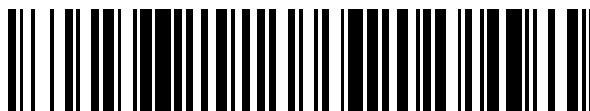


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 342**

51 Int. Cl.:

C08K 5/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2008 E 08803058 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2178963**

54 Título: **Adhesivo o material de estanqueidad reticulable por silanos con sililalquilamidas y su utilización**

30 Prioridad:

15.08.2007 DE 102007038661

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

26.11.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**PLANTENBERG, THOMAS;
DUNEKAKE, RALF;
HELPENSTEIN, KLAUS y
KLEIN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 431 342 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

Adhesivo o material de estanqueidad reticulable por silanos con sililalquilamidas y su utilización

5 La presente invención se refiere a un adhesivo o material de estanqueidad reticulable por silanos, que contiene un polímero provisto de armazón orgánico, que contiene por lo menos dos grupos alcoxi- o aciloxisilano, también llamados grupos alcoxi- o aciloxisililo, y, como aditivo, N-sililalquilamidas.

10 Las masas de adhesivos o materiales de estanqueidad reticulables por silanos contienen como ligantes polímeros terminados en grupos alcoxisililo. Los sistemas poliméricos, que disponen de grupos alcoxisililo reactivos, ya son conocidos desde hace mucho tiempo. En presencia de la humedad del aire, estos polímeros terminados en grupos alcoxisililo son capaces de condensarse entre sí, incluso a temperatura ambiente, desprendiendo grupos alcoxi. En función de su contenido de grupos alcoxisililo y de su estructura se forman principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), retículas tridimensionales de mallas relativamente anchas (elastómeros) o sistemas muy reticulados (plásticos termoendurecidos).

15 Los polímeros poseen normalmente un armazón orgánico, que lleva grupos alcoxisililo o grupos alcoxisilano. El armazón orgánico puede ser por ejemplo un poliuretano, poliéster, poliéter, polioli, poliacrilato o polimetacrilato, un alcohol polivinílico, etc.

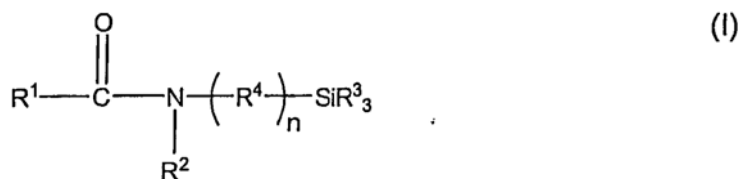
20 Por ejemplo, por el documento WO 99/48942 se conoce una composición de sistema reactivo monocomponente, que contiene un poliuretano terminados en grupos alcoxisililo, un catalizador de reticulación y eventualmente los aditivos habituales.

25 Para el pegado elástico se requieren adhesivos, que proporcionen a las uniones pegadas grandes resistencias mecánicas, pero que sean lo suficientemente elásticos para conservar la unión pegada a largo plazo. Si se aumenta la resistencia mecánica de un adhesivo, entonces por lo general se observa también una disminución de las propiedades elásticas. En la mayoría de casos, la mayor resistencia mecánica se logra aumentando la densidad de reticulación, pero esto conlleva simultáneamente una disminución de la elasticidad. El aumento de la elasticidad por adición de una mayor cantidad de plastificante lleva asociado el problema de que también aumenta la migración, que es un elemento por lo general indeseable.

30 Es un cometido de la presente invención desarrollar adhesivos o materiales de estanqueidad reticulables por silanos, que tengan mejores propiedades mecánicas. En especial tiene que mejorarse notablemente el alargamiento a la rotura (elasticidad) y aumentar al mismo tiempo la resistencia a la tracción y/o al cizallamiento.

35 Se ha encontrado de modo sorprendente que este cometido puede lograrse con el uso de las N-sililalquilamidas como aditivos.

40 Es, pues, objeto de la presente invención un adhesivo o material de estanqueidad reticulable por silanos, que contenga un polímero formado por un armazón orgánico con átomos de carbono en la cadena principal, que lleva por lo menos dos grupos alcoxi- y/o aciloxisililo, caracterizado porque como componente adicional o aditivo contiene compuestos de la fórmula (I):



45 en la que:
 R^1 es un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, R^2 es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1 a 10 átomos de C, lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de C, R^3 es un resto alcoxi de 1 a 8 átomos de C o un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, R^4 un resto alquilenos lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de C, en el que los átomos de C pueden estar sustituidos por átomos de nitrógeno o de oxígeno;
 n es un número de 1 a 8, con preferencia n es un número de 3 a 8,
los restos R^3 pueden ser en cada caso iguales o diferentes,
y por lo menos dos de los restos serán restos alcoxi,
55 el armazón orgánico se elige entre el grupo formado por las poliamidas, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polietilenos, polibutilenos, poliestirenos, polipropilenos, poli(ac)rilatos, poli(met)acrilatos, homo- y copolímeros de poli(óxido de metileno), poliuretanos, butiratos de vinilo, polímeros vinílicos, rayón, copolímeros de etileno, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, cauchos orgánicos.

60 Se entiende por adhesivo o material de estanqueidad se entiende un material o masa que, como ligante, contiene

por lo menos un polímero terminado en grupos alcoxisililo y/o aciloxisililo. El polímero de la invención posee un armazón orgánico, es decir, su cadena principal está formada por átomos de carbono. El compuesto de la fórmula (I) empleado como aditivo se denomina N-sililalquilamida.

5 Según una forma preferida de ejecución, R² es hidrógeno, un resto butilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo sustituido o sin sustituir.

10 El resto bivalente -(R⁴)_n es con preferencia un resto alquileo de 1 a 8 átomos de C, con ventaja un resto alquileo de 1 a 4 átomos de C, en especial un resto metileno, etileno, propileno o isobutileno. Es con preferencia especial un resto propileno.

15 R³ es con preferencia un resto metoxi, etoxi y/o un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C. Es especialmente preferido que R³ esté representado por uno o dos restos etoxi y un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C o por tres restos etoxi. Es especialmente preferido que el -Si(R³)₃ sea un grupo dialcoxialquilsililo, en especial un grupo dimetoxialquil- o dietoxialquilsililo, o un grupo trialcoxisililo, en especial un grupo trimetoxi- o trietoxisililo. Son ejemplos de ellos los grupos dimetoximetilsililo, dimetoxietilsililo, dietoximetilsililo, dietoxietilsililo, trimetoxisililo y trietoxisililo.

20 El aditivo de la fórmula (I) presenta una viscosidad muy baja, es decir, mejora la resistencia mecánica y el alargamiento, pero no contribuye a aumentar la viscosidad. En los sistemas de viscosidad elevada esto es especialmente ventajoso, porque de este modo tienen que utilizarse menos cantidad de plastificante y/o disolvente para compensar el aumento de la viscosidad o incluso se puede prescindir totalmente de ellos.

R¹ es un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir.

25 R¹ es con preferencia un resto alquilo de 10 a 16 átomos de C, que puede contener grupos OH o epoxi. Son especialmente preferidos los restos que tienen de 12 a 24 átomos de C. Esto es ventajoso porque los aditivos, en los que R¹ ≤ C₁₆ son líquidos y pueden incorporarse con facilidad. Los aditivos, en los que R¹ > C₁₆ son cerosos. Debido a ello son más difíciles de procesar y contribuyen a la generación de una viscosidad elevada indeseable en el ligante.

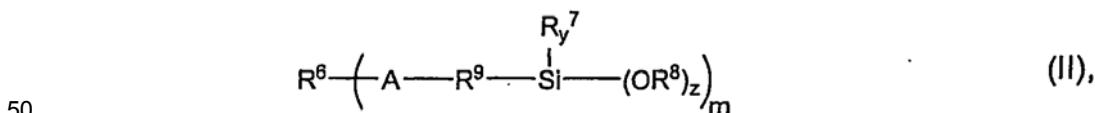
30 Si se emplean compuestos, en los que R¹ significa una cadena bastante larga, se consigue el efecto deseado del aditivo con sustancias que presentan menos silano en sentido absoluto. De este modo, en sentido absoluto es menor el número de puntos de retícula adicionales (→ densidad de retícula), que contribuyen a aumentar la viscosidad, la resistencia mecánica, la fragilidad. Cuando el número de puntos de retícula es menor, entonces pueden conseguirse adhesivos o materiales de estanqueidad más elásticos y extensibles.

35 Las N-sililalquilamidas ya son de por sí conocidas. Se han descrito por ejemplo en el documento WO 2004/037868 A1 como mezclas de siliconas que contienen α-silanos y pueden reticularse por la luz y por la humedad. En esta solicitud, los organosilanoles actúan como ligantes. El cometido de esta patente es desarrollar sistemas que reticulen con rapidez.

40 En las patentes US-4,826,915, 4,695,603 y 4,788,310 se describen composiciones de silicona, que contienen N-sililalquilamidas. Estos sistemas tienen un armazón de poliorganosiloxano.

45 En el documento SU 555 104 A se describe la obtención de N-sililalquilamidas y su utilización como compuestos intermedios en recubrimientos filmógenos, polímeros modificados y como compuestos biológicamente activos.

