

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 433**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010 E 10785444 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2510030**

54 Título: **Prepolímeros de poliuretano**

30 Prioridad:

09.12.2009 DE 102009057598

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

03.12.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**PEIFFER, EVELYN y
MATNER, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 432 433 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

Prepolímeros de poliuretano

La presente invención se refiere a prepolímeros de poliuretano, a un procedimiento para su preparación y a su uso como aglutinantes para adhesivos, recubrimientos o espumas.

5 Los poliuretanos alcoxisilanofuncionales que se reticular mediante una policondensación de silanos son conocidos desde hace largo tiempo. Un artículo de recopilación relativo a esta temática se encuentra p.ej. en "Adhesives Age" 4/1995, página 30 y sigs. (autores: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann). Tales poliuretanos de un componente terminados en alcoxisilano que endurecen con humedad se utilizan de modo creciente como masas de recubrimiento, sellado y adhesivas flexibles en el sector de la construcción y la industria automovilística.

10 Tales poliuretanos alcoxisilanofuncionales pueden prepararse conforme al documento US-A 3,627,722 o el DE-A 1 745 526 haciendo reaccionar p.ej. polioléteres con un exceso de poliisocianato para obtener un prepolímero que contiene NCO, que entonces se hace reaccionar de nuevo con un alcoxilano aminofuncional.

15 Las publicaciones EP-A 0 397 036, DE-A 19 908 562 (corresp. a la EP-A 1 093 482) y US-A 2002/0100550 describen otras vías distintas para la preparación de polímeros terminados en alcoxisilano. Según estas publicaciones se utilizan respectivamente poliéteres de alto peso molecular con un peso molecular medio de 4.000 g/mol o mayor,

20 La solicitud EP-A 0 070 475 describe la preparación y el uso de polímeros terminados en alcoxisilano partiendo de prepolímeros con hidrógeno ácido mediante terminación con alcoxisilanos NCO-funcionales. Para la síntesis del prepolímero se utilizan polioles con un peso molecular de 500 - 6.000 g/mol. Los polímeros ahí descritos se utilizan como aglutinantes en formulaciones de sellantes, o sea sistemas flexibles.

Un procedimiento análogo se describe se describe en la solicitud DE-A 10 2007 058 344.

25 Todos estos sistemas terminados en alcoxisilano forman después del endurecimiento polímeros flexibles con una resistencia relativamente pequeña y un alargamiento de rotura elevado. El documento DE-A 1 745 526 describe para polímeros basados en polioxipropilenglicol resistencias a la tracción en el intervalo de 3,36 kg/cm² a 28,7 kg/cm². Solo con policaprolactonas cristalizantes se consiguen resistencias elevadas que son suficientes para adhesiones estructurales.

Sin embargo estos sistemas son muy viscosos o sólidos a temperatura ambiente y por consiguiente solo se pueden trabajar en caliente.

30 Correspondientemente el campo de aplicación de las solicitudes anteriormente mencionadas se limita por una parte a sellantes y adhesivos flexibles, por otra parte a sistemas muy viscosos o sólidos que solo se pueden trabajar en caliente. La presente invención se basa por consiguiente en el objetivo de proporcionar poliuretanos terminados en alcoxisilano líquidos a temperatura ambiente que endurecidos alcancen una elevada resistencia de cohesión, de modo que puedan formularse con ellos adhesivos que hagan posible adhesiones estructurales.

35 Se ha encontrado ahora que pueden prepararse tales poliuretanos terminados en alcoxisilano preparando en primer lugar un prepolímero que contiene hidrógeno reactivo con isocianato a partir de un poliisocianato y una mezcla de compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos. A este respecto en la mezcla de compuestos con grupos reactivos frente a isocianato están presentes compuestos reactivos con isocianato multifuncionales de bajo peso molecular con un peso molecular ≤ 500 g/mol en un 1 a 40% en peso. El prepolímero que presenta hidrógeno reactivo con isocianato obtenido se modifica finalmente con un alcoxisilano isocianatofuncional.

