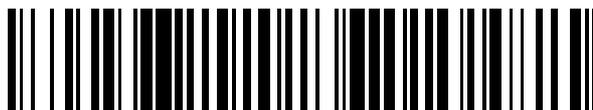


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 619**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2009 E 09738106 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2271687**

54 Título: **Composiciones reticulables basadas en poliuretanos sililados**

30 Prioridad:

28.04.2008 DE 102008021221

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

16.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLEIN, JOHANN;
GONZALEZ, SARA;
ZANDER, LARS;
KUNZE, CHRISTIANE;
BACHON, THOMAS;
BOLTE, ANDREAS;
MAJOLO, MARTIN y
TAMCKE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 425 619 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones reticulables basadas en poliuretanos sililados.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de composiciones reticulables de silanos y a su utilización en adhesivos, materiales de estanqueidad y recubrimientos.

10 Ya son conocidos los sistemas poliméricos, que disponen de grupos alcoxisililo reactivos. En presencia de la humedad del aire, estos polímeros terminados en grupos alcoxisilano son capaces de condensarse entre sí, incluso a temperatura ambiente, con eliminación de los grupos alcoxi. En función del contenido de grupos alcoxisililo y de su estructura se formarán polímeros principalmente de cadena larga (termoplásticos), retículas tridimensionales de mallas relativamente grandes (elastómeros) o sistemas muy reticulados (plásticos termoendurecidos o duroplásticos).

15 Los polímeros tienen en general un armazón orgánico, que lleva grupos alcoxisililo en sus extremos. El armazón orgánico puede ser por ejemplo un poliuretano, poliéster, poliéter, etc.

20 Los adhesivos y materiales de estanqueidad monocomponentes que reticulan con la humedad llevan años desempeñando un papel importante en múltiples aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y materiales de estanqueidad de tipo poliuretano, que tienen grupos isocianato libres, existen también los adhesivos y materiales de estanqueidad tradicionales de tipo silicona, basados en los dimetilpolisiloxanos, que en los últimos tiempos se están utilizando cada vez más en los adhesivos y materiales de estanqueidad llamados modificados con silanos. En el grupo mencionado en último lugar, la porción principal del armazón del polímero es un poliéter y los grupos terminales reactivos o capaces de reticular son grupos alcoxisililo. Frente a los adhesivos y materiales de estanqueidad de tipo poliuretano, los adhesivos y materiales de estanqueidad de tipo modificados con silano tienen la ventaja de la ausencia de grupos isocianato, en especial de diisocianatos monómeros, se caracterizan además por un amplio espectro de adhesión sobre un gran número de sustratos, sin necesidad de tratar previamente las superficies con una imprimación.

30 En las patentes US 4,222,925 A y US 3,979,344 A se describen composiciones de materiales de estanqueidad orgánicos, terminados en grupos siloxano, que pueden reticular incluso a temperatura ambiente y que se basan en los productos de reacción de prepolímeros de poliuretano terminados en grupos isocianato con 3-aminopropiltrimetoxisilano o bien con 2-aminoetil-, 3-aminopropilmetoxisilano para formar los prepolímeros terminados en grupos siloxano libres de grupos isocianato. Pero, los adhesivos y materiales de estanqueidad basados en estos prepolímeros tienen propiedades mecánicas deficientes, en especial en lo tocante al alargamiento y a la resistencia a la tracción.

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

- Copolimerización de monómeros insaturados con aquellos que tienen grupos alcoxisililo, p.ej. el viniltrimetoxisilano.
- Injerto de monómeros insaturados, p.ej. viniltrimetoxisilano, en termoplásticos, como el polietileno.
- Se transforman los poliéteres provistos de grupos funcionales hidroxilo con compuestos clorados insaturados, p.ej. el cloruro de alilo, en una síntesis de éter en poliéteres provistos de dobles enlaces olefínicos en posición terminal, que a su vez se hacen reaccionar con compuestos hidroxisilano, que tienen grupos hidrolizables, p.ej. $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ en una reacción de hidroxisililación con intervención de un catalizador, por ejemplo un compuesto de metal de transición del grupo VIII del Sistema Periódico, formándose poliéteres terminados en grupos silano.
- En otro procedimiento se hacen reaccionar los poliéteres provistos de grupos olefínicos insaturados con un mercaptosilano, p.ej. el 3-mercaptopropiltrialcoxisilano.
- En otro procedimiento se hacen reaccionar en primer lugar los poliéteres provistos de grupos hidroxilo con di- o poliisocianatos, que después se hacen reaccionar a su vez con silanos provistos de grupos funcionales amino o silanos provistos de grupos funcionales mercapto para formar los prepolímeros terminados en grupos silano.
- Otra posibilidad consiste en la reacción de poliéteres provistos de grupos funcionales hidroxilo con silanos provistos de grupos funcionales isocianato, p.ej. con el 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

55 Estos procesos de obtención y la utilización de los prepolímeros terminados en grupos silano antes mencionados en aplicaciones de adhesivos y materiales de estanqueidad se han mencionado por ejemplo en las patentes siguientes: US-A-3971751, EP-A-70475, de-A-19849817, US-A-6124387, US-A-5990257, US-A-4960844, US-A-3979344, US-A-3632557, de-A-4029504, EPA-601021 o EP-A-370464.

60 Según las enseñanzas de la patente EP-A-397 036 se dota en primer lugar un poliéter con grupos terminales olefínicos, p.ej. grupos alileno, y después se hace reaccionar con alcoxihidridosilanos. Para la reacción de reticulación puede recurrirse eventualmente a un catalizador, cabe mencionar por ejemplo las sales metálicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo los titanatos de alquilo, los octoatos de estaño, el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), las sales de aminas y otros catalizadores básicos o ácidos.

65

En EP-A-0931800 se describe la obtención de poliuretanos sililados por reacción de un componente polioli con una insaturación terminal de menos de 0,02 meq./g con un diisocianato para formar un prepolímero terminado en grupos hidroxilo, que seguidamente se bloquea con un isocianatosilano de la fórmula $\text{OCN-R-Si-(X)}_m\text{-(-OR}^1\text{)}_{3-m}$, en la que m es el número 0, 1 ó 2 y cada resto R^1 es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de C y R es un grupo orgánico difuncional. Según las enseñanzas de este documento, la obtención de los poliuretanos sililados debe realizarse en condiciones anhidras, con preferencia en atmósfera de nitrógeno, empleándose normalmente como catalizador los dicarboxilatos de dialquil-estaño.