El polímero que actúa como ligante en el adhesivo o material de estanqueidad de la invención se ajusta con ventaja a la fórmula general (II):



en la que:

R⁶ es el armazón orgánico,

55 A es un grupo de enlace bivalente y significa en especial un grupo o enlace amida, carboxi, carbamato, carbonato, ureido, uretano, urea, carbamoilo o sulfonato, un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre o un grupo metileno,

R⁷ es un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto alquilo de 1 a 4 átomos de C, o es OR⁸,

R⁸ es un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto alquilo de 1 a 4 átomos de C, o un resto acilo de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto acilo de 1 a 4 átomos de C,

60 R⁹ es un resto alquileo de 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, y es un número de 0 a 2,

z es el número 3 - "y" y

m es un número de 1 a 10000,

los restos sililo $-A-R^9-Si(R^7)_y(OR^8)_z$ pueden ser iguales o diferentes y en el caso de varios restos R^7 o R^8 , estos pueden ser en cada caso iguales o diferentes.

- 5 Por un grupo de enlace bivalente A se entiende un grupo químico bivalente, que une el armazón del polímero o el armazón orgánico R^6 del polímero terminado en grupos alcoxi- y/o aciloxisilano con el resto R^9 del grupo terminal. El grupo bivalente de unión A puede formarse por ejemplo durante la generación del polímero terminado en grupos alcoxi- y/o aciloxisilano, p.ej. como grupo uretano, por reacción de un poliéter funcionalizado con grupos hidroxilo con un alcoxisilano provisto de grupos isocianato, o a la inversa, por reacción de un polímero que tenga grupos isocianato en posición terminal con un alcoxisilano que posea grupos hidroxilo, es decir, con un alcoxisilano provisto de grupos hidroxilo terminales. De igual manera pueden obtenerse grupos urea, cuando se utiliza un grupo amino primario o secundario terminal, ya sea del alcoxisilano, ya sea del polímero, que reacciona con un grupo isocianato terminal existente en cualquiera de los demás reactivos. Esto significa que se hace reaccionar un alcoxisilano provisto de grupos amino o un polímero sustituido en posición terminal por un grupo amino con un alcoxisilano dotado de grupos funcionales isocianato.

20 El grupo de enlace bivalente A puede ser diferenciable o no diferenciable de las características estructurales que presenta el armazón de polímero empleado como base. La última opción se presenta por ejemplo cuando dicho grupo es idéntico a los puntos de unión de las unidades repetitivas del armazón del polímero.

En una forma preferida de ejecución de la composición de la invención, A es un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxi o oxicarbonilo, carbamoilo, amidino, carbonato, ureido, uretano, sulfonato o sulfinato o es un átomo de oxígeno, de nitrógeno o de azufre o un grupo metileno.

- 25 Como grupo de enlace son especialmente preferidos los grupos uretano y urea. Los grupos uretano y urea aumentan de modo ventajoso la resistencia mecánica de las cadenas poliméricas y del polímero reticulado en su conjunto, porque pueden formar puentes de hidrógeno.

30 El resto R^9 es un resto hidrocarburo de 1 a 8 átomos de carbono bivalente que eventualmente contiene un heteroátomo. Como heteroátomo puede estar presente por ejemplo el oxígeno (O) o el nitrógeno (N). El resto hidrocarburo puede ser un resto alquileo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, dicho resto alquileo puede ser también por ejemplo cíclico. Es preferido que R^9 sea un resto alquileo de 1 a 4 átomos de C, en especial un resto metileno, etileno, propileno o isobutileno. Es especialmente preferido un resto propileno.

35 R^7 y R^8 son con preferencia restos alquilo de 1 a 4 átomos de C, en especial restos metilo o etilo, los restos R^7 y R^8 pueden ser en cada caso iguales o diferentes. Es especialmente preferido que el grupo $-Si(R^7)_y(OR^8)_z$ sea un grupo dialcoxialquilsililo, en especial un grupo dimetoxialquilo- o dietoxialquilsililo, o un grupo tricoxilsililo, en especial un grupo trimetoxi- o trietoxilsililo. Son ejemplos de ello los grupos dimetoximetilsililo, dimetoxietilsililo, dietoximetilsililo, dietoxietilsililo, trimetoxilsililo y trietoxilsililo.

40 m es con preferencia el número 2 ó 3, en especial el 2.

El armazón orgánico R^6 del polímero contenido en el adhesivo o material de estanqueidad reticulado por silanos de la invención se elige entre el grupo formado por las

- 45 poliamidas, poliéteres, poliésteres, p.ej. poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), policarbonatos, polietilenos, polibutilenos, poliestirenos, polipropilenos, poliacrilatos y poli(met)acrilatos, p.ej. los homo- y copolímeros de ácido maleico, ácido acrílico, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, sus sales y similares, así como los acrilatos descritos en EP 1 271 670 A1, los homo- y copolímeros de poli(óxido de metileno), los poliuretanos, butiratos de vinilo, polímeros vinílicos, p.ej. los polímeros que contienen el cloruro de vinilo y/o acetato de vinilo, el rayón, los copolímeros de etileno, p.ej. los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, los copolímeros de etileno-ácido acrílico, los copolímeros de etileno-acrilato, los cauchos orgánicos, las mezclas de diversos polímeros sililados, en los que el armazón puede contener también grupos sililo. Los ejemplos incluyen a los poliéteres basados en óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano, el poliacrilato y el polimetacrilato. Entre los armazones poliméricos ya mencionados son preferidos los poliéteres y los poliuretanos. Son especialmente preferidos los poliéteres basados en el poli(óxido de etileno) y/o en el poli(óxido de propileno), en especial el polipropilenglicol. Los polímeros, que como armazón contienen un poliéter, presentan una estructura flexible y elástica en su armazón polimérico. De este modo pueden fabricarse composiciones que poseen propiedades elásticas excelentes. Tales poliéteres presentan un armazón no solo flexible, sino también resistente mecánicamente. No son atacados ni se descomponen por ejemplo por el agua ni las bacterias, caracterizándose por tanto por una estabilidad relativa frente a los factores ambientales (a diferencia de los poliésteres). Los polímeros inorgánicos, p.ej. los polifosfatos, polisilanos, polisiloxanos, polisulfuros, no pertenecen al polímero formado por un armazón orgánico de átomos de carbono en su cadena principal, que está presente en el adhesivo o material de estanqueidad reticulado por silanos de la invención. Las ventajas de la forma de ejecución de la invención, en especial del uso de poliuretanos y poliéteres, frente a los ligantes basados en silicona o en otros polímeros inorgánicos, son el buen anclaje sobre los más diversos sustratos, la buena repintabilidad, la ausencia de contaminación del sustrato con siliconas así como la gran elasticidad de la estructura del arma-

zón.

Según otra forma preferida de ejecución del adhesivo o material de estanqueidad reticulable por silanos de la invención, el peso molecular M_n del armazón del polímero R^6 se sitúa entre 3.000 y 50.000 g/mol. Otros intervalos especialmente preferidos para el peso molecular se sitúan entre 5.000 y 25.000 g/mol, de modo muy especialmente preferido entre 8.000 y 19.000 g/mol, en especial entre 12.000 y 18.000 o entre 15.000 y 16.000 g/mol.

Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, porque las composiciones que presentan estos pesos moleculares tienen viscosidades que permiten una transformación fácil.

Se utilizan con preferencia muy especial los polioxialquilenos, en especial poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno), que presentan una polidispersidad PD inferior a 2, con preferencia inferior a 1,5.

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

Se pueden conseguir propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas cuando como armazones poliméricos se emplean polímeros de poli(óxido de alquileno), que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares y, por consiguiente, una polidispersidad baja. Estos polímeros pueden obtenerse por el método catalítico denominado de doble cianuro metálico (catálisis DMC). Los polímeros de poli(óxido de alquileno) se caracterizan por una distribución especialmente estrecha de pesos moleculares, por un peso molecular medio elevado y por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de las cadenas del polímero. Tales polímeros de poli(óxido de alquileno) tienen una polidispersidad PD (M_w/M_n) como máximo de 1,7.

Son armazones orgánicos especialmente preferidos por ejemplo los poliéteres que tienen una polidispersidad comprendida entre 1,01 y 1,3, en especial entre 1,05 y 1,18, por ejemplo entre 1,08 y 1,11 o entre 1,12 y 1,14. En una forma preferida de ejecución de la invención, estos poliéteres tienen un peso molecular medio (M_n) comprendido entre 5.000 y 30.000 g/mol, en especial entre 6.000 y 25.000. Son especialmente preferidos los poliéteres que tienen pesos moleculares medios comprendidos entre 10.000 y 22.000, en especial pesos moleculares medios comprendidos entre 12.000 y 18.000 g/mol.

Según la invención pueden utilizarse también mezclas de varios polímeros que tengan diversos moleculares M_n en lugar de polímeros puros. En este caso, las indicaciones de polidispersidad y de peso molecular M_n deberán entenderse de modo que el polímero, en el que se basa la mezcla, tenga con ventaja una polidispersidad situada dentro del intervalo preferido, pero los intervalos preferidos de pesos moleculares se refieren ahora al valor promedio de todos los polímeros empleados en la mezcla.

Los compuestos de la fórmula (I) que actúan como aditivos pueden obtenerse a partir de un éster de la fórmula (III):



en la que:

R^1 es un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, con preferencia de 10 a 16 átomos de C, con preferencia especial de 12 a 14 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, que puede contener grupos OH o epoxi, y R^5 es un resto metilo o etilo,

y un silano de la fórmula (IV):



en la que:

R^2 es hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de C, en especial hidrógeno, un resto butilo, ciclohexilo o fenilo o un resto bencilo sustituido o sin sustituir, R^3 es un resto alcoxi de 1 a 8 átomos de C o un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, en especial un resto metoxi, etoxi o un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C,

R⁴ un resto alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de C, cuyos átomos de C pueden estar sustituidos por un átomo de nitrógeno o de oxígeno,
 n es un número de 1 a 8, n es con preferencia un número de 3 a 8,
 dichos restos R³ pueden ser en cada caso iguales o diferentes y por lo menos dos de los restos son restos alcoxi.