40 Son por consiguiente objeto de la invención polímeros modificados con grupos alcoxisilano que pueden obtenerse por reacción de

a) un prepolímero que contiene hidrógeno reactivo con isocianato que contiene unidades estructurales de la fórmula general (I),



en la que

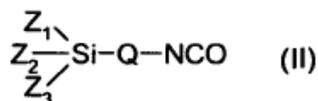
PIC representa un resto de un poliisocianato (B) reducido en los grupos isocianato,

Y¹ representa nitrógeno, oxígeno o azufre,
 R¹ representa o un par de electrones libres o hidrógeno o representa un resto orgánico discrecional,
 A un resto reducido en los grupos reactivos con isocianato de un polímero reactivo con isocianato y
 5 compuestos reactivos con isocianato multifuncionales de bajo peso molecular, que está constituido por
 compuestos reactivos con isocianato multifuncionales de bajo peso molecular (A1) y poliéteres (A2) en
 secuencia discrecional, o sea en forma de bloques, alternante o estadística, enlazados entre sí por el
 elemento estructural de la fórmula



10 en la que Y¹ e Y² representan independientemente entre sí nitrógeno, oxígeno o azufre, que procede de
 los poliisocianatos B, pudiéndose tratar los grupos terminales de estas subestructuras, total o parcialmente,
 también de los correspondientes tiocompuestos o derivados amina, tratándose
 de 1 a 40% en peso de subestructuras A1 de un peso molecular medio (Mn) menor de 500 g/mol y
 de 60 a 99% en peso de subestructuras A2 de un peso molecular medio (Mn) de más de 500 g/mol,
 15 y presentando A en total una funcionalidad media de 2-6,
 con

b) un compuesto de alcoxilano isocianatofuncional (componente C) de la fórmula general (II):



20 en la que

Z¹, Z² y Z³ son restos alcoxi C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈ iguales o distintos, que también pueden estar puenteados,
 debiendo estar presentes en cada átomo de Si al menos un resto alcoxi C₁-C₈,

Q es un resto orgánico difuncional lineal o ramificado, preferentemente un radical alqueno con 1 a
 8 átomos de carbono.

25 A este respecto la reacción de b) con a) puede realizarse en una relación de 0,8 : 1,5 a 1,5 : 1,0 (NCO : Y-H).

Los compuestos conforme a la invención son sustancias no cristalizantes, líquidas a temperatura ambiente con
 un peso molecular numérico medio de menos de 5.000 g/mol, preferiblemente menor de 4.000 g/mol y una
 viscosidad menor de 700 Pas a 23°C, preferentemente menor de 500 Pas a 23°C.

30 La mezcla de compuestos reactivos con isocianato (componente A) consta de 1 - 40% de un compuesto reactivo
 con isocianato multifuncional de bajo peso molecular (A1) con 2 - 6 grupos reactivos con isocianato y un peso
 molecular numérico medio de menos de 500 g/mol y de 60 - 99% de un compuesto reactivo con isocianato (A2)
 con 2 - 6 grupos reactivos con isocianato y un peso molecular numérico medio de más de 500 g/mol, pudiendo
 estar constituido tanto A1 como también A2 respectivamente por combinaciones de compuestos con grupos
 reactivos con isocianato, en tanto estos compuestos estén dentro de los límites anteriormente descritos en lo
 35 relativo al peso molecular.

Como componente A pueden utilizarse todos los compuestos con grupos reactivos con isocianato conocidos por el
 técnico en la materia que presenten una funcionalidad media de al menos 2. Estos pueden ser para A1 por ejemplo
 compuestos reactivos con isocianato multifuncionales de bajo peso molecular como polioles o poliaminas
 alifáticas, polioles o poliaminas aromáticos y para A2 por ejemplo compuestos reactivos con isocianato de mayor
 40 peso molecular como poliéteres así como poliolefinos. Preferentemente tales compuestos reactivos con
 isocianato presentan una funcionalidad media de 2 a 6, preferentemente de 2 a 3,5 y con especial preferencia de 2
 a 3.

Preferentemente en el componente A1 se utilizan alcoholes polihidroxílicos, preferentemente dihidroxílicos o
 trihidroxílicos, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-/1,4-
 45 butanodiol, 1,3/1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano,
 bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decano o 1,4-bis(hidroximetil)benceno, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-
 trimetilpentano-1,3-diol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol,
 polibutilenglicoles, 1,4-fenol-dimetanol, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-
 hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritrita, quinita, manita, sorbita, metilglucósido y 4,3,6-dianhidrohexita.