En el documento EP-A-1535940 se describe un procedimiento de obtención de polímeros terminados en grupos organiloxisililo, que tienen una mayor estabilidad frente a la humedad del aire, por reacción de polímeros orgánicos terminados en grupos α,ω -dihidroxi con silanos provistos de grupos funcionales isocianato en presencia por lo menos de un catalizador elegido entre el grupo formado por los compuestos de bismuto y de cinc, y las masas reticulables que contienen tales polímeros, que para la reticulación contienen catalizadores de condensación de silano, cabe mencionar el dilaurato de dibutil-estaño, el diacetato de dibutil-estaño, el tetrabutildimetoxidiestanoxano, las soluciones de óxido de dibutil-estaño en metiltrimetoxisilano o tetretoxisilano, dilaurato de dioctil-estaño, diacetato de dioctil-estaño, tetraoctildimetoxidiestanoxano, las soluciones de óxido de dioctil-estaño en metiltrimetoxisilano o tetraetoxisilano, el bis(2,4-pentanodionato) de dibutil-estaño, el maleato de dibutil-estaño, el aminopropiltrimetoxisilano y el aminoetilaminopropiltrimetoxisilano así como los catalizadores ácidos, por ejemplo los ácidos carboxílicos orgánicos, los ácidos fosfóricos o los ésteres de ácidos fosfóricos (fosfatos), los cloruros de ácido o los clorhidratos.

En la patente US 2007/060732 A1 se describen poliuretanos sililados estables al almacenaje, que reticulan por la humedad y no contienen estaño y están basados en el polipropilenglicol, para materiales de estanqueidad, adhesivos o recubrimientos protectores, que se obtienen por reacción de polipropilenglicol con diisocianato, formándose prepolímeros de poliuretano provistos de grupos terminales hidroxilo o grupos terminales NCO, con intervención de un compuesto de bismuto como catalizador, que después se hace reaccionar con isocianatopropiltrimetoxisilano o con un silano provisto de grupos amino secundario, formándose el prepolímero sililado sin grupos isocianato libres. Para la reacción mencionada, además de los compuestos de bismuto pueden utilizarse también los compuestos de cinc, de aluminio o de titanio. En el documento de 10348555 A1 se describen polímeros terminados en grupos alcoxisilano, estables al almacenaje, que reticulan por acción de la humedad, que se emplean para la fabricación de materiales de estanqueidad, masillas (aplicadas con espátula), adhesivos o recubrimientos basados en polipropilenglicol e isocianatopropiltrimetoxisilano o isocianatometilmetoximetilsilano, empleándose para la formación del poliuretano un catalizador de titanio. Para la posterior reacción de reticulación de los grupos sililo de los poliuretanos por acción de la humedad se emplean un compuesto de titanio y el DBU.

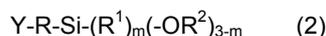
Sigue existiendo demanda de composiciones sin isocianato para la fabricación de adhesivos y materiales de estanqueidad de 1 componente (1K) o de 2 componentes (2K), que tienen un tiempo de reticulación aceptable y después de completada la reticulación poseen una buena elasticidad y capacidad de alargamiento y están exentos de compuestos orgánicos de estaño.

La solución del problema que propone esta invención se describe en las reivindicaciones. Consiste fundamentalmente en el desarrollo de un procedimiento para la fabricación de formulaciones reticulables, que consiste en:

en un primer paso, la reacción de uno o varios polímeros orgánicos α,ω -difuncionales de la fórmula (1)



con silanos organofuncionales de la fórmula (2)



en presencia de catalizadores (A) elegidos entre el grupo formado por los compuestos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre, para formar los polímeros P^1 terminados en grupos organiloxisililo. En ella, R es un resto hidrocarburo divalente, eventualmente sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por heteroátomos,

R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y significan restos hidrocarburo monovalentes, eventualmente sustituidos, de 1 a 12 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos,

A es un resto hidrocarburo divalente, eventualmente sustituido, que tiene por lo menos 6 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por heteroátomos, m es igual al número 0, 1 ó 2, y

X es un grupo hidroxilo e Y es un grupo isocianato o X es un grupo isocianato e Y es un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario.

En un segundo paso se mezclan los polímeros P^1 obtenidos en el primer paso con un catalizador (B) de condensación de silanos, elegidos entre el grupo formado por los compuestos de los elementos del tercer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos y aminas orgánicas heterocíclicas, complejos de amina de los compuestos de los elementos o sus mezclas así como eventualmente otros compuestos (C), dichas formulaciones están exentas de compuestos orgánicos de estaño, y como catalizadores de condensación de silano (B) se emplean compuestos de

boro.

5 El término "sustituido" indica que por lo menos uno de los átomos existentes en un resto como eslabón de la cadena principal está unido o puede estar unido por lo menos con otro átomo, que no es un átomo de hidrógeno ni eslabón de la cadena principal. Se entiende, pues, como "cadena no sustituida" un resto formado por una única cadena y cuyos átomos constitutivo solamente están unidos con otros eslabones de la cadena y/o con átomos de hidrógeno.

10 "Interrumpido por heteroátomos" significa que la cadena principal de un resto tiene por lo menos un átomo distinto de carbono como eslabón de la cadena.

Se entiende por "otros compuestos (C)" todos aquellos compuestos, que además del polímero P¹ y el catalizador de condensación de silano (B), son necesarios para la fabricación de una formulación reticulable de la invención, pero ni el número ni la identidad del compuesto o de los compuestos (C) están sometidos a limitaciones.

15 En el marco de la presente invención pueden utilizarse como polímeros orgánicos α,ω -difuncionales de la fórmula X-A-X, en la que X es igual a -OH, en principio un gran número de polímeros que llevan por lo menos dos grupos hidroxilo. A título ilustrativo cabe mencionar los poliesterpolioles, las policaprolactonas que llevan grupos hidroxilo, los polibutadienos que llevan grupos hidroxilo, los poliisoprenos, los dioles dímeros o los polidimetilsiloxanos terminados en grupos OH, así como sus productos de hidrogenación o incluso los poliacrilatos o polimetacrilatos llevan grupos hidroxilo.

Los polímeros orgánicos de la fórmula (1) son con preferencia compuestos poliméricos basados en poliéteres o poliésteres.

25 Son muy especialmente preferidos como polioles los poli(óxido de alquileo), en especial los poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno).

30 Los polioles, que como armazón del polímero contienen un poliéter, poseen una estructura flexible y elástica, no solo en los grupos terminales, sino también en el armazón polimérico. de este modo se pueden fabricar composiciones, que tienen propiedades elásticas mucho más mejoradas. Los poliéteres no solo son flexibles en su armazón de base, sino que al mismo tiempo son resistentes. Por ejemplo y a diferencia de los poliésteres, los poliéteres no son atacados ni descompuestos por el agua ni por las bacterias.

35 Se emplean, pues, con preferencia especial el poli(óxido de etileno) y/o el poli(óxido de propileno).

Según otra forma preferida de ejecución de los compuestos poliol X-A-X a emplear según la invención, el peso molecular M_n se sitúa entre 500 y 20 000 g/mol (daltones), siendo la insaturación terminal menor que 0,05 meq./g, con preferencia menor que 0,04 meq./g y con preferencia especial menor que 0,02 meq./g.

40 Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, porque estos polioles son productos comerciales fácilmente accesibles. Son especialmente preferidos los pesos moleculares de 4000 a 10000 g/mol (daltones). Se emplean con preferencia muy especial los polioxialquilenos, en particular los poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno), que tienen una polidispersidad PD menor que 2, con preferencia menor que 1,5.

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

50 Las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas pueden lograrse, cuando como armazón de los polímeros se emplean polímeros de tipo polioxialquileo, que tienen una distribución estrecha de pesos molecular y por tanto una polidispersidad baja. Estos polímeros pueden obtenerse por ejemplo mediante la catálisis llamada de cianuro metálico doble (catálisis DMC). Estos polímeros de tipo polioxialquileo se caracterizan por una distribución especialmente estrecha de los pesos moleculares, por un peso molecular medio elevado y por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de la cadena polimérica. Tales polímeros de tipo polioxialquileo tienen una polidispersidad PD (M_w/M_n) como máximo de 1,7. Los armazones básicos orgánicos especialmente preferidos son por ejemplo poliéteres de una polidispersidad aprox. de 1,01 a 1,3, en especial aprox. de 1,05 a 1,18, por ejemplo aprox. de 1,08 a 1,11 o aprox. de 1,12 a 1,14.

60 Eventualmente, el compuesto poliol mencionado anteriormente puede someterse a una reacción previa con un diisocianato en un exceso estequiométrico del compuesto poliol frente al compuesto diisocianato, obteniéndose un prepolímero de poliuretano, que tienen grupos terminales hidroxilo. El grupo A de la fórmula (1) contiene en este caso grupos poliéter y además grupos uretano en la cadena polimérica; de este modo, para la reacción posterior se dispone de polioles α,ω -difuncionales de peso molecular muy elevado.

65 Como polímeros orgánicos α,ω -difuncionales de la fórmula X-A-X pueden hacerse reaccionar, en el caso de que X

sean polioles α,ω -difuncionales del tipo antes mencionado, con un diisocianato en un exceso estequiométrico del compuesto diisocianato con respecto al compuesto poliol o con respecto a los grupos OH del o de los compuestos poliol, formándose un prepolímeros de poliuretano, que lleva grupos terminales isocianato. El grupo A de la fórmula (1) contiene en este caso por lo general grupos poliéter y además grupos uretano en la cadena polimérica. Eligiendo apropiadamente el exceso estequiométrico del compuesto diisocianato puede variarse el peso molecular del polímero X-A-X terminado en grupos α,ω -diisocianato dentro de amplios márgenes y adaptarse a las exigencias de la finalidad de uso planteada.

Tal como se ha indicado anteriormente, los compuestos poliol X-A-X se hacen reaccionar con silanos organofuncionales del tipo $Y-R-Si-(R^1)_m(-OR^2)_{3-m}$, en el que Y es en este caso un grupo isocianato.

Son ejemplos del resto R divalentes los restos alquileo, los restos metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, tert-butileno, n-pentileno, isopentileno, neopentileno, tert-pentileno, n-hexileno, n-heptileno, n-octileno, isooctileno, 2,2,4-trimetilpentileno, n-nonileno, n-decileno, n-dodecileno; los restos alquenileno, por ejemplo el resto vinileno y alileno; los restos cicloalquileo, por ejemplo los restos ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno y metilciclohexileno; los restos arileno, por ejemplo el resto fenileno y naftileno; los restos alcarileno, por ejemplo los restos o-, m-, p-tolileno, xilileno y etilfenileno; los restos aralquileo, por ejemplo el resto bencileno, el resto α - y el β -feniletileno.

Son especialmente preferidos para R los restos hidrocarburo divalentes que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. En especial los compuestos, en los que R = metileno, tienen una gran reactividad de los grupos sililo terminales, lo cual contribuye a reducir los tiempos de secado (fraguado, tiempo de hilo) y de reticulación. Si se elige para R un grupo propileno, entonces estos compuestos tienen una flexibilidad especialmente grande. Esta propiedad se atribuye a la cadena carbonada más larga, que une el armazón polimérico base unido a través de Y y el grupo sililo terminal, porque en general los grupos alquileo son flexibles y móviles.

Los restos R^1 y R^2 son con preferencia y en cada caso con independencia entre sí un resto hidrocarburo de 1 a 6 átomos de carbono, con preferencia especial un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, en especial un resto metilo o etilo. Los compuestos que llevan grupos alcoxisililo tienen en función de los restos R^2 diferentes reactividades durante las reacciones químicas. Dentro de los grupos alcoxi, el grupo metoxi es el que tiene la mayor reactividad, los grupos alifáticos superiores, como el etoxi y los restos ramificados o cíclicos, por ejemplo el ciclohexilo, dan lugar a una reactividad mucho menor en los grupos alcoxisililo terminales. Sin embargo, pueden utilizarse también restos hidrocarburo elegidos entre los restos n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, neo-pentilo, tert-pentilo, restos hexilo, heptilo, octilo, por ejemplo el resto n-octilo, y restos iso-octilo, por ejemplo el 2,2,4-trimetilpentilo, restos nonilo, decilo, dodecilo, restos alquenilo, por ejemplo el vinilo y el alilo; restos cicloalquilo, como el ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y metilciclohexilo; restos arilo, como el fenilo y el naftilo; restos alcarilo, como los restos o-, m-, p-tolilo, xililo y etilfenilo; restos aralquilo, por ejemplo el resto bencilo, el α - y el β -feniletilo.

En una forma especial de ejecución de la presente invención, en la fórmula (2) m adopta el valor 0 ó 1, de modo que están presentes grupos tri- o dialcoxisililo. La ventaja especial de los grupos dialcoxisililo consiste en que las composiciones correspondientes después de la reticulación son más elásticas, más blandas que los sistemas obtenidos con los grupos trialcoxisililo. Por ello son especialmente indicados para la utilización como materiales de estanqueidad. Además, durante la reticulación desprenden menor cantidad de alcohol y por ello tienen también ventajas de aplicación desde el punto de vista fisiológico. En cambio, con los grupos trialcoxisililo se pueden alcanzar grados de reticulación mayores, lo cual es especialmente ventajoso cuando se desea disponer de una masa dura y firme después de la reticulación. Por otro lado los grupos trialcoxisililo son más reactivos, es decir, reticulan con mayor rapidez y, de este modo, reducen la cantidad necesaria de catalizador y tienen ventajas en términos de "flujo en frío".

Son especialmente apropiados los isocianatosilanos indicados a continuación:

isocianato de metildimetoxisililmetilo, isocianato de etildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililetilo, isocianato de etildimetoxisililetilo, isocianato de metildietoxisililetilo, isocianato de etildietoxisililetilo, isocianato de metildimetoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de etildietoxisililpropilo, isocianato de metildimetoxisililbutilo, isocianato de etildimetoxisililbutilo, isocianato de metildietoxisililbutilo, isocianato de dietiletoxosililbutilo, isocianato de etildietoxisililbutilo, isocianato de metildimetoxisililpentilo, isocianato de etildimetoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo, isocianato de metildietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo, isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililetilo, isocianato de trietoxisililetilo, isocianato de trimetoxisililpropilo (p.ej. GF 40, de la empresa Wacker), isocianato de trietoxisililpropilo, isocianato de trimetoxisililbutilo, isocianato de trietoxisililbutilo, isocianato de trimetoxisililpentilo, isocianato de trietoxisililpentilo, isocianato de trimetoxisililhexilo, isocianato de trietoxisililhexilo.

Son especialmente preferidos el isocianato de metildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo y sus análogos trialcoxi.

El o los isocianatosilanos se emplean por lo menos en una cantidad estequiométrica con respecto a los grupos hidroxilo del polioli, pero es preferido utilizar un ligero exceso estequiométrico del isocianatosilano frente a los grupos hidroxilo del polioli. Este exceso estequiométrico se sitúa entre 0,5 y 10, con preferencia entre 1,2 y 2 equivalentes de grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo.

Para la obtención alternativa de la invención del polímero terminado en grupos organiloxisililo P^1 a partir de un polímero X-A- terminados en grupos α,ω -diisocianato, en el que X es -NCO, se emplean silanos organofuncionales de la fórmula $Y-R-Si-(R^1)_m(-OR^2)_{3-m}$, en la que Y es -OH o -NR¹.

Son ejemplos de silanos con grupos funcionales amino el 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(β -aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano y N-(β -aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano. Son ejemplos de silanos con grupos funcionales hidroxilo los productos de reacción de los silanos con grupos funcionales amino recién nombrados con carbonatos cíclicos, que se han descrito en el documento WO 96/38453 o los productos de reacción similares obtenidos a partir de los silanos con grupos funcionales amino y las lactonas. Los silanos con grupos funcionales hidroxilo se obtienen con preferencia por reacción del aminosilano correspondiente provisto de grupos amino primarios o secundarios con un carbonato, elegido entre el carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno una lactona elegida entre la propiolactona, la butirolactona o la caprolactona.

Es necesario que por cada grupo isocianato del prepolímero provisto de grupos isocianato terminales se emplee por lo menos una molécula de silano provisto de grupos funcionales hidroxilo o amino, el silano se emplea con preferencia en un ligero exceso estequiométrico.

Los compuestos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre, empleados como catalizadores (A) para el primer paso de la obtención del polímero P^1 terminado en grupos organiloxisililo, se eligen con preferencia entre el grupo formado por los carboxilatos (sales de ácidos carboxílicos alifáticos) o los acetilacetatos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto o cobre.

Como ácidos carboxílicos alifáticos se emplean en especial los ácidos monocarboxílicos saturados, mono- o poliinsaturados, de C₄ a C₃₆. Son ejemplos de ellos: el ácido aráquico (ácido n-eicosanoico), ácido araquidónico (ácido todos-cis-5,8,11,14-eicosatetraénico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido butírico (ácido butanoico), ácido caproilénico (ácido 9-decenoico), ácido cáprico (ácido n-decanoico), ácido caprónico (ácido n-hexanoico), ácido caprílico (ácido n-octanoico), ácido cerotínico (ácido hexacosanoico), ácido citoleínico (ácido cis-11-docosenoico), ácido cuclanodónico (ácido todos-cis-7,10,13,16,19-docosapentaénico), ácido eleosteárico (ácido trans-9-trans-11-cis-13-octadeca-9,11,13-triénico), ácido enántico (ácido 1-hexanocarboxílico), ácido erúico (ácido cis-13-docosenoico), ácido gadolénico (ácido 9-eicosenoico), ácido gondoélico (ácido cis-11-eicosenoico), ácido hiragónico (ácido 6,10,14-hexadecatriénico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido linderácico (ácido cis-4-dodecenoico), ácido linoleico (ácido (cis,cis)-octadeca-9,12-dienoico), ácido linolénico (ácido (todos-cis)-octadeca-9,12,15-triénico), ácido melísico (ácido triacontanoico), ácido montánico (ácido octacosanoico), ácido estearidónico (ácido cis-6-cis-9-cis-12-cis-15-octadecatetraénico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido miristoleico (ácido cis-9-tetradecenoico), ácido nafténico, ácido neodecanoico, ácido obtusilínico (ácido cis-4-decenoico), ácido caprílico (ácido n-octanoico), ácido neooctanoico, ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico), ácido palmítico (ácido n-hexadecanoico), ácido palmitoleico (ácido cis-9-hexadecenoico), ácido parinárico (ácido 9,11,13,15-octadecatetraénico), ácido petroselínico (ácido cis-6-octadecenoico), ácido fisético (ácido 5-tetradecenoico), ácido púnico (ácido cis-9-trans-11-cis-13-octadeca-9,11,13-triénico), ácido escoliodónico (ácido cis-5-cis-11-cis-14-eicosatriénico), ácido selacoileico (ácido 15-tetracosenoico), ácido esteárico (ácido n-octadecanoico), ácido tricosanoico, ácido tsuzuínico (ácido cis-4-tetradecenoico), ácido trans-Vaccen (ácido trans-11-octadecenoico), ácido palmitoléico (ácido 9-hexadecenoico).