5 Por lo demás, las definiciones de los restos e índices se ajustan a las indicadas en las formas de ejecución descritas previamente.

10 Dado que la reacción se lleva a cabo con ventaja con un vacío moderado, para eliminar el alcohol formado durante la reacción, en especial el etanol o metanol, es ventajoso que el punto de ebullición de los ésteres supere un valor mínimo determinado con el fin de que no se elimine también por destilación el producto secundario (alcohol).

15 Se entiende por ácidos esterificados de la fórmula (III) aquellos ácidos que contienen uno o varios grupos carboxilo (-COOH) esterificados. Los grupos carboxilo pueden estar unidos a restos alquilo saturados, insaturados y/o ramificados, que tienen con preferencia más de 6 átomos de C. Pueden contener otros grupos funcionales, p.ej. grupos hidroxilo, grupos ceto o grupos epoxi.

20 Los ácidos grasos esterificados de la invención se derivan con preferencia de grasas y aceites naturales, p.ej. de aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de coco, aceite de palma, aceite de palmiste y sebo de vacuno, que eventualmente pueden haberse sometido a una derivatización adicional (hidrogenación, epoxidación, dimerización, deshidratación, conjugación). Como ejemplos concretos cabe mencionar: el ácido palmitoléico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido petroselinico, ácido erúxico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido gadoleico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido epoxiesteárico, ácido isoesteárico, ácido erúxico, ácidos grasos dimerizados y ácidos grasos trimerizados. Pueden utilizarse también los ácidos énicos conjugados, p.ej. el ácido sórbico, ácido 2,4-decadiénico, ácido 2,4-dodecadiénico, ácido 10,12-octadecadiénico, ácido 9,11-octadecadiénico, ácido 9-hidroxi-10,12-octadecadiénico, ácido 13-hidroxi-9,11-octadecadiénico, ácido 9,14-dihidroxi-10,12-octadecadiénico, ácido 9,12,14-octadecatriénico, ácido 8,10,12-octadecatriénico, ácido elaeosteárico, ácido licánico, ácido camoléico, ácido parinárico, ácido isánico, ácido isanólico, ácido ximénico, ácido de matricaria, ácido lacnofílico, ácido micomicínico.

30 Pueden utilizarse también los ácidos obtenidos en la petroquímica, en cada caso esterificados, por ejemplo el ácido octanoico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido butiloctanoico, el ácido hexildecanoico. Tales ácidos grasos son productos suministrados p.ej. por la empresa Sasol con los nombres comerciales de Isocarb[®].

35 Los compuestos de la fórmula (IV) se eligen con preferencia entre el grupo formado por el N-ciclohexilamino-
 metilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano, N-fenilaminometiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-amino-
 propiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-amino-
 propiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropil-
 trimetoxisilano, vinilbencilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxi-
 40 silano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, p.ej. DOW CORNING[®] Z-6121
 SILANE de Dow, homopolímero de aminoetilaminopropilsilanotriol, p.ej. DOW CORNING[®] Z-6137 SILANE de Dow,
 bis(3-trietoxisililpropil)amina, bis(3-trimetoxisililpropil)amina, oligoaminosilanos p.ej. Dynasilan[®] 1133 de la empresa
 Degussa, composiciones de aminosilano, p.ej. Dynasilan[®] 1204, Dynasilan[®] AMEO-T, Dynasilan[®] SIVO 210,
 Dynasilin[®] DAMO-M, Dynasilin[®] DAMO-T de la empresa Degussa, 3-aminopropilmetildietoxisilano, formulaciones
 45 de 3-aminopropilmetildietoxisilano, p.ej. Dynasilan[®] 1506 de la empresa Degussa, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-
 aminopropiltrimetoxisilano, siloxanos acuosos, libres de VOC, es decir, libres de compuestos orgánicos volátiles
 (volatile organic compounds), p.ej. Dynasilan[®] HYDROSIL 1151, Dynasilan[®] HYDROSIL 2627, Dynasilan[®]
 HYDROSIL 2909, Dynasilan[®] HYDROSIL 2929, Dynasilan[®] HYDROSIL 2776 de la empresa Degussa, propiltrimete-
 toxisilanos con grupos funcionales triamino, p.ej. Dynasilan[®] TRIAMO de la empresa Degussa, oligosiloxanos, p.ej.
 50 Dynasilan[®] 1146 de la empresa Degussa, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, clorhidrato de silano catiónico con
 grupos funcionales bencilamino, p.ej. Dynasilan[®] 1161 de la empresa Degussa, 2-aminoetil-3-aminopropilmetil-
 dimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, aminoorganosilanos
 modificados, p.ej. Silquest[®] A-1108 de GE Silicones, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-
 aminopropiltrimetoxisilano, aminoorganosilanos modificados, p.ej. Silquest[®] A-1126 o A-1128 de GE Silicones,
 55 silanos con grupos funcionales triamino, p.ej. Silquest[®] A-1130 de GE Silicones, bis-(gamma-trimetoxisililpropil)-
 amina, poliazamidosisilanos, p.ej. Silquest[®] A-1387 de GE Silicones, delta-aminoneohexiltrimetoxisilano, N-beta-
 (aminoetil)-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, delta-aminoneohexilmetildimetoxisilano y N-fenil-gamma-amino-
 propiltrimetoxisilano.

60 La proporción molar entre los compuestos de la fórmula (III) y los compuestos de la fórmula (IV) se sitúa con prefe-

rencia entre 1:1 y 2:1. La proporción molar se sitúa con preferencia especial entre 7:1 y 7:5.

La porción de los compuestos de la fórmula (I) se sitúa entre el 0,1 y el 50 % en peso del ligante total. Dicha porción se sitúa con preferencia entre el 5 y el 30 % en peso. Dicha porción se sitúa con preferencia especial entre el 9 y el 11 % en peso del ligante total. En el intervalo del 0,1 al 50 % en peso, las propiedades del ligante no se alteran negativamente por la adición del aditivo.

El contenido total de ligante del adhesivo o material de estanqueidad es el contenido total de ligantes de la presente invención.

Según una forma preferida de ejecución, el adhesivo o material de estanqueidad de la invención es un polímero, un vinilsilano, un aminosilano, un aditivo de la fórmula (I) y un catalizador y eventualmente otros aditivos. Esto significa que el adhesivo o material de estanqueidad de la invención aparte del polímero y del aditivo de la fórmula (I) puede contener un catalizador y otros aditivos, p.ej. un vinilsilano o un aminosilano.

El aminosilano puede ser un silano de la fórmula (IV), que actúa con ventaja como adherente.

Los demás aditivos son auxiliares y aditivos, que confieren a los adhesivos y materiales de estanqueidad de la invención por ejemplo mejores propiedades elásticas, mejor capacidad de recuperación, períodos de transformación suficientemente largos, gran velocidad de reticulación en profundidad y escasa pegajosidad residual. Pertenecen a estos auxiliares y aditivos los adherentes y los plastificantes así como las cargas de relleno. Como aditivos diversos, las composiciones pueden contener además estabilizadores, antioxidantes, diluyentes reactivos, desecantes, estabilizadores UV, antioxidantes, auxiliares reológicos, pigmentos coloreados y pastas de color, fungicidas, agentes ignífugos y/o eventualmente incluso una pequeña cantidad de disolventes.

Como catalizadores para regular la velocidad de reticulación del adhesivo y material de estanqueidad de la invención son apropiados por ejemplo los compuestos organometálicos, por ejemplo compuestos de hierro o de estaño, en especial los compuestos 1,3-dicarbonilo del hierro y del estaño di- o tetravalente, los carboxilatos de estaño (II) o los dicarboxilatos de dialquil-estaño (IV) o los dialcoxilatos correspondientes, p.ej. el dilaurato de dibutilestaño, el diacetato de dibutilestaño, el diacetato de dioctilestaño, el maleato de dibutilestaño, el octoato de estaño (II), el fenolato de estaño (II) o los acetilacetatos del estaño di- o tetravalente. Además se pueden utilizar también los titanatos de alquilo, los compuestos de titanio provistos de restos orgánicos de silicio, o el tris-2-etilhexanoato de bismuto, los compuestos ácidos, por ejemplo el ácido fosfórico, el ácido p-toluenosulfónico o el ácido ftálico, las aminas alifáticas, p.ej. la butil-, hexil-, octil-, decil- o lauril-amina, las diaminas alifáticas, p.ej. la etilendiamina, hexildiamina o también las poliaminas alifáticas, p.ej. la dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, los compuestos heterocíclicos de N, p.ej. la piperidina, la piperazina, las aminas aromáticas, p.ej. la m-fenilendiamina, etanolamina, trietilamina y otros catalizadores de reticulación de epóxidos.

Son también apropiados los siguientes compuestos de estaño: di(metilmaleato) de di(n-butil)estaño(IV), di(butilmaleato) de di(n-butil)estaño (IV), di(metilmaleato) de di(n-octil)estaño (IV), di(butilmaleato) de di(n-octil)estaño (IV), di(iso-octilmaleato) de di(n-octil)estaño (IV), sulfuro de di(n-butil)estaño (IV), óxido de di(n-butil)estaño (IV), óxido de di(n-octil)estaño (IV), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂-Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂-Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

Pueden utilizarse los compuestos organilo de estaño que forman quelatos, p.ej. el di(acetilacetato) de di(n-butil)estaño-(IV), di(acetilacetato) de di(n-octil)estaño-(IV), di(acetilacetato) de (n-octil)(n-butil)-estaño-(IV).

Son también especialmente preferidos los catalizadores que no llevan estaño. Por ejemplo, se pueden utilizar también como catalizadores de reticulación los halogenuros de boro, p.ej. el trifluoruro de boro, el tricloruro de boro, el tribromuro de boro, el triyoduro de boro o mezclas de halogenuros de boro. Son especialmente preferidos los complejos de trifluoruro de boro, p.ej. el eterato de dietilo del trifluoruro de boro (CAS n° [109-63-7]), que son líquidos de manejo más fácil que los halogenuros de boro gaseosos.

Como catalizadores pueden utilizarse también con preferencia los compuestos de titanio, aluminio y circonio o las mezclas de varios catalizadores de uno o varios de los grupos recién mencionados. Estos catalizadores son apropiados para la reticulación de los polímeros alcoxisilanos. Por un lado se puede prescindir de este modo de los compuestos de estaño, por otro lado se puede mejorar la adhesión sobre superficies orgánicas, que normalmente son difíciles de pegar, p.ej. los acrilatos. Entre los compuestos de titanio, aluminio y circonio se emplean con preferencia los catalizadores de titanio, porque con ellos se pueden conseguir resultados óptimos de reticulación. Como catalizadores de titanio son apropiados los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi sustituidos o sin sustituir, es decir, alcóxidos de titanio de la fórmula general:



en la que R^x significa un grupo orgánico, con preferencia un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de C, sustituido o sin sustituir; los 4 grupos alcoxi OR^x son iguales o distintos. Además, uno o varios de los restos OR^x pueden sustituirse por grupos aciloxi $-OCOR^x$.

- 5 Como catalizadores de titanio son también apropiados los alcóxidos de titanio, en los que uno o varios grupos alcoxi se han sustituido por átomos de halógenos.

Como catalizadores de titanio se pueden utilizar p.ej. los siguientes alcóxidos de titanio sustituidos por múltiples sustituyentes o por un solo sustituyente: tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetraaliloxititanio, tetra-n-propoxititanio, 10 tetraisopropoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetraisobutoxititanio, tetra-(2-butoxi)titanio, tetra(t-butoxi)titanio, tetrapentoxi(titanio), tetraciclopentoxititanio, tetrahexoxititanio, tetraciclohexoxititanio, tetrabenzoxititanio, tetraoctoxititanio, tetrakis(2-etilhexoxi)-titanio, tetradeciloxititanio, tetradodeciloxititanio, tetraestearoxititanio, dímero de tetrabutoxitita-
15 nio, tetrakis(8-hidroxi)octoxi)titanio, diisopropoxi-bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de titanio, bis(2-etilhexiloxi)bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de titanio, tetrakis(2-cloroetoxi)titanio, tetrakis(2-bromoetoxi)titanio, tetrakis(2-metoxietoxi)titanio, tetrakis(2-etoxietoxi)titanio, butoxi-trimetoxititanio, dibutoxidimetoxititanio, butoxitrietoxititanio, dibutoxidietoxititanio, butoxitriisopropoxititanio, dibutoxidiisopropoxititanio, tetrafenoxititanio, tetrakis(o-clorofenoxi)titanio, tetrakis(m-nitrofenoxi)titanio, tetrakis(p-metilfenoxi)titanio, tetrakis(trimetilsiloxi)titanio. Pueden utilizarse también los acilatos de titanio: triisopropoxititanio, metacrilato de triisopropoxititanio, dimetacrilato de diisopropoxititanio, trimetacrilato de isopropoxititanio, hexanoato de triisopropoxititanio, estearato de triisopropoxititanio y similares.

20 Como catalizadores halogenados de titanio pueden utilizarse p.ej. los compuestos siguientes: cloruro de triisopropoxititanio, dicloruro de diisopropoxititanio, tricloruro de isopropoxititanio, bromuro de triisopropoxititanio, fluoruro de triisopropoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tributoxititanio.

25 Pueden utilizarse también compuestos quelatos de titanio: bis(etilacetoacetato) de dimetoxititanio, bis(acetilacetonato) de dimetoxititanio, bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(acetilacetonato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(metilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(t-butilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de diisopropoxititanio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorbutanoato) de diisopropoxititanio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxititanio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de diisopro-
30 poxititanio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)titanio, bis(acetilacetonato) de di(n-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de diisobutoxititanio, bis(acetilacetonato) diisobutoxititanio, bis(etilacetoacetato) de di(t-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de di(t-butoxi)titanio bis(acetilacetonato), di(2-etilhexoxi)titanio, bis(acetilacetonato) de di(2-etilhexoxi)-titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(1-metoxi-2-propoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-oxo-2-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-dietilaminopropoxi)titanio, (etilacetoacetato) de triisopropoxititanio, (dietilmalonato) de triisopropoxititanio, (alilacetoacetato) de triisopropoxititanio, (metacriloxietilacetoacetato) de triisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) de 1,2-dioxietanotitanio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanotitanio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentanotitanio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanotitanio, bis(trietanolaminato) de diisopro-
35 poxititanio, tetrakis(etilacetoacetato)titanio, tetrakis(acetilacetonato)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(trimetilsiloxi)-titanio, bis(acetilacetonato) bis(trimetilsiloxi)titanio.

40 Se emplean con preferencia los siguientes complejos quelato de titanio, porque son productos comerciales y presentan una gran actividad catalítica: bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(acetilacetonato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) dibutoxititanio y bis(acetilacetonato) de dibutoxititanio. Son especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, (etilacetoacetato) de diisopropoxititanio y bis(etilacetoacetato) de dibutoxititanio, es muy especialmente preferido el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio.

Se pueden utilizar también los siguientes catalizadores de titanio: tris(dioctilfosfato) de isopropoxititanio, tris(dodecilbencilsulfonato) de isopropoxititanio, bislactato de dihidroxititanio.

50 Como catalizadores de reticulación se pueden emplear también catalizadores de aluminio, p.ej. alcóxidos de aluminio:



55 en los que R^x es un grupo orgánico, con preferencia un resto hidrocarburo de 1 a 20 átomos de C, sustituido o sin sustituir, y los tres restos R^x son iguales o diferentes.

60 También en el caso de los alcóxidos de aluminio, uno o varios restos alcoxi pueden reemplazarse por restos aciloxi $-OC(O)R^x$.

Se pueden emplear también alcóxidos de aluminio, en los que uno o varios restos alcoxi se han reemplazado por átomos de halógenos.

65 Entre los catalizadores de aluminio descritos son preferidos los alcoholatos de aluminio puros gracias a su estabili-

dad frente a la humedad y a su capacidad de reticulación de las mezclas, a las que se añaden. Son también preferidos los complejos quelato de aluminio.

5 Como alcóxidos de aluminio pueden utilizarse por ejemplo los siguientes compuestos: trimetoxialuminio, trietoxialu-
minio, trialiloxialuminio, tri(n-propoxi)aluminio, triisopropoxialuminio, tri(n-butoxi)aluminio, triisobutoxialuminio, tri(sec-
butoxi)aluminio, tri(t-butoxi)aluminio, tri(n-pentoxi)aluminio, triciclohexoxialuminio, trihexoxialuminio, triciclohexoxia-
luminio, tribenzoxialuminio, trioctoxialuminio, tris(2-etilhexoxi)aluminio, trideciloxialuminio, tridodeciloxialuminio,
tristearoxialuminio, dímero de tributoxialuminio, tris(8-hidroxiectoxi)aluminio, bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de isopro-
10 poxialuminio, (2-etil-1,3-hexanodiolato) de diisopropoxialuminio, bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de (2-etilhexoxi)-
aluminio, (2-etil-1,3-hexanodiolato) de bis(2-etilhexiloxi)aluminio, tris(2-cloroetoxi)aluminio, tris(2-bromoetoxi)-
aluminio, tris(2-metoxietoxi)aluminio, tris(2-etoxietoxi)aluminio, butoxidimetoxialuminio, metoxidibutoxialuminio,
butoxidietoxialuminio, etoxidibutoxialuminio, butoxidisopropoxialuminio, isopropoxidibutoxialuminio, trifenoxialuminio,
tris(o-cloro-fenoxi)aluminio, tris(m-nitrofenoxi)aluminio, tris(p-metilfenoxi)aluminio.

15 Pueden utilizarse también por ejemplo los acilatos de aluminio: acrilato de diisopropoxialuminio, metacrilato de
diisopropoxialuminio, dimetacrilato de isopropoxialuminio, hexanoato de diisopropoxialuminio, estearato de diisopro-
poxialuminio.

20 Se pueden utilizar también compuestos halogenados de aluminio, p.ej. el cloruro de diisopropoxialuminio, dicloruro
de isopropoxialuminio, bromuro de diisopropoxialuminio, fluoruro de diisopropoxialuminio, cloruro de dietoxialuminio,
cloruro de dibutoxialuminio.

25 Como catalizadores se pueden emplear también complejos quelato de aluminio, por ejemplo el bis(etilacetoacetato)
de metoxialuminio, bis(acetilacetato) de metoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(acetilacetato)
de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(metilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(t-
butilacetoacetato) de isopropoxialuminio, (etilacetoacetato) de dimetoxialuminio, (acetilacetato) de dimetoxialumi-
nio, (etilacetoacetato) de dietoxialuminio, (acetilacetato) de dietoxialuminio, (etilacetoacetato) de diisopropoxialu-
minio, (metilacetoacetato) de diisopropoxialuminio, (t-butilacetoacetato) de diisopropoxialuminio, bis(metil-3-oxo-4,4-
30 dimetilhexanoato) de isopropoxialuminio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluoropentanoato) de isopropoxialuminio, bis(acetil-
acetato) de isopropoxialuminio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de isopropoxialuminio, bis(etilaceto-
acetato) de n-butoxialuminio, bis(acetilacetato) de n-butoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isobutoxialuminio,
bis(acetilacetato) de isobutoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de t-butoxialuminio, bis(acetilacetato) de t-butoxi-
aluminio, bis(etilacetoacetato) de 2-etilhexoxialuminio, bis(acetilacetato) de 2-etilhexoxialuminio, (etilacetoacetato)
35 de 1,2-dioxietanaluminio, (etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanoaluminio, (etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentano-
aluminio, (etilacetoacetato) de 2,4-dietil-2,4-dioxipentanoaluminio, bis(trietanolaminato) de isopropoxialuminio,
tris(etilacetoacetato) de aluminio, tris(acetilacetato) de aluminio, (acetilacetato)bis(etilacetoacetato) de aluminio.

40 Se emplean con preferencia los siguientes complejos quelato de aluminio, porque son productos comerciales y
tienen una gran actividad catalítica: bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(acetilacetato) de etoxialuminio,
bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(acetilacetato) de isopropoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de
butoxialuminio, bis(acetilacetato) de butoxialuminio, etilacetoacetato de dimetoxialuminio, acetilacetato de
dimetoxialuminio, etilacetoacetato de dietoxialuminio, acetilacetato de dietoxialuminio, etilacetoacetato de diiso-
propoxialuminio, metilacetoacetato de diisopropoxialuminio y (t-butilacetoacetato) de diisopropoxialuminio.

45 Son especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio,
bis(etilacetoacetato) de butoxialuminio, etilacetoacetato de dimetoxialuminio, etilacetoacetato de dietoxialuminio y
etilacetoacetato de diisopropoxialuminio. Son muy especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de isopropoxia-
luminio y el etilacetoacetato de diisopropoxialuminio.

50 Pueden utilizarse además p.ej. los siguientes catalizadores de aluminio: bis(dioctilfosfato) de isopropoxialuminio,
bis(dodecibencilsulfonato) de isopropoxialuminio, bislactato de hidroxialuminio.

55 Como catalizadores de circonio son apropiados: el tetrametoxicirconio, tetraetoxicirconio, tetraaliloxicirconio, tetra-n-
propoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, tetra-n-butoxicirconio, tetraisobutoxicirconio, tetra-(2-butoxi)circonio, tetra(t-
butoxi)circonio, tetrapentoxi(circonio), tetraciclopentoxicirconio, tetrahexoxicirconio, tetraciclohexoxicirconio, tetra-
benzoxicirconio, tetraoctoxicirconio, tetrakis(2-etilhexoxi)-circonio, tetradeciloxicirconio, tetradodeciloxicirconio, tetra-
estearoxicirconio, dímero de tetrabutoxicirconio, tetrakis(8-hidroxiectoxi)circonio, diisopropoxi-bis(2-etil-1,3-
hexanodiolato) de circonio, bis(2-etilhexiloxi)bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de circonio, tetrakis(2-cloroetoxi)circonio,
tetrakis(2-bromoetoxi)circonio, tetrakis(2-metoxietoxi)circonio, tetrakis(2-etoxietoxi)circonio, butoxi-trimetoxicirconio,
60 dibutoxidimetoxicirconio, butoxitrietoxicirconio, dibutoxidietoxicirconio, butoxitriisopropoxicirconio, dibutoxidiisopro-
poxicirconio, tetrafenoxicirconio, tetrakis(o-clorofenoxi)circonio, tetrakis(m-nitrofenoxi)circonio, tetrakis(p-metilfenoxi)-
circonio, tetrakis(trimetilsiloxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetato) de diisopro-
poxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio, bis(acetilacetato) de dibutoxicirconio, etilacetoacetato de
triisopropoxicirconio, acetilacetato de triisopropoxicirconio, etilacetoacetato de tris(n-butoxi)circonio, acetilaceta-
65 to de tris(n-butoxi)circonio, tris(etilacetoacetato) de isopropoxicirconio, tris(acetilacetato) de isopropoxicirconio,

tris(etilacetoacetato) de n-butoxicirconio, tris(acetilacetato) de n-butoxicirconio, (acetilacetato)bis(etilacetoacetato) de n-butoxicirconio.

5 Se emplean con preferencia por ejemplo el bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio, (etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, (etilacetoacetato) de tris(n-butoxi)circonio, tris(etilacetoacetato) de isopropoxicirconio, tris(etilacetoacetato) de n-butoxicirconio y (acetilacetato)bis(etilacetoacetato) de n-butoxicirconio. Se pueden utilizar con preferencia muy especial el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, (etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio y tris(etilacetoacetato) de isopropoxicirconio.

10 También se pueden utilizar por ejemplo los acilatos de circonio: el triisopropoxicirconio, metacrilato de triisopropoxicirconio, dimetacrilato de diisopropoxicirconio, trimetacrilato de isopropoxicirconio, hexanoato de triisopropoxicirconio, estearato de triisopropoxicirconio y similares.

15 Como catalizadores halogenados de circonio se pueden utilizar los compuestos siguientes: el cloruro de triisopropoxicirconio, dicloruro de diisopropoxicirconio, tricloruro de isopropoxicirconio, bromuro de triisopropoxicirconio, fluoruro de triisopropoxicirconio, cloruro de trietoxicirconio, cloruro de tributoxicirconio.

20 Se pueden utilizar también los siguientes complejos de quelato de circonio: el bis(etilacetoacetato) de dimetoxicirconio, bis(acetilacetato) de dimetoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, bis(acetilacetato) de dietoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(t-butilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de diisopropoxicirconio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorbutanoato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetato) de diisopropoxicirconio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)circonio, bis(acetilacetato) de di(n-butoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de diisobutoxicirconio, bis(acetilacetato) de diisobutoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de di(t-butoxi)circonio, bis(acetilacetato) de di(t-butoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de di(2-etilhexoxi)circonio, bis(acetilacetato) de di(2-etilhexoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(1-metoxi-2-propoxi)circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-oxo-2-butoxi)-circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-dietilaminopropoxi)circonio, (etilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, (dietilmalonato) de triisopropoxicirconio, (alilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, (metacriloxietilacetoacetato) de triisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de 1,2-dioxietanocirconio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanocirconio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentanocirconio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanocirconio, bis(trietanolaminato) de diisopropoxicirconio, tetrakis(etilacetoacetato) de circonio, tetrakis(acetilacetato) de circonio, bis(etilacetoacetato) de bis(trimetilsiloxi)circonio, bis(acetilacetato) de bis(tri-metilsiloxi)circonio.

35 Se emplean con preferencia los siguientes complejos quelato de circonio, porque son productos comerciales y tienen una gran actividad catalítica: el bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, bis(acetilacetato) de dietoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio, bis(acetilacetato) de diisopropoxicirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio y el bis(acetilacetato) de dibutoxicirconio.

40 Son especialmente preferidos el bis(etilacetoacetato) de dietoxicirconio, el (etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio y el bis(etilacetoacetato) de dibutoxicirconio, es muy especialmente preferido el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxicirconio.

45 Se pueden utilizar también los siguientes catalizadores de circonio: el tris(dioctilfosfato) de isopropoxicirconio, tris(dodecilbencilsulfonato) de isopropoxicirconio y el bislactato de dihidroxycirconio.

50 Como catalizadores de reticulación se puede recurrir además a las sales metálicas de ácidos carboxílicos o incluso mezclas de varias sales de este tipo, que se eligen entre los carboxilatos de los metales siguientes: calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o circonio.

55 Entre los carboxilatos son preferidos los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso y circonio, porque tiene una gran actividad. Son especialmente preferidos los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio y circonio. Son muy especialmente preferidos los carboxilatos de hierro y de titanio.

60 Se pueden utilizar p.ej. los compuestos siguientes: (2-etilhexanoato) de hierro (II), (2-etilhexanoato) de hierro (III), (2-etilhexanoato) de titanio (IV), (2-etilhexanoato) de vanadio (III), (2-etilhexanoato) de calcio (II), 2-etilhexanoato potásico, (2-etilhexanoato) de bario (II), (2-etilhexanoato) de manganeso (II), (2-etilhexanoato) de níquel (II), (2-etilhexanoato) de cobalto (II), (2-etilhexanoato) de circonio (IV), neodecanoato de hierro (II), neodecanoato de hierro (III), neodecanoato de titanio (IV), neodecanoato de vanadio (III), neodecanoato de calcio (II), neodecanoato potásico, neodecanoato de bario (II), neodecanoato de circonio (IV), oleato de hierro (II), oleato de hierro (III), tetraoleato de titanio, oleato de vanadio (III), oleato de calcio (II), oleato potásico, oleato de bario (II), oleato de manganeso (II), oleato de níquel (II), oleato de cobalto (II), oleato de circonio (IV), naftenato de hierro (II), naftenato de hierro (III), naftenato de titanio (IV), naftenato de vanadio (III), dinaftenato cálcico, naftenato potásico, dinaftenato de bario, dinaftenato de manganeso, dinaftenato de níquel, dinaftenato de cobalto, naftenato de circonio (IV).

En lo tocante a la actividad catalítica son preferidos el 2-etilhexanoato de hierro (II), 2-etilhexanoato de hierro (III), 2-etilhexanoato de titanio (IV), neodecanoato de hierro (II), neodecanoato de hierro (III), neodecanoato de titanio (IV), oleato de hierro (II), oleato de hierro (III), oleato de titanio (IV), naftenato de hierro (II), naftenato de hierro (III) y naftenato de titanio (IV), y son especialmente preferidos el 2-etilhexanoato de hierro (III), neodecanoato de hierro (III), oleato de hierro (III) y naftenato de hierro (III).

En lo que respecta a la no aparición de coloraciones son preferidos el 2-etilhexanoato de titanio (IV), 2-etilhexanoato de calcio(II), 2-etilhexanoato potásico, 2-etilhexanoato de bario (II), 2-etilhexanoato de circonio (IV), neodecanoato de titanio (IV), neodecanoato de calcio (II), neodecanoato potásico, neodecanoato de bario (II), neodecanoato de circonio (IV), oleato de titanio (IV), oleato de calcio (II), oleato potásico, oleato de bario (II), oleato de circonio (IV), naftenato de titanio (IV), naftenato de calcio (II), naftenato potásico, naftenato de bario (II) y naftenato de circonio (IV).

Los carboxilatos de calcio, carboxilatos de vanadio, carboxilatos de hierro, carboxilatos de titanio, carboxilatos potásicos, carboxilatos de bario, carboxilatos de manganeso, carboxilatos de níquel, carboxilatos de cobalto y carboxilatos de circonio pueden utilizarse a título individual o en forma de mezclas de varios catalizadores pertenecientes a uno o a varios de los grupos mencionados previamente. Además, estos carboxilatos metálicos pueden utilizarse en combinación con carboxilatos de estaño, carboxilatos de plomo, carboxilatos de bismuto y carboxilatos de cerio.

El catalizador, con preferencia las mezclas de varios catalizadores, se emplean en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 5 % del peso total de la composición o del adhesivo o material de estanqueidad de la invención.

El adhesivo o material de estanqueidad puede contener además cargas de relleno, como las empleadas hasta el presente en el estado de la técnica. Son idóneas para ello por ejemplo la creta, la arena, la cal molida, el ácido silícico precipitado y/o 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, el cuarzo, el pederrenal, la mica 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 molida, el serrín o virutas de aserradora, 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 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 refuerza la unión pegada o la estanqueidad después de la reticulación. Si se emplean también con ventaja los ácidos silícicos de una superficie BET comprendida entre 90 y 250 m²/g, en especial entre 100 y 200 m²/g, entonces actúan como espesantes, es decir, la viscosidad aumenta cuando la adición es mayor. Si se emplea ácido silícico de una superficie BET mayor, entonces, debido a su mayor superficie específica, se obtiene el mismo efecto pero con una adición menor de carga de relleno, si se compara con el ácido silícico que tiene una menor superficie BET. Dado que tiene que añadirse la menor cantidad posible de cargas de relleno, queda más margen dentro de la formulación para optimizarla con la adición de otros aditivos.

Como carga de relleno se puede utilizar también el vidrio en polvo.

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, p.ej. Expancel[®] o Dualite[®]. Las esferillas huecas de plástico se han descrito por ejemplo 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.

Para muchas aplicaciones son preferidas las cargas de relleno que confieren propiedades tixotrópicas a las formulaciones, p.ej. el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos o los plásticos hinchables, como el PVC. Para poderse expulsar con facilidad por presión del recipiente dosificador (p.ej. un tubo), estas formulaciones poseen una viscosidad de 5.000 a 200.000, con preferencia de 20.000 a 150.000 mPas y con preferencia especial de 40.000 a 100.000 mPas (determinada con un viscosímetro Brookfield RVT, a 25°C, a 50 rpm, según norma DIN 53019; geometría de cono-placa; diámetro del cono: 25 mm, ángulo de abertura: 2,3° (= 0,04 rad)).

Como aditivos y componentes diversos, el adhesivo o material de estanqueidad de la invención puede contener los diluyentes reactivos, plastificantes, disolventes, estabilizadores UV, antioxidantes, desecantes y adherentes ya conocidos por el estado de la técnica.

Cabe pensar que la viscosidad del adhesivo o material de estanqueidad de la invención es demasiado elevada para

determinados usos. Entonces, dicha viscosidad podrá ajustarse y reducirse de modo sencillo y conveniente normalmente empleando un diluyente reactivo, sin que en la masa completamente reticulada aparezcan signos de separación de la mezcla (p.ej. migración del plastificante).

5 El diluyente reactivo tiene con preferencia por lo menos un grupo funcional, que después de la aplicación reacciona p.ej. con la humedad o el oxígeno del aire. Son ejemplos de grupos de este tipo los grupos sililo, los grupos isocianato, los grupos vinilo insaturado o los sistemas poliinsaturados.

10 Como diluyentes reactivos se pueden utilizar todos los compuestos que pueden mezclarse con el adhesivo o material de estanqueidad reduciendo la viscosidad del mismo y que disponen por lo menos de un grupo reactivo con el ligante.

15 La viscosidad del diluyente reactivo se situará con preferencia en un valor inferior a 20.000 mPas, con preferencia especial un valor entre 0,1 y 6000 mPas, con preferencia muy especial entre 1 y 1000 mPas (Brookfield RVT, 23°C, varilla 7, 10 rpm, en un vaso de precipitados de 600 ml (forma baja, diámetro 83 mm)).

20 Como diluyentes reactivos se pueden utilizar p.ej. los compuestos siguientes: polialquilenglicoles que hayan reaccionado con isocianatosilanos o con alcoxisilanos provistos de grupos isocianato (p.ej. Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, p.ej. el metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano (XL 10, empresa Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL 12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isoociltriethoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), O-metilcarbamato de N-trimetoxisililmetilo (XL63, Wacker), O-metilcarbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.

25 Como diluyentes reactivos se pueden utilizar también los siguientes polímeros de Kaneka Corp.: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

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

Como diluyentes reactivos se pueden utilizar también los polímeros que pueden obtenerse injertando en un armazón orgánico un venilsilano o por reacción de un polioliol, un poliisocianato y un alcoxisilano.

35 Se entiende por polioliol un compuesto que en su molécula puede contener uno o varios grupos OH. Los grupos OH pueden ser primarios y también secundarios.

40 Pertenecen a los alcoholes alifáticos apropiados por ejemplo el etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener además otros grupos funcionales, p.ej. ésteres, carbonatos, amidas.

45 Para la obtención del diluyente reactivo preferido según la invención se hace reaccionar el correspondiente componente polioliol en cada caso con un isocianato por lo menos difuncional. Como isocianato por lo menos difuncional se toman en consideración fundamentalmente todos los isocianatos que tienen por lo menos dos grupos isocianato, pero por lo general en el marco de la presente invención son preferidos los compuestos que tienen de dos a cuatro grupos isocianato, en especial dos grupos isocianato.

50 El compuesto utilizado como diluyente reactivo en el marco de la presente invención tienen con preferencia por lo menos un grupo alcoxisililo, dentro de los grupos alcoxisililo son preferidos los grupos di- y trialcoxisililo.

55 Para la obtención del diluyente reactivo son idóneos como poliisocianatos por ejemplo el etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,4-tetrametoxibutanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), así como las mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno-diisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilendiisocianato, bencidinodiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) así como los derivados de cicloalquilo del MDI total o parcialmente hidrogenado, por ejemplo el MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), los difenilmetanodiisocianatos sustituidos por alquilo, por ejemplo el mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetanodiisocianato y sus derivados cicloalquilo total o parcialmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, ftalato de bisisocianatoetilo, 1-clormetilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clormetileter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianatos azufrados, que pueden obtenerse por reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o de sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos de ácidos grasos dímeros, o 65 las mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

Se pueden utilizar también como poliisocianatos los isocianatos trivalentes o de valencias superiores, por ejemplo los que se obtienen por oligomerización de diisocianatos, en especial por oligomerización de los isocianatos mencionados previamente.

5 Son ejemplos de tales isocianatos trivalentes o de valencias superiores los triisocianuratos de HDI o IPDI o sus mezclas o las mezclas de tales triisocianuratos y el polifenilmetilenopolisocianato, que puede obtenerse por fosgenación de productos de condensación de anilina y formaldehído.

10 Son también idóneos para utilizarse como componente poliol los poliéteres modificados con polímeros vinílicos. Tales productos pueden obtenerse por ejemplo por polimerización de estireno y/o acrilonitrilo en presencia de poliéteres.

15 Como componente poliol para la síntesis del diluyente reactivo pueden utilizarse también poliesterpolioles de peso molecular comprendido entre 200 y 5000. Pueden utilizarse por ejemplo poliesterpolioles que se generan por la reacción ya descrita previamente de los alcoholes de pesos moleculares bajos, en especial de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona. Como alcoholes polifuncionales para la síntesis de poliesterpolioles son también adecuados, tal como se ha mencionado previamente, el 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanodiol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

20 Otros poliesterpolioles idóneos pueden sintetizarse por policondensación. Por este método pueden condensarse alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con un exceso de ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos o sus derivados reactivos para generar los poliesterpolioles. Ya se han mencionado previamente los ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos apropiados y los alcoholes adecuados.

25 Como componente poliol para la síntesis de los diluyentes reactivos son también indicados los poliacetales. Se entiende por poliacetales los compuestos que pueden obtenerse por reacción de glicoles, ejemplo dietilenglicol o hexanodiol, con formaldehído. Los poliacetales que pueden utilizarse en el contexto de esta invención pueden obtenerse también por polimerización de acetales cíclicos.

30 Son también idóneos como polioles para la síntesis de diluyentes reactivos los policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse por ejemplo por reacción de dioles, por ejemplo el propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o las mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diario, por ejemplo carbonato de difenilo o dicloruro de carbonilo.

35 Como componente poliol para generar diluyentes reactivos son también apropiados los poliacrilatos que llevan grupos OH. Estos poliacrilatos pueden sintetizarse por ejemplo por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, que llevan un grupo OH. Tales monómeros pueden generarse por ejemplo por esterificación de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y alcoholes bifuncionales, dichos alcoholes deberán estar presentes en un ligero exceso. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados son por ejemplo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico o ácido maleico. Los ésteres en cuestión, que llevan grupos OH, son por ejemplo el acrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo o las mezclas de dos o más de ellos.

40 Además del o en lugar del diluyente reactivo para reducir la viscosidad de la formulación de adhesivo o material de estanqueidad pueden utilizarse disolventes y/o plastificantes.

45 Como disolventes son apropiados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, los hidrocarburos halogenados, los alcoholes, las cetonas, los éteres, los ésteres, los esteralcoholes, los cetoalcoholes, los cetoéteres, los cetoésteres y los eterésteres. De todos modos se emplean con preferencia los alcoholes, porque en este caso aumenta la estabilidad al almacenaje. Son preferidos los alcoholes C₁-C₁₀, en especial el metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol.

50 El adhesivo o material de estanqueidad puede contener además plastificantes hidrófilos. Estos sirven para mejorar la absorción de humedad y, por tanto, para mejorar la reactividad a bajas temperaturas. Como plastificantes son apropiados por ejemplo los ésteres del ácido adipico, 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 sebáico, los ésteres de ácidos sulfónicos, los ésteres del ácido tiobutírico, los ésteres del ácido trimelítico, los ésteres del ácido cítrico y los ésteres basados en la nitrocelulosa o en 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-
55 etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Son apropiados por ejemplo entre los ésteres del ácido ftálico el ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo o ftalato de butilbencilo, entre los adipatos el adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, el succinato de diisodecilo, el sebacato de dibutilo o el oleato de butilo.

5 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).

10 En otra forma preferida de ejecución de la presente invención se emplean como plastificantes son también apropiados los polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo los di(alquilo 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.

15 Son especialmente preferidos los polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo los polietilen- o polipropilenglicoldialquiléteres, cuyos restos alquilo tienen de uno a cuatro átomos de C y en especial los dimetil- y dietiléteres del dietilenglicol y del dipropilenglicol. En especial con el dimetildietilenglicol se consigue una reticulación aceptable incluso en condiciones de aplicación desfavorables (poca humedad del aire, temperatura baja). Más detalles sobre los plastificantes se encontrarán en la bibliografía técnica específica de la química industrial.

20 También en el contexto de la presente invención son idóneos como plastificantes los diuretanos, que pueden sintetizarse por ejemplo por reacción de dioles provistos de grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, eligiendo la estequiometría de tal manera que fundamentalmente todos los grupos OH hayan reaccionado. Eventualmente se puede eliminar el exceso de isocianato por ejemplo por destilación de la mezcla reaccionante. Otro método de síntesis de los diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, en este caso a ser posible se debe conseguir que reaccionen todos los grupos NCO.

25 El adhesivo o material de estanqueidad puede contener además hasta aprox. un 20 % en peso de los adherentes habituales. Como adherentes son apropiados por ejemplo los aminosilanos, por ejemplo los silanos de la fórmula (IV), las resinas, los oligómeros terpénicos, las resinas de cumarona-indeno, las resinas alifáticas petroquímicas y las resinas fenólicas modificadas. En el contexto de la presente invención son apropiadas por ejemplo las resinas de hidrocarburos resultantes de la polimerización de terpenos, principalmente del β-pineno, dipenteno o el limoneno. La polimerización de estos monómeros se realiza normalmente por cationes con iniciación mediante catalizadores de Friedel-Crafts. Pertenecen también a las resinas terpénicas por ejemplo los copolímeros de terpenos y de otros monómeros, por ejemplo estireno, α-metilestireno, isopreno y similares. Las resinas mencionadas se emplean por ejemplo como adherentes para los adhesivos (de presión) y materiales de recubrimiento. Son también idóneas las resinas de terpeno-fenol, que pueden generarse por adición catalizada con ácidos de fenoles con terpeno o colofonia. Las resinas terpeno-fenólicas son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos y aceites y pueden mezclarse con otras resinas, ceras y cauchos. En el contexto de la presente invención son también apropiadas como aditivos en el sentido descrito previamente las resinas de colofonia y sus derivados, por ejemplo sus ésteres o alcoholes.

El adhesivo o material de estanqueidad puede contener además hasta un 7 % en peso, en especial hasta un 5 % en peso de antioxidantes.

45 El adhesivo o material de estanqueidad puede contener hasta un 2 % en peso, con preferencia hasta un 1 % en peso de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son especialmente indicados los llamados estabilizadores a la luz de tipo amina impedida estéricamente "HALS". En el contexto de la presente invención es preferido utilizar un estabilizador UV, que lleve un grupo sililo y que se inserte en el producto final durante la reticulación. Son especialmente apropiados para ello los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Pueden añadirse también los benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles impedidos estéricamente, fósforo y/o azufre.

55 A menudo es conveniente estabilizar el adhesivo o material de estanqueidad de la invención con desecantes, para protegerlo contra la penetración de la humedad y seguir aumentando la estabilidad al almacenaje (shelf-life). Esta mejora de la estabilidad al almacenaje puede conseguirse por ejemplo empleando desecantes. Como desecantes son apropiados todos los compuestos que reaccionan con el agua formando un grupo inerte frente a los demás grupos reactivos existentes en la formulación y, de este modo, sufren el menor cambio posible en su peso molecular. Por otro lado, la reactividad de los desecantes frente a la humedad que haya penetrado en la formulación deberá ser más elevada que la reactividad de los grupos terminales del polímero que lleva grupos sililo de la invención, que también está presente en la composición.

Como desecantes son apropiados por ejemplo los isocianatos.

65 Pero en una forma preferida de ejecución se emplean los silanos como desecantes. Por ejemplo los vinilsilanos, como el 3-vinilpropiltrietoxisilano, los oximasilanos, como el metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano o el

O,O',O'',O'''-butan-2-onatetraoximosilano (CAS nº 022984-54-9 y 034206-40-1) o los benzamidosislanos, como el bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (CAS nº 16230-35-6) o los carbamatosilanos como el carbamatometiltrimetoxosilano. Pero también es posible utilizar el metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o - etiletoxosilano. Aquí son especialmente preferidos el viniltrimetoxosilano y el tetraetoxosilano por motivos de eficacia y costes.

5 Como desecantes son también apropiados los diluyentes reactivos mencionados previamente, en el supuesto de que tengan un peso molecular (M_n) inferior a 5000 g/mol y dispongan de grupos terminales, cuya reactividad con la humedad que haya penetrado sea por lo menos igual, con preferencia mayor que la reactividad de los grupos reactivos del polímero que lleva grupos sililo de la invención.

10 Finalmente, como desecantes pueden utilizarse también los ortoformiatos o los ortoacetatos de alquilo, p.ej. el ortoformiato de metilo o de etilo o el ortoacetato de metilo o de etilo.

15 Los adhesivos o materiales de estanqueidad de la invención contienen normalmente del 0 al 6 % en peso de desecantes.

La fabricación del adhesivo o material de estanqueidad de la invención se realiza por métodos ya conocidos, a saber por mezclado íntimo de los ingredientes en máquinas dispensadoras adecuadas, p.ej. en una mezcladora rápida.

20 La invención se refiere también al uso de los compuestos de la fórmula (I) como aditivos de los adhesivos o materiales de estanqueidad reticulables con silanos. El aditivo se emplea con preferencia para aumentar la elasticidad.

25 La invención se refiere también a la utilización del adhesivo o material de estanqueidad de la invención para pegar plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales de madera, papel, materiales de papel, goma y materiales textiles, para el pegado de pavimentos, impermeabilizar partes de edificios, ventanas, revestimientos de paredes y de pavimentos, así como juntas en general. En tales casos, los materiales se pegan en cada caso consigo mismos o con cualquier otro tipo de material. A continuación se ilustra la invención con mayor detalle mediante ejemplos de ejecución.

30 Ejemplo 1

Obtención de un compuesto de la invención por reacción de:

35 160,4 g de ésteres metílicos de ácidos grasos C12/14 (Cognis, Edenor ME C12-C14)
239,6 g de 3-aminopropiltriethoxosilano (Wacker, Geniosil GF 93)
6,2 g de solución (etanólica) de metanolato sódico (al 21 % en peso)

40 En atmósfera de nitrógeno se agita la mezcla a 80-90°C con separación de metanol durante 4 h. No se realiza ninguna purificación del producto final.

Ejemplo 2

Obtención de un polímero de poli(propilenglicol) con grupos funcionales alcoxisililo en posición terminal:

45 En un matraz de vidrio de tres bocas y 3000 ml de capacidad se secan con vacío a 100°C durante una hora 1377,5 g de polipropilenglicol 18000 (PM = 12000 g/mol, índice de OH = 9,6). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,4 g de dilaurato de dibutilestano y 6 g de isocianatopropiltrimetoxosilano. En atmósfera de nitrógeno se agita la mezcla reaccionante a 80°C durante 1 h. Se enfría a 35°C, se añaden al producto 29,8 g de viniltrimetoxosilano y se envasan en un recipiente que se cierra para proteger el producto de la humedad.