Pueden ser di-o triaminas adecuadas aminas alifáticas, p.ej. etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, neopentanodiamina, 1,5-diamino-2-metilpentano (Dytek[®] A, DuPont), 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 4-aminometil-1,8-octanodiamina (triaminononano), dietilentriamina, trielentetramina, aminas cicloalifáticas como p.ej. 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), TCD-diamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulendiamina (H₆TDA), isopropil-2,4-diaminociclohexano y/o isopropil-2,6-diaminociclohexano, triciclohexanobis(metilamina), 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodiclohexilmetano (PACM 20), 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diclohexilmetano (Laromin[®] C 260, BASF AG, DE), los isómeros, diaminodiclohexilmetanos que presentan un grupo metilo sustituyente en el núcleo (como p.ej. C-monometil-diaminodiclohexilmetanos), 3(4)-aminometil-1-metil-ciclohexilamina (AMCA) así como di- o triaminas aralifáticas, como p.ej. 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminaobenceno, 2,4-y/o 2,6-diaminaotolueno (TDA), 1,3-bis-(aminaometil)-benceno, 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina, m-xililendiamina, 4,6-dimetil-1,3-bencenodimetanoamina, 4,4'- y/o 2,4'- y/o 2,2'-metilbisbencenoamina (MDA), o aminas que contienen heteroátomos, dímeros de diaminas de ácidos grasos, bis-(3-aminopropil)-metilamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina o 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina.

Como componente A2 se utilizan poliéteres. Estos son accesibles de modo conocido por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas bajo catálisis básica o utilizando compuestos de cianuro bimetálico (compuestos DMC). Son moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de poliéteres moléculas con al menos dos enlaces elemento-hidrógeno reactivos frente a epóxidos o mezclas discretionales de tales moléculas.

Son poliéteres especialmente adecuados aquellos del tipo anteriormente indicado con un contenido de grupos terminales insaturados menor de o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de poliéter (meq/g), preferentemente menor de o igual a 0,015 meq/g, con especial preferencia menor de o igual a 0,01 meq/g (método de determinación ASTM D2849-69).

Esto está descrito p.ej. en el documento US-A 5 158 922 (p.ej. ejemplo 30) y documento EP-A 0 654 302 (pág. 5, línea 26 a pág. 6, línea 32).

Son moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de poliésteres por ejemplo polioles sencillos de bajo peso molecular, agua, etilenglicol, propanodiol-1,2, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, propilenglicol-1,3- y butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, sorbita, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H como p.ej. trietanolamina, amoniaco, metilamina o etilendiamina o mezclas discretionales de tales moléculas iniciadoras. Para la alcoxilación son óxidos de alquileo adecuados en especial óxido de etileno y/o óxido de propileno, que pueden utilizarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la alcoxilación.

También pueden utilizarse mezclas de poliéteres que contienen al menos un poliéter con al menos un grupo amino terciario. Tales poliéteres que presentan grupos amino terciarios pueden prepararse por alcoxilación de moléculas iniciadoras o mezclas de moléculas iniciadoras que contengan al menos una molécula iniciadora con al menos 2 enlaces elemento-hidrógeno reactivos frente a epóxidos, de los que al menos uno sea un enlace NH, o compuestos poliéter de bajo peso molecular que porten grupos amino terciarios. Son ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas amoniaco, metilamina, etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, etilentriamina, trietanolamina, N-metil-dietanolamina, etilendiamina, N,N'-dimetil-etilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, 2,4-tolulendiamina, 2,6-tolulendiamina, anilina, difenilmetano-2,2'-diamina, difenilmetano-2,4'-diamina, difenilmetano-4,4'-diamina 1-amino-metil-3-amino-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina) didiclohexilmetano-4,4'-diamina, xililendiamina y polioxialquilenaminas.

También pueden utilizarse poliéteres con cargas orgánicas dispersadas en ellos, como por ejemplo productos de adición de tolulendiisocianato con hidrato de hidrazina o copolímeros de estireno y acrilonitrilo.

También pueden utilizarse los politetrametileneéteres con pesos moleculares de 400 g/mol a 4.000 g/mol que pueden obtenerse por polimerización de tetrahidrofurano, pero también polibutadienos que contienen grupos hidroxilo.

Parcialmente en el componente A pueden utilizarse además de los compuestos polihidroxílicos también polieteraminas. Respecto a los pesos moleculares preferidos y composición de la mezcla son válidos los mismos límites ya enumerados para los poliéteres.

Los compuestos reactivos con isocianato mencionados anteriormente pueden hacerse reaccionar con todos los poliisocianatos aromáticