | 100 |
| ADD-1 partes por 100 partes de prepolímero (php) | 77 | 50 | 50 |
| Negro de carbono (php) | 77 | 77 | 77 |
| ADD-4 (php) | 1,8 | 1,5 | 1,5 |
| DBTDAA (php) | 1 | 1 | 1 |
| Humedad % | 50 | 50 | 50 |
| Resistencia a la rotura por tracción MPa | 1,8 | 2,2 | 2,1 |
| Alargamiento a la Rotura % | 275 | 187 | 192 |

5 Para preparar los prepolímeros y polímeros de los ejemplos 31-33, la cantidad de NOP indicada en la Tabla H se colocó en una botella. Se añadió la cantidad indicada de NCO. Los dos se mezclaron a mano usando una espátula hasta que la mezcla parecía homogénea. La botella se purgó con nitrógeno y se cerró herméticamente, luego se colocó en un horno a 55 °C durante al menos 3 horas. A continuación, los prepolímeros resultantes se sometieron a ensayo para determinar la presencia de un pico de isocianato como en el Ejemplo 1.

10 Después de los ensayos, las cantidades indicadas en la Tabla H del prepolímero resultante y ADD-1 se colocaron en un vaso mezclador comercialmente disponible de FlackTek, Inc. con el nombre comercial Max 100 o Max 60 y se mezclaron usando un mezclador centrífugo asimétrico dual comercialmente disponible de FlackTek, Inc. con el nombre comercial DAC 150 FVZ-K SpeedMixer™ durante 30 segundos a una velocidad de 2.500 rpm hasta completar un primer mezclado. A continuación, se añadió la cantidad indicada de negro de carbono al vaso mezclador y se mezcló a mano usando una espátula hasta que la mezcla estuviera húmeda, luego se mezcló durante 1 minuto, 2 veces a la misma velocidad del primer mezclado. Se rasparon los laterales del vaso mezclador con una espátula y la formulación se mezcló durante 30 segundos a la misma velocidad del primer mezclado. A continuación, se añadieron ADD-4 y DBTDAA al vaso mezclador y se mezcló durante 30 segundos a la misma velocidad del primer mezclado, para formar cada composición adhesiva resultante.

15 Los ejemplos 31-33 muestran que las composiciones de la invención pueden ser útiles en formulaciones similares a los adhesivos de unión para vidrio automotriz.

20 Aunque la descripción anterior se refiere a las realizaciones de la presente invención, se pueden encontrar otras y posteriores realizaciones de la invención sin desviarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma se determina según las realizaciones que siguen.

Las realizaciones de la invención incluyen lo siguiente:

25 2. Un producto de reacción, citado en lo sucesivo como prepolímero de MHMS y alcoxisilano, de al menos un polioliol de MHMS y al menos un silano con grupo funcional isocianato.

30 3. Una composición que comprende al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano, que es el producto de la reacción de al menos un polioliol de MHMS y al menos un silano con grupo funcional isocianato.

4. Un polímero, también citado en la presente memoria como polímero de MHMS sililado, que es el producto de la reacción de un prepolímero según cualquiera de las realizaciones precedentes y agua en cualquier forma, tal como humedad.

35 5. Una composición que comprende al menos un polímero de MHMS sililado, que es un prepolímero de MHMS y alcoxisilano curado, es decir, el producto de reacción de agua con el producto de reacción de al menos un polioliol de MHMS y al menos un silano con grupo funcional isocianato.

7. Un procedimiento para preparar al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano que comprende las etapas de:

(a) suministrar al menos un polioliol de MHMS;

- (b) suministrar al menos un silano con grupo funcional isocianato
- (c) mezclar el poliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato o una combinación de los mismos, opcionalmente en presencia de al menos un catalizador para producir al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano.
- 5 8. Un procedimiento para preparar al menos un polímero de MHMS sililado que comprende las etapas de:
- (a) suministrar al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano; y
- (b) exponerlo a la humedad en condiciones de manera que se forme al menos un polímero de MHMS sililado.
- 10 9. Un artículo que comprende el prepolímero, polímero o composición según cualquiera de las realizaciones precedentes, una composición o compuesto producido mediante el procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes o una combinación de las mismas.
10. El artículo según las realizaciones precedentes, en donde el artículo es un elastómero, un sellador, un adhesivo, un revestimiento o una combinación de los mismos.
- 15 11. Una composición según cualquiera de las realizaciones precedentes que es un sellador, un adhesivo, un revestimiento o una combinación de los mismos.
12. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el polímero tiene al menos una, preferiblemente 2, más preferiblemente 3, y lo más preferiblemente 4 de las siguientes características (a) que sea amorfo (b) que sea elastomérico (c) que tenga un peso molecular medio en peso superior a 1.000 Daltons o (d) que sea menos hidrófilo que los polioles de poliéter del mismo peso molecular.
- 20 13. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el poliol comprende unidades méricas basadas en ácidos grasos, en donde al menos aproximadamente 80, 85, 90, ó 95 por ciento en peso de las unidades méricas basadas en ácidos grasos se obtienen a partir de 9 (10) hidroximetilsteárate de metilo, o se prepara independientemente a partir de un aceite que tiene ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que sean al menos aproximadamente 80, 85, 90, ó 95 por ciento en peso de ácido oleico.
- 25 14. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los hidroxialquilésteres de los ácidos grasos se forman a partir de ácidos grasos, preferiblemente los hidroximetilésteres se forman usando un procedimiento de hidroformilación, mas preferiblemente usando un catalizador de cobalto o rodio, seguido de la hidrogenación del grupo formilo.
- 30 15. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los aldehídos se producen a partir de ácidos grasos o sus ésteres, preferiblemente usando un procedimiento de hidroformilación no acuosa, independientemente preferiblemente seguido de la conversión de los grupos aldehído resultantes en grupos alcohol, más preferiblemente mediante hidrogenación.
- 35 16. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los ésteres hidroximetílicos de ácidos grasos se hacen reaccionar con un iniciador para formar al menos un poliol.
- 40 17. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el iniciador tiene al menos dos, preferiblemente 2 grupos seleccionados de grupos hidroxilo primarios, grupos amina, grupos isocianato en posición terminal, grupos carbonilo en posición terminal o una combinación de los mismos.
- 45 18. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el peso molecular del iniciador es de 32, 50, 60 ó 90, preferiblemente hasta como máximo de 2.000, 1.400, 1.200 ó 800.
- 50 19. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el iniciador se selecciona de neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; alcanodioles, tales como 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; Alcohol dimerol (diol de 36 átomos de carbono disponible de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol; cualquiera de los compuestos mencionados previamente, en donde al

menos uno de los grupos alcohol o amina presentes en los mismos se han hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos; y una combinación de los mismos.

5 20. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el iniciador se selecciona de etilendiamina; neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminoetiltriciclodecano; bisaminociclohexano; dietilentriamina; bis-3-aminopropil metilamina; trietilentetramina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y una combinación de los mismos.

10 21. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el iniciador se selecciona de neopentilglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; 1,2-propilenglicol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 1,4-butanodiol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilendiamina; dietilentriamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol; 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)triciclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; el alcohol dimerol; bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol; cualquiera de los compuestos mencionados previamente, en donde al
15 menos uno de los grupos alcohol o amina presentes en los mismos se han hecho reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos; y una combinación de los mismos.

20 22. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el iniciador se selecciona de neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; pentaeritritol etoxilado; pentaeritritol propoxilado; sorbitol; sacarosa; glicerol; glicerol etoxilado; glicerol propoxilado; dietanolamina alcanodiolos tales como 1,6-hexanodiol y 1,4-hexanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; bis-3-aminopropil metilamina; etilendiamina; dietilentriamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)triciclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; el alcohol dimerol; bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y combinaciones de los mismos.

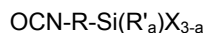
25 23. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el iniciador se selecciona de poli(caprolactona), poli(pentadecalactona), poli(ácido hidroximetilundecilénico), poli(hexametiladipamida), poli(oxitetrametileno), otros prepolímeros relacionados de dioles, diácido, diamina, y poliisocianato y una
30 combinación de los mismos, preferiblemente poli(caprolactona), poli(pentadecalactona), poli(ácido hidroximetilundecilénico), poli(hexametiladipamida), poli(oxitetrametileno) y combinaciones de los mismos, más preferiblemente polioles de policaprolactona, polioles de polietilenglicol, polioles de tetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

35 24. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los polioles de MHMS tienen ventajosamente un peso molecular medio numérico de 5.000, 7.500, 8.500, 10.000, y preferiblemente hasta como máximo de 35.000, 25.000, 18.000 ó 15.000 Daltons.

40 25. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los polioles de MHMS tienen ventajosamente una funcionalidad media de grupos hidroxilo de al menos aproximadamente 1,5, 2,0, ó 2,2, y preferiblemente hasta como máximo aproximadamente 4, 3, ó 2,8 grupos hidroxilo por molécula.

26. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los polioles de MHMS son elastoméricos.

45 27. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde los polioles de MHMS se hacen reaccionar con los compuestos de silano de la siguiente estructura:



50 Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde R es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₆, más preferiblemente C₁-C₃, y lo más preferiblemente metileno; a es 0 ó 1, preferiblemente a es 1; R' es un hidrocarburo monovalente de ventajosamente C₁-C₂₀, ventajosamente grupos alquilo, cicloalquilo, o un grupo arilo;

55 preferiblemente, R' es un grupo hidrocarburo monovalente, más preferiblemente un grupo alquilo, lo más preferiblemente R es metilo; cada X es independientemente un grupo hidrolizable, en donde cada grupo hidrolizable se selecciona, independientemente, de manera ventajosa de un átomo de halógeno, un grupo hidruro, un grupo alcoxi (preferiblemente metoxilo o etoxi), un grupo aciloxi, un grupo cetoxima, o una combinación de los mismos; y preferiblemente, cada X es independientemente un grupo alcoxi, más preferiblemente un grupo metoxi o etoxi, y lo más preferiblemente un grupo metoxi.

28. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el silano se selecciona de isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropiltrióxido de silano, (isocianatopropil)metildimetoxisilano, (isocianatopropil)metildietoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)metildietoxisilano, y similares, o combinaciones de los mismos, preferiblemente isocianatopropil trimetoxisilano, (isocianatopropil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano o combinaciones de los mismos, más preferiblemente (isocianatopropil)metildimetoxisilano o (isocianatometil)metildimetoxisilano o una combinación de los mismos, lo más preferiblemente (isocianatometil)metildimetoxisilano.
29. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde las cantidades relativas del polioliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato es una relación NCO/OH que es de al menos aproximadamente 0,85, 0,9, 0,95, hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 1,3, 1,20, ó 1,05.
30. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde la reacción del silano con grupo funcional isocianato y el polioliol de MHMS tiene lugar bajo condiciones de reacción, preferiblemente de al menos aproximadamente 0 °C, 20 °C, 30 °C, ó 40 °C, hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 150 °C, 80 °C, ó 60 °C.
31. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde la reacción del silano con grupo funcional isocianato y el polioliol de MHMS se facilita mediante el uso de un catalizador de poliuretano, preferiblemente sales estañosas de ácidos carboxílicos, más preferiblemente octoato estañoso, oleato estañoso, acetato estañoso, laurato estañoso, o una combinación de los mismos; dicarboxilatos de dibutylestaño, preferiblemente dilaurato de dibutylestaño, diacetato de dibutylestaño o una combinación de los mismos; carboxilatos de cinc o bismuto, preferiblemente acetilacetato de cinc, 2-etilhexanoato de cinc, neodeconato de cinc, 2-etilhexanoato de bismuto, y neodecanoato de bismuto, preferiblemente 2-etilhexanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexanoato de cinc, y neodecanoato de cinc, o mezclas de los mismos; o una combinación de estos tipos de catalizadores.
32. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde la cantidad de catalizador usada en la reacción del polioliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato es ventajosamente, de al menos aproximadamente 0,001, 0,01, 0,1, ó 1, hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 5, 4, 3, 2, ó 1 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de polímero y silano.
33. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o composición del mismo se cura mediante su exposición a la humedad, preferiblemente, a la humedad de la atmósfera para formar un polímero, más preferiblemente a una temperatura hasta como máximo de 30 °C.
34. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el curado del prepolímero de MHMS y alcoxisilano se facilita mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol o acelerador de curado, preferiblemente un éster de ácido titánico, más preferiblemente se selecciona de titanato de tetrabutilo, titanato de tetrapropilo, y una combinación de los mismos; un compuesto de organoestaño, preferiblemente dilaurato de dibutylestaño, maleato de dibutylestaño, diacetato de dibutylestaño, octilato de estaño, nafenato de estaño, los productos de la reacción del óxido de dibutylestaño y ésteres del ácido ftálico, y una combinación de los mismos; un diacetil acetato de dialquilestaño, preferiblemente bis(acetilacetato) de dibutylestaño; un óxido de dialquilestaño, preferiblemente óxido de dibutylestaño; un compuesto de organoaluminio, preferiblemente seleccionado de trisacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio, y una combinación de los mismos; un producto de la reacción de una sal de bismuto y ácido carboxílico orgánico, preferiblemente seleccionado de tris(2-etilhexoato) de bismuto, tri(neodeconato) de bismuto, y una combinación de los mismos; un compuesto de quelato, preferiblemente tetracetilacetato de circonio, tetracetilacetato de titanio, y una combinación de los mismos; un compuesto de amina, tal como butilamina, octilamina, dibutilamina, monetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilenetriamina, ciclohexilamina, bencilamina, y una combinación de los mismos; o sus sales con ácidos carboxílicos, y combinaciones de los mismos, así como combinaciones de los tipos de catalizadores.
35. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el curado del prepolímero de MHMS y alcoxisilano se facilita mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol o acelerador de curado, seleccionado de tetrabutiltitanato, dilaurato de dibutylestaño, bis(acetilacetato) de dibutylestaño, y combinaciones de los mismos, preferiblemente dilaurato de dibutylestaño, o bis(acetilacetato) de dibutylestaño, o una combinación de los mismos, más preferiblemente bis(acetilacetato) de dibutylestaño.
36. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el curado del prepolímero de MHMS y

alcoxisilano se facilita mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol o acelerador de curado, presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1, 0,5, 1, 1,5, ó 2 por ciento en peso del polímero y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 10, 7,5, 4, ó 3,5 por ciento en peso, basado en el peso del polímero.

5 37. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el polímero resultante tras el curado por humedad del prepolímero tiene al menos una, preferiblemente 2 de las siguientes propiedades:

10 (a) una resistencia a la tracción como se midió según los procedimientos de ASTM D412, de al menos aproximadamente 0,25 MPa, 0,5 MPa, 1,0 MPa y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 15 MPa, ó 13 MPa;

(b) un alargamiento a la rotura como se midió según los procedimientos de ASTM D412, de al menos aproximadamente 50, 100, ó 200, y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 1.500, 1.200, ó 1.000 por ciento (para usar en un sellador o adhesivo);

15 (c) un alargamiento a la rotura como se midió según los procedimientos de ASTM D412, es preferiblemente de al menos aproximadamente 10, 25, ó 50, hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 500, 200, ó 100 por ciento (para usar en un revestimiento);

20 38. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el poliol de MHMS tiene una funcionalidad media de grupos hidroxilo preferiblemente de al menos aproximadamente 1,5, 2,2, 2, (para selladores y adhesivos) ó 2,5 (para revestimientos) y hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 4, 3, ó 2,8.

39. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el poliol de MHMS tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 7.500, 8.500, ó 10.000, hasta preferiblemente como máximo de 30.000, 25.000, ó 17.000 para selladores y adhesivos.

25 40. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el poliol de MHMS tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 1.000, 2.500, ó 5.000, hasta preferiblemente como máximo de 30.000, 25.000, 17.000.

30 41. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con rellenos, aditivos o combinaciones de los mismos, que incluyen preferiblemente al menos un relleno seleccionado de carbonato de calcio, dióxido de titanio, negro de carbono, arcillas, sílice ahumada, sílice precipitada, carbonato de magnesio, tierras diatomáceas, talco, óxido de cinc, óxido férrico, o combinaciones de los mismos, más preferiblemente carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de cinc, y negro de carbono y combinaciones de los mismos, lo más preferiblemente carbonato de calcio o combinaciones de los mismos.

35 42. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con relleno a una concentración de al menos aproximadamente 3 ó 10 hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 250 ó 200 partes en peso por 100 partes de prepolímero o polímero.

40 43. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con al menos un aditivo, preferiblemente seleccionado de plastificantes, eliminadores de la humedad, promotores de la adhesión, antioxidantes, estabilizantes frente a los rayos ultravioleta, y combinaciones de los mismos.

45 44. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con al menos un plastificante, preferiblemente seleccionado de ésteres del ácido ftálico, más preferiblemente ftalato de dioctilo, butil ftalato de bencilo, o combinaciones de los mismos; ésteres del ácido fosfórico, más preferiblemente fosfato de tri-cresilo o combinaciones de los mismos; poliéteres; polibutenos; plastificantes basados en compuestos de epoxi, más preferiblemente aceite de soja epoxidado o combinaciones de los mismos; ésteres alifáticos, o parafinas cloradas; y sus combinaciones.

50 45. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con al menos un plastificante, un poliol, producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones

55

precedentes, en donde la cantidad total de plastificante o combinación de plastificantes es de al menos aproximadamente 1, 5, ó 10 hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 150, 100, ó 75 partes en peso por 100 partes en peso del prepolímero o polímero silitado.

5 46. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con al menos un disolvente aprótico que disuelve o dispersa el prepolímero o polímero, independientemente preferiblemente en donde se usa una combinación de disolventes, más preferiblemente un poliol, un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde la combinación incluye al menos un disolvente aromático y al menos un disolvente oxigenado; lo más preferiblemente en donde el disolvente aprótico o disolvente aromático se selecciona de disolventes que son disolventes aromáticos de corte estrecho que comprenden compuestos aromáticos C₈ a C₁₃, tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, naftaleno, o combinaciones de los mismos e, independientemente, lo más preferiblemente en donde el disolvente aprótico o disolvente oxigenado se selecciona de cetonas, éteres y éter-ésteres, o combinaciones de los mismos, ventajosamente de propilenglicol monometil éter, acetato de propilenglicol propil éter, etoxipropionato, acetato de dipropilenglicol monometil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monopropil éter, dipropilenglicol monometil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, mezclas de ésteres de ácidos dibásicos, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de amilo, acetato de isoamilo, mezclas de acetatos de hexilo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona, metil heptil cetona, isoforona y combinaciones de los mismos.

20 47. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con al menos un disolvente en una cantidad suficiente para producir una composición que tiene una viscosidad de aproximadamente 10 centipoises a aproximadamente 10 poises.

25 48. Un producto de reacción, prepolímero, polímero, composición, procedimiento, artículo, sellador, revestimiento o adhesivo según cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde el prepolímero o polímero de MHMS y alcoxisilano se combina con al menos un disolvente en una concentración de al menos aproximadamente 0, 1, 5, ó 10 hasta preferiblemente como máximo aproximadamente 75, 50, ó 40 por ciento en peso de disolvente en la composición de polímero o prepolímero que contiene opcionalmente el disolvente.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un producto de reacción, citado en lo sucesivo como prepolímero de MHMS y alcoxisilano, de al menos un poliol de MHMS, es decir, ese es un poliol que comprende unidades méricas basadas en ácidos grasos, en donde al menos 80 por ciento en peso de las unidades méricas basadas en ácidos grasos se obtienen a partir de 9 (10) hidroximetilestearato de metilo, o se preparan a partir de un aceite que tiene ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, que son al menos 80 por ciento en peso de ácido oleico o ésteres del mismo, que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 1,5 a 4, y al menos un silano con grupo funcional isocianato.
2. Una composición que comprende al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano según la reivindicación 1.
- 10 3. Un polímero, también citado en la presente memoria como un polímero de MHMS sililado, que es el producto de la reacción del prepolímero según la reivindicación 1 y agua.
4. El polímero según la reivindicación 3, que tiene al menos una de las siguientes propiedades:
 - (a) una resistencia a la tracción como se midió según los procedimientos de ASTM D412, de al menos 0,25 MPa; o bien
 - 15 (b) un alargamiento a la rotura como se midió según los procedimientos de ASTM D412, de al menos 10 por ciento;
5. Una composición que comprende al menos un polímero de MHMS sililado según la reivindicación 3.
6. Un procedimiento para preparar al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
 - (a) suministrar al menos un poliol de MHMS;
 - 20 (b) suministrar al menos un silano con grupo funcional isocianato; y
 - (c) mezclar el poliol de MHMS y el silano con grupo funcional isocianato o una combinación de los mismos, opcionalmente en presencia de al menos un catalizador para producir al menos un prepolímero de MHMS y alcoxisilano.
- 25 7. Un procedimiento para preparar al menos un polímero de MHMS sililado según la reivindicación 3, que comprende las etapas de:
 - (a) suministrar al menos un prepolímero de MHMS alcoxisilano; y
 - (b) exponerlo a la humedad en condiciones de manera que se forme al menos un polímero de MHMS sililado.
8. Un artículo que comprende el prepolímero según la reivindicación 2.
- 30 9. Un artículo que comprende el polímero según la reivindicación 3 o la reivindicación 4.
10. Un artículo que comprende la composición según la reivindicación 2 o la reivindicación 5.
11. Un artículo que comprende una combinación del prepolímero según la reivindicación 2, y el polímero según la reivindicación 3 o la reivindicación 4.
- 35 12. El artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el artículo es un elastómero, un sellador, un adhesivo, un revestimiento o una combinación de los mismos.