50 Ejemplos 3-7

55 Se preparan mezclas que tienen las composiciones que se indican a continuación y se determinan las propiedades mecánicas de las películas reticuladas con arreglo a la norma DIN 53504 así como la resistencia a la tracción-cizallamiento de las uniones pegadas.

		ej. 3	ej. 4	ej. 5	ej. 6	ej. 7
prepolímero (producto del ejemplo 2)	(g)	26,40	23,40		20,40	
producto del ejemplo 1	(g)		3,00		6,00	
ésteres metílicos de ácidos grasos C12/14 (Cognis, Edenor ME C12-14)	(g)			1,20		2,40
aminopropiltriethoxosilano (Wacker, Geniosil GF 93)	(g)			1,80		3,60

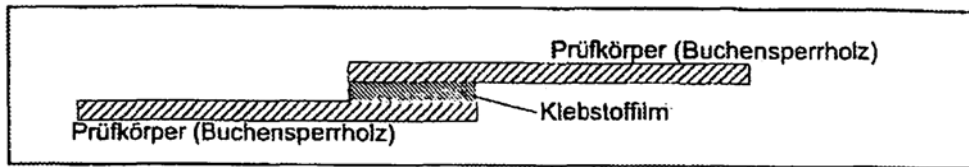
viniltrimetoxisilano (Wacker, Geniosil XL 10)	(g)	0,50	0,50		0,50	
aminopropiltrimetoxisilano (Wacker Geniosil GF 96)	(g)	0,26	0,26		0,26	
dilaurato de dibutilestaño	(g)	0,015	0,015		0,015	
ensayo de tracción-cizallamiento, unión pegada de madera contrachapeada de haya/madera contrachapeada de haya (100 mm/min)	[N/mm ²]	2,8	3,7	3,1	4,5	3,9
fuerza de rotura	[N/mm ²]	0,7	1,00	0,8	1,8	1,5
alargamiento a la rotura	[%]	60	76	55	100	75
módulo en un alargamiento del 50%	[N/mm ²]	0,7	0,8	0,7	1,1	1,3

Ensayo de la resistencia a la tracción y cizallamiento

1.) Unión pegada

5

- > se aplica el adhesivo con una espátula de ranuras finas (que genera cordones de 1x1 mm separados 1 mm)
- > se fijan las probetas una contra otra con 2 pinzas de ropa
- > se reticula la unión pegada en clima normal (23°C, 50% de humedad rel.) durante 7 días



10

((SUSTITUIR: Prüfkörper por probeta; Buchensperrholz por madera contrachapeada de haya; Klebstoffilm por película de adhesivo))

15 2.) Ensayo de tracción

- > ZWICK Z 010 (transductor de fuerza de 10 kN)
- > se estira a razón de 10 mm por minuto hasta romper la unión pegada
- > la resistencia a la tracción-cizallamiento es la fuerza máxima que se aplica para romper la unión pegada

20

En el ejemplo 3 se presentan como referencia las propiedades mecánicas de un ligante sin el aditivo de la invención.

En los ejemplos de 4 a 6 se presentan adhesivos o materiales de estanqueidad de la invención, que contienen una concentración creciente del aditivo de la invención. Se observa un aumento de la resistencia a la tracción-cizallamiento y al mismo tiempo un aumento del alargamiento a la rotura en función de la cantidad de aditivo.

25

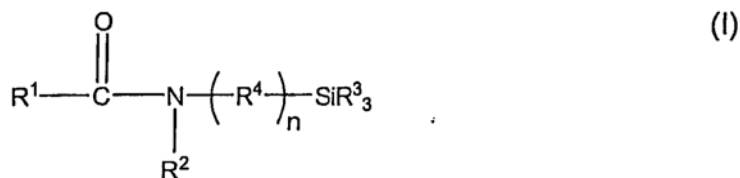
En el ejemplo 5 se presenta una composición equivalente a la del ejemplo 4, pero el éster (de la fórmula III) y el silano (de la fórmula IV) no reaccionan entre sí para generar el aditivo (de la fórmula I). Se observa que la simple mezcla física de los componentes, en los que se basa el aditivo, produce efectos netamente inferiores.

30

Lo mismo se diga de la relación entre el material del ejemplo 7 y el del ejemplo 6.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo o material de estanqueidad reticulable por silanos, que contiene un polímero formado por un armazón orgánico con átomos de carbono en la cadena principal, que lleva por lo menos dos grupos alcoxi- y/o aciloxisililo, caracterizado porque como aditivo o componente adicional contiene compuestos de la fórmula (I):

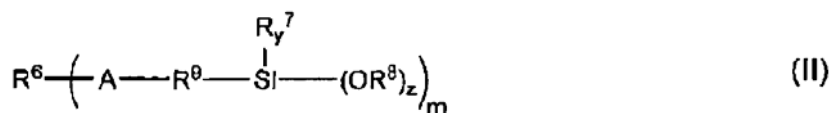


en la que:

10 R^1 es un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir,
 R^2 es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1 a 10 átomos de C, lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de C,
 R^3 es un resto alcoxi de 1 a 8 átomos de C o un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C,
 R^4 un resto alquilenos lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de C, en el que los átomos de C pueden estar sustituidos por átomos de nitrógeno o de oxígeno;
 15 n es un número de 1 a 8, con preferencia n es un número de 3 a 8,
 los restos R^3 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y por lo menos dos de los restos serán alcoxi, caracterizado porque el armazón orgánico se elige entre el grupo formado por las poliamidas, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polietilenos, polibutilenos, poliestirenos, polipropilenos, poli(acrilato)s, poli(met)acrilatos, homo- y copolímeros de poli(óxido de metileno), poliuretanos, butiratos de vinilo, polímeros vinílicos, rayón, copolímeros de etileno, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, cauchos orgánicos.

2. Adhesivo o material de estanqueidad según la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 es un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, que puede contener grupos OH o epoxi, y/o R^2 es hidrógeno o un resto butilo, ciclohexilo o fenilo, y/o R^3 es un resto metoxi, etoxi o alquilo de 1 a 24 átomos de C.

3. Adhesivo o material de estanqueidad según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque equivale al polímero de la fórmula general:



en la que:

30 R^6 es un armazón orgánico,
 A es un grupo de enlace bivalente y significa en especial un grupo o enlace amida, carbamato, urea o carbamoilo, un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno o un grupo metileno,
 35 R^7 es un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto alquilo de 1 a 4 átomos de C,
 R^8 es un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C o un resto acilo de 1 a 8 átomos de C, en especial un resto alquilo de 1 a 4 átomos de C o un resto acilo de 1 a 4 átomos de C,
 R^9 es un resto alquilenos de 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir,
 40 y es un número de 0 a 2,
 z es el número 3 - "y" y
 m es un número de 1 a 10000,
 los restos sililo $-\text{A}-\text{R}^9-\text{Si}(\text{R}^7)_y(\text{OR}^8)_z$ pueden ser iguales o diferentes y en el caso de varios restos R^7 o R^8 , estos pueden ser en cada caso iguales o diferentes.

4. Adhesivo o material de estanqueidad según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el armazón orgánico es un poliéter o un poliuretano.

5. Adhesivo o material de estanqueidad según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el armazón orgánico es un polipropilenglicol.

6. Adhesivo o material de estanqueidad según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque R^1 un resto alquilo de 10 a 16 átomos de C, en especial de 12 a 14 átomos de C, que puede contener grupos OH o epoxi.

7. Adhesivo o material de estanqueidad según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque los compuestos de la fórmula (I) se obtienen a partir de un éster de la fórmula (III)



en la que:

- 5 R^1 un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir, y
 R^5 es un resto metilo o etilo,
 y un silano de la fórmula (IV)



10 en la que:

- R^2 es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1 a 10 átomos de C, lineal o ramificado,
 R^3 es un resto alcoxi de 1 a 8 átomos de C o un resto alquilo de 1 a 24 átomos de C,
 R^4 es un resto alquileo de 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, cuyos átomos de C pueden estar sustituidos por
 15 átomos de nitrógeno o átomos de oxígeno,
 n es un número de 1 a 8, n es con preferencia un número de 3 a 8,
 dichos restos R^3 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y por lo menos dos de los restos son restos alcoxi.

20 8. Adhesivo o material de estanqueidad según la reivindicación 7, caracterizado porque la proporción molar entre los compuestos de la fórmula (III) y los compuestos de la fórmula (IV) se sitúa entre 1:10 y 2:1, en especial entre 7:10 y 7:5.

25 9. Adhesivo o material de estanqueidad según una de las reivindicaciones de 1 a 8, que contiene un polímero según una de las reivindicaciones de 1 a 8, un vinilsilano, un aminosilano, un aditivo de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones de 1 a 8 y un catalizador.

10. Adhesivo o material de estanqueidad según la reivindicación 9, caracterizado porque la porción de los compuestos de la fórmula (I) se sitúa entre el 0,1 y el 50 % del peso total del ligante, en especial entre el 5 y el 30 % en peso.

30 11. Adhesivo o material de estanqueidad según la reivindicación 9, caracterizado porque la porción de los compuestos de la fórmula (I) se sitúa entre el 9 y el 11 % del peso total del ligante.

12. Uso del compuesto de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones de 1 a 11 como aditivo de adhesivos o materiales de estanqueidad que reticulan con silanos.

35 13. Uso del compuesto de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones de 1 a 11 como aditivo de adhesivos o materiales de estanqueidad que reticulan con silanos para aumentar su elasticidad.

40 14. Uso de un adhesivo o material de estanqueidad que reticula con silanos según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para el pegado de plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales de madera, papel, materiales de papel, goma, materiales textiles, pavimentos.

15. Uso de un adhesivo o material de estanqueidad que reticula con silanos según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para el sellado de partes de edificios, ventanas, revestimientos de paredes y pavimentos así como para juntas.

45