Aparte de los acetilacetatos pueden utilizarse también los quelatos de otros compuestos β -dicarbonilo del potasio, hierro, indio, cinc, bismuto o cobre. En concreto cabe mencionar los acetoacetatos de alquilo, los malonatos de dialquilo, el acetato de benzoilo, el dibenzoilmetano, la benzoilacetona, el ácido deshidroacetoacético.

Los catalizadores (A) se emplean en cantidades de 0,01 a 3,0 partes en peso, por cada 100 partes en peso del polímero P^1 . La reacción se lleva a cabo con preferencia a una temperatura entre 0 y 150°C, con preferencia especial entre 25 y 100°C y con la presión de la atmósfera ambiental, es decir entre 900 y 1100 hPa.

Los polímeros P^1 terminados en grupos organiloxisililo obtenidos de este modo son estables frente a la humedad del aire y pueden utilizarse con ventaja especial para la fabricación y utilización de adhesivos, materiales de estanqueidad o materiales de recubrimiento monocomponentes reticulables por la humedad. Para ello, en un segundo paso se añaden a los polímeros P^1 terminados en grupos organiloxisililo los catalizadores de condensación de silanos (B). Estos catalizadores de condensación de silanos se eligen entre el grupo formado por los compuestos de los elementos del tercer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos y las aminas orgánicas heterocíclicas, complejos amínicos de los compuestos de los elementos y sus mezclas. En esencia, los catalizadores de condensación de silanos (B) son, pues, una combinación por lo menos de un compuesto, que contiene por lo menos un elemento del

tercer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos, que contiene por lo menos una amina orgánica heterocíclica y por lo menos un complejo amínico por lo menos de un compuesto que contiene por lo menos un elemento del tercer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos. Se entiende por combinación en el sentido de la presente invención no solo la presencia conjunta del correspondiente compuesto del elemento y una amina, sino también los compuestos moleculares de cualquier tipo entre un compuesto elemental y una amina, entendiéndose por compuesto molecular la unión por lo menos de dos moléculas basada en las uniones de valencia secundaria, por ejemplo por fuerzas de Van der Waals, dipolarización, unión por puentes de hidrógeno y similares. El término "complejo" puede entenderse en el contexto de la presente invención como equivalente a "compuesto molecular". El tercer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos abarca en el sentido de la presente invención al elemento boro.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente invención, los catalizadores de condensación de silanos (B) son por lo menos un complejo que contiene boro y una amina.

Son ejemplos de las aminas heterocíclicas orgánicas que pueden utilizarse la N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, N,N-dimetilpiperazina, diaza-biciclo-octano (DABCO), N-(2-hidroxi-etoxietil)-2-azanobornano, 1,8-diazadibiciclo(5.4.0)-undeceno-7 (DBU), N-dodecil-2-metilimidazol, N-metilimidazol, 2-etil-2-metilimidazol, N-metilmorfolina, bis(2-(2,6-dimetil-4-morfolino)etil)-(2-(4-morfolino)etil)amina, bis(2-(2,6-dimetil-4-morfolino)etil)-(2-(2,6-dietil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(4-morfolino)etil)amina, tris(2-(4-morfolino)propil)amina, tris(2-(4-morfolino)butil)amina, tris(2-(2,6-dimetil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(2,6-dietil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(2-metil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(2-etil-4-morfolino)etil)amina, dimetilaminopropilmorfolina, bis-(morfolinopropil)-metilamina, dietilaminopropilmorfolina, bis-(morfolinopropil)-etilamina, bis-(morfolinopropil)-propilamina, morfolinopropilpirrolidona, N-morfolinopropil-N'-metil-piperazina, éter de dimorfolinodietilo (DMDEE) o éter de di-2,6-dimetilmorfolinoetil).

Aparte de las aminas heterocíclicas mencionadas previamente pueden utilizarse también con preferencia según la invención como catalizadores de condensación de silanos (B) los complejos amínicos de halogenuros de boro, en especial del trifluoruro de boro o de boroalquilos. Como componente amino son idóneas las aminas heterocíclicas mencionadas previamente, también las alquilaminas simples de bajo peso molecular o las diaminas, en concreto cabe mencionar aquí la etilamina, propilamina, butilamina y los aminosilanos ya mencionados en otro lugar.

Por ejemplo, los catalizadores de condensación de silanos (B) se eligen entre el grupo formado por los halogenuros de boro o los boroalquilos, los complejos amino de halogenuros de boro o boroalquilos o las mezclas de los compuestos y/o complejos recién mencionados.

Los catalizadores de condensación de silanos (B) se utilizan en cantidades comprendidas entre 0,01 y 3,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero P¹. La reacción se lleva a cabo con preferencia a una temperatura entre 0 y 150°C, en especial entre 10 y 100°C y con preferencia especial entre 25 y 100°C y con la presión de la atmósfera ambiental, es decir, entre 900 y 1100 hPa.

Las formulaciones de adhesivos y materiales de estanqueidad de la invención, aparte de los polímeros P¹ terminados en grupos organilosililo ya mencionados, pueden contener también otros auxiliares y aditivos, que confieren a dichas formulaciones mejores propiedades elásticas, mejor capacidad de recuperación, tiempo disponible para la transformación suficientemente largo, buena rapidez de reticulación hacia el fondo y baja pegajosidad residual. Pertenecen a estos auxiliares y aditivos por ejemplo los plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, cargas de relleno, diluyentes reactivos, desecantes, adherentes y estabilizadores UV, auxiliares reológicos, pigmentos de color o pastas pigmentadas y/o eventualmente disolventes en pequeña cantidad.

Como plastificantes son apropiados por ejemplo los ésteres del ácido adípico, los ésteres del ácido azelaico, los ésteres del ácido benzoico, los ésteres del ácido butírico, los ésteres del ácido acético, los ésteres de ácidos grasos superiores que tienen de 8 a 44 átomos de C, los ésteres de ácidos grasos epoxidados o que llevan grupos OH, los ésteres de ácidos grasos y las grasas, los ésteres de ácido glicólico, los ésteres de ácido fosfórico, los ésteres de ácido ftálico con alcoholes lineales o ramificados que llevan de 1 a 12 átomos de C, los ésteres del ácido propiónico, los ésteres del ácido sebácico, los ésteres de ácidos sulfónicos (p.ej. el "Mesamol", alquilsulfonato de fenilo de la empresa Bayer), los ésteres del ácido tiobutírico, los ésteres del ácido trimelítico, los ésteres del ácido cítrico y los ésteres de base nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), así como las mezclas de dos o más de los anteriores. Son especialmente indicados los ésteres asimétricos del adipato de monoocitilo con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) o incluso los ésteres del ácido abiético.

Son apropiados por ejemplo entre los ésteres del ácido ftálico el ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo (DIUP) o ftalato de butilbencilo (BBP) o sus derivados hidrogenados, entre los adipatos el adipato de dioctilo (DOA), adipato de diisododecilo, el succinato de diisododecilo, el sebacato de dibutilo o el oleato de butilo.

Son también apropiados como plastificantes los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ lineales o ramificados, monofuncionales o las mezclas de dos más éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo el éter de dioctilo (suministrado con el nombre de Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Como plastificantes son también apropiados los polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo los di(alquil C₁₋₄)éteres del polietilen- o polipropilenglicol, en especial los dimetil- o dietiléteres del dietilenglicol o dipropilenglicol, así como las mezclas de dos o más de los mismos.

5 Se entiende por “estabilizadores” en el sentido de esta invención son los antioxidantes, los estabilizadores UV y los estabilizadores a la hidrólisis. Son ejemplos de ello los fenoles impedidos estéricamente que son productos comerciales y/o los tioéteres y/o los benzotriazoles sustituidos, p.ej. el Tinuvin 327 (empresa Ciba Specialty Chemicals) y/o las aminas de tipo “HALS” (Hindered Amine Light Stabilizer), p.ej. el Tinuvin 770 (empresa Ciba Specialty Chemicals). En el contexto de la presente invención es preferido utilizar un estabilizador UV, que lleve un grupo sililo y que
10 incorporado al producto final después de la reticulación. Para ello son especialmente indicados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Pueden añadirse también los benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles impedidos estéricamente, fósforo y/o azufre. La formulación de la invención puede contener hasta aprox. un 2 % en peso, con preferencia aprox. un 1 % en peso de estabilizadores. La formulación de la invención puede contener además hasta aprox. un 7 % en peso, en especial hasta aprox. un 5 % en peso
15 de antioxidantes.

La formulación de la invención puede contener además cargas de relleno. Son idóneas para ello por ejemplo la creta, la cal en polvo, el ácido silícico precipitado, el ácido silícico pirogénico, las zeolitas, las bentonitas, el carbonato magnésico, la tierra de diatomeas, la arcilla calcinada, la arcilla normal, el talco, el óxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cinc, la arena, el cuarzo, el pedernal, la mica, el vidrio en polvo y otros minerales molidos. Pueden utilizarse también cargas de relleno orgánicas, en especial el negro de humo, el grafito, las fibras de madera, la madera olida, el serrín, la celulosa, el algodón, la pulpa, la paja cortada o picada, las cáscaras de grano y la paja menuda, las cáscaras de nuez molidas y otros recortes de fibras. Pueden añadirse también fibras cortas, como son las fibras de vidrio, los filamentos de vidrio, el poliacrilonitrilo, las fibras de carbono, las fibras de kevlar o las fibras de polietileno. Es también idóneo como carga de relleno el aluminio en polvo.

Los ácidos silícicos pirógeno y/o precipitado tienen con ventaja una superficie BET reducida, del orden de 10 a 90 m²/g. Cuando se utilizan no provocan un aumento adicional de la viscosidad en la formulación de la invención, sino que contribuyen a reforzarla cuando se halla en estado reticulado.

30 Cabe pensar también en utilizar como cargas de relleno los ácidos silícicos pirógeno y/o precipitado de una superficie BET mayor, con ventaja de 100 a 250 m²/g, en especial de 110 a 170 m²/g. Debido a la mayor superficie BET se puede conseguir el mismo efecto, p.ej. reforzar la formulación reticulada, con una menor porción ponderal de ácido silícico. De este modo se pueden utilizar otros materiales para mejorar la formulación de la invención en otros aspectos para cumplir otras exigencias.

40 Son también idóneas como cargas de relleno las esferillas huecas que están forradas con una cáscara mineral o una cáscara de plástico. Pueden ser por ejemplo esferillas huecas de vidrio, que son productos comerciales por ejemplo de la marca Glass Bubbles[®]. Las esferillas huecas de plástico, p.ej. Expancel[®] o Dualite[®], que se han descrito en la patente EP-0 520 426 B1, se fabrican con materiales inorgánicos u orgánicos y todas ellas tienen un diámetro de 1 mm o menos, con preferencia de 500 µm o menos.

45 Para muchas aplicaciones son preferidas las cargas de relleno que confieren propiedades tixotrópicas a las formulaciones. Estas cargas de relleno se describen también como auxiliares reológicos, p.ej. el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos o los plásticos hinchables, por ejemplo el PVC. Para poderse expulsar con facilidad por presión del recipiente dosificador (p.ej. un tubo), estas formulaciones poseen una viscosidad de 3.000 a 15.000, con preferencia de 40.000 a 80.000 mPas o incluso de 50.000 a 60.000 mPas.

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

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

55 A menudo es conveniente estabilizar las formulaciones de la invención con desecantes contra la penetración de la humedad, con el fin de aumentar la estabilidad al almacenaje (shelf-life). En ocasiones existe también la necesidad de reducir la viscosidad del adhesivo o material de estanqueidad de la invención para determinadas aplicaciones con el uso de un diluyente reactivo. Como diluyente reactivo se pueden utilizar todos los compuestos que sean miscibles con el adhesivo o material de estanqueidad, reduciendo la viscosidad de estos últimos, y que dispongan por lo menos de un grupo reactivo con el ligante.

60 Como diluyentes reactivos se pueden utilizar p.ej. los compuestos siguientes: polialquilenglicoles que hayan reaccionado con isocianatosilanos (p.ej. Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano y viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, empresa Evonik o Geniosil XL 10, empresa Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL 12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62,
65

Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isoociltrietoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), O-metilcarbamato de N-trimetoxisililmetilo (XL63, Wacker), O-metilcarbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano, aminosilanos, p.ej. 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan AMMO, empresa Evonik o Geniosil GF96, empresa Wacker), bis(trimetoxisililpropil)amina (Silquest® A 1170, GE Silicones) e hidrolizados parciales de los compuestos mencionados.

Un gran número de los diluyentes reactivos con grupo funcionales silano recién mencionados tienen al mismo un efecto secante y/o adherente en la formulación. Estos diluyentes reactivos se emplean en cantidades entre el 0,1 y el 15 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

Como adherentes son apropiados también los llamados encolantes, por ejemplo las resinas de hidrocarburo, las resinas fenólicas, las resinas de terpeno-fenol, las resinas de resorcina o sus derivados, los ácidos resínicos modificados o sin modificar o sus ésteres (derivados del ácido abiético), las poliaminas, las poliaminoamidas, los anhídridos y los copolímeros que contienen anhídridos. También la adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades puede mejorar la adherencia sobre determinados sustratos. Para ello se emplean con preferencia las resinas epoxi sólidas, de un peso molecular superior a 700, en forma molida. En caso de que el encolante se emplee como adherente, entonces dependerá del tipo de composición de adhesivo/material de estanqueidad y también del sustrato al que este se aplica. Las resinas encolantes típicas (tackifier), p.ej. las resinas de terpeno-fenol o los derivados de ácido resínico se emplean en concentraciones comprendidas entre el 5 y el 20 % en peso, los adherentes típicos, por ejemplo las poliaminas, poliaminoamidas o las resinas fenólicas o los derivados de resorcina se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

La fabricación de la formulación de la invención se realiza por procedimientos ya conocidos, por mezclado íntimo de los ingredientes en máquinas dispersadoras apropiadas, p.ej. en mezcladoras rápidas, amasadoras, mezcladoras planetarias, agitadores (dissolver) planetarios, mezcladores internos, por ejemplo los mezcladores de tipo Banbury, las extrusoras de doble husillo y similares máquinas mezcladoras, que los expertos ya conocen.

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

- del 5 al 50 % en peso, con preferencia del 10 al 40 % en peso de uno o varios compuestos de los polímeros P¹ terminados con grupos organiloxisililo de la invención,
- en cada caso de 0,01 a 3,0 partes en peso del catalizador (A) y del catalizador de condensación de silanos (B), por cada 100 partes en peso del polímero P¹,
- del 0 al 30 % en peso, con preferencia menos del 20 % en peso, con preferencia especial menos del 10 % en peso de plastificante,
- del 50 al 80 % en peso, con preferencia del 20 al 60 % en peso, con preferencia especial del 30 al 55 % en peso de cargas de relleno.

La formulación puede contener además otros auxiliares y aditivos.

La totalidad de los ingredientes debe sumar el 100 % en peso y la suma de los ingredientes principales mencionados previamente no deberá superar el 100 % en peso.

Las formulaciones de la invención reticular con la humedad del aire ambiental, formando masas poliméricas de módulo bajo, de manera que estas son apropiadas como formulaciones de adhesivos, materiales de estanqueidad y materiales de recubrimiento de módulos bajos, que reticular con la humedad, pero que no contienen compuestos orgánicos de estaño. Otro objeto de la presente invención es, pues, la utilización de una formulación que contiene uno o varios polímeros P¹ con grupos funcionales silano y que puede fabricarse por el procedimiento de la invención, como adhesivo, material de estanqueidad o material de recubrimiento.

En el siguiente ejemplo de ejecución se pretende ilustrar la invención con mayor detalle, pero la elección del ejemplo no deberá tomarse como una limitación del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

Obtención de los polímeros

En un matraz de tres bocas de 500 ml se secan con vacío a 100°C 282 g (15 mmoles) de polipropilenglicol 18000 (índice de OH = 6,0). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,1 g de carboxilato de bismuto (Borchi Kat 24, empresa Borchers) y seguidamente se les añaden 7,2 g (32 mmoles) del 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (% de NCO = 18,4). Después de agitar a 80°C durante una hora se enfría el polímero formado y se le añaden 6 g de viniltrimetoxisilano.

Propiedades de las películas de polímero

5 En una cápsula de aluminio de 50 mm de diámetro se mezclan 5 g de prepolímero con 0,05 g de AMMO y 0,05 g de A 1170 0,025 g del catalizador correspondiente. Se determina el tiempo de formación de piel (skin over time / SOT) y el tiempo de formación de una capa no pegajosa (tack free time / TFT) de estas mezclas, en cada caso a 23°C y el 50 % de humedad relativa del aire. Después se aplican las mezclas recién mencionadas sobre una lámina de poliéter tensada sobre una placa de vidrio, formando capas de material de 2 mm de grosor. Pasados 7 días (almacenado a 23°C, 50 % de humedad relativa del aire), de estas películas se troquelan probetas (de tipo S2) y con ellas se determinan los datos mecánicos (módulos E para un alargamiento del 50 %, alargamiento a la rotura y resistencia a la tracción) con arreglo a las normas DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

15 Tal como se desprende de los resultados recogidos en la siguiente tabla 1, con las composiciones de polímeros de la invención se puede ajustar el SOT/TFT dentro de amplios márgenes y adaptarlos a las exigencias. Las propiedades mecánicas de las películas de polímero obtenidas con arreglo a la invención y libres de estaño son por lo menos equiparables a las de las películas del estado de la técnica que contienen estaño.

Tabla 1

ejemplo	1 (comparativo)	2°	3*	4*	5°
catalizador	DBTL	mezcla ¹⁾ de Ti/DBU en cada caso un 1 %	complejo de trifluoruro de boro/etilamina al 95 %	complejo de trifluoruro de boro/GF96	mezcla ¹⁾ de Al/DBU en cada caso un 1 %
SOT/TFT	30 min	15 min	5h	5h	20
fuerza de rotura [N/mm ²]	0,62	0,61	0,67	0,76	0,59
alargamiento [%]	49	66	54	68	56
módulo E-50 [N/mm ²]	0,66	0,52	0,63	0,64	0,60
Notas: 1) como compuesto de Ti se emplea el bis(acetilacetato) del (di-i-propóxido) de titanio * de la invención ° no pertenece a esta invención 2) como compuesto de Al se emplea el tris(acetilacetato) de aluminio					

20 Método general para la fabricación de las formulaciones reticulables de adhesivos/materiales de estanqueidad:

25 En un reactor provisto de agitador se mezclan íntimamente 27,40 partes en peso de la mezcla del polímero con 15 partes en peso de Mesamoll empleando un mezclador de tipo Speedmixer durante 30 s. A la mezcla resultante se le añaden sucesivamente 45,05 partes en peso de carbonato cálcico (Omya 302, "carbonato cálcico molido ultrafino"), 1,5 partes de viniltrimetoxisilano ("VTMO", Wacker, Geniosil XL 10), 1,0 partes en peso del 3-aminopropiltrimetoxisilano ("AMMO", Wacker, Geniosil GF96) y 0,05 partes en peso de catalizador y se continúa mezclando íntimamente la mezcla resultante en el Speedmixer durante 30 s.

30 Como catalizadores se emplean:
 catalizador 1: DBTL (comparativo)
 catalizador 2: Ti/DBU cada uno al 1 % (ver nota 1 de la tabla 1) (no pertenece a la invención)
 catalizador 3: complejo de trifluoruro de boro / etilamina al 95% (de la invención)
 35 catalizador 4: complejo de trifluoruro de boro / GF96 (de la invención)
 catalizador 5: mezcla²⁾ de Al/DBU cada uno al 1 % (ver nota 2 de la tabla 1) (no pertenece a la invención)

Condiciones de ensayo

40 Se determinan las resistencias a la tracción-cizallamiento de estas mezclas en uniones pegadas de madera/madera, madera/aluminio y madera/PMMA ("resistencias"). Antes del ensayo de tracción, las probetas pegadas se almacenan en clima normalizado (23°C, 50 % de humedad relativa del aire) durante 7 días.

45 Las mezclas antes mencionadas se aplican sobre una lámina de poliéter tensada sobre una placa de vidrio, dejando un grosor de capa de 2 mm. Pasados 7 días (almacenado a 23°C, 50 % de humedad relativa del aire), de estas películas se troquelan probetas (de tipo S2) y con ellas se determinan los datos mecánicos (módulos E para un alargamiento del 50 % y del 100 %, alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción y capacidad de recuperación) con arreglo a las normas DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

Tabla 2 Formulaciones de adhesivos de montaje

ejemplo	6	7	8	9	10
polímero PPG18k	27,40	27,40	27,40	27,40	27,40
Mesamoll	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Omyabond 302	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05
VTMO XL 10	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
AMMO GF 96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
catalizador 1	0,05				
catalizador 2		0,05			
catalizador 3			0,05		
catalizador 4				0,05	
catalizador 5					0,05
método de película:					
SOT [min]	24	22	48	36	30
TFT [h]	< 24	< 24	< 24	< 24	<24
rotura [N/m m ²]	3,10	2,95	2,99	2,7	3,01
alargamiento [%]	138	145	130	140	145
E-50 [N/mm ²]	1,72	1,8	1,6	1,68	1,75
E-100 [N/mm ²]	2,75	2,8	2,6	2,75	2,8
resistencias [N/mm ²]					
madera-madera	5,04	5,2	5,12	5,3	5,01
madera-aluminio	2,49	2,8	2,9	3,02	2,98
madera-PMMA	0,5	1,3	0,64	0,99	1,02

- 5 En algunos casos, las composiciones de la invención tienen ciertamente un tiempo SOT ligeramente mayor que las formulaciones que contienen DBTL, pero en lo tocante a las propiedades importantes: el TFT, el alargamiento y las resistencias a la tracción-cizallamiento de las uniones pegadas presentan propiedades mecánicas por lo menos equiparables, en algunos casos mejores. La ventaja esencial de las composiciones de la invención con respecto a las formulaciones del estado de la técnica (ejemplo 1) es la ausencia de compuestos orgánicos de estaño.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de formulaciones reticulables (endurecibles), caracterizado porque en un primer paso se hacen reaccionar polímeros orgánicos α,ω -difuncionales de la fórmula (1)

5 X-A-X (1)

con silanos organofuncionales de la fórmula (2)

10 Y-R-Si-(R¹)_m(-OR²)_{3-m} (2)

en presencia de catalizadores (A) elegidos entre el grupo formado por los compuestos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre, para formar los polímeros P¹ terminados en grupos organiloxisililo; en ella,

15 R es un resto hidrocarburo divalente, eventualmente sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por heteroátomos,

R¹ y R² pueden ser iguales o distintos y significan restos hidrocarburo monovalentes, eventualmente sustituidos, de 1 a 12 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por heteroátomos,

A es un resto hidrocarburo divalente, eventualmente sustituido, que tiene por lo menos 6 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por heteroátomos,

20 m es igual al número 0, 1 ó 2, y

X es un grupo hidroxilo e Y es un grupo isocianato o X es un grupo isocianato e Y es un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario y

25 en un segundo paso se mezclan los polímeros P¹ obtenidos en el primer paso con un catalizador (B) de condensación de silanos, elegidos entre el grupo formado por los compuestos de los elementos del tercer grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos y aminas orgánicas heterocíclicas, complejos de amina de los compuestos de los elementos o sus mezclas así como eventualmente otros compuestos (C), dichas formulaciones están exentas de compuestos orgánicos de estaño, caracterizado porque como catalizadores de condensación de silano (B) se emplean compuestos de boro.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero orgánico de la fórmula (1) es un compuesto polimérico de tipo poliéter o poliéster.

35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en de la fórmula (2) m es el número 0 ó 1.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el catalizador (A) empleado es un carboxilato o un acetilacetato de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto o cobre.

40 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque los catalizadores de condensación de silanos (B) empleados se eligen entre el grupo de los halogenuros de boro o los boroalquilos, los complejos amino de los halogenuros de boro o los boroalquilos y las mezclas de los compuestos y/o complejos recién mencionados.

45 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el catalizador de condensación de silanos (B) se emplea en cantidades de 0,01 a 3,0 partes en peso, por cada 100 partes en peso del polímero P¹.

50 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque los materiales adicionales (C) empleados eventualmente se eligen entre las cargas de relleno, los reticulantes, los plastificantes y otros auxiliares y cargas de relleno y sus mezclas.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque el segundo paso se realiza a una temperatura entre 10 y 100°C y a la presión de la atmósfera ambiental, es decir, entre 900 y 1100 hPa.

55 9. Uso de una formulación que contiene uno o varios polímeros P¹ terminados en grupos organiloxisililo que pueden obtenerse por lo menos según una de las reivindicaciones de 1 a 8 como adhesivo, material de estanqueidad o material de recubrimiento monocomponente, reticulable por la humedad, a dichos polímeros P¹ terminados en grupos organiloxisililo se les añaden catalizadores de condensación de silanos (B) según una de las reivindicaciones de 1 a 8.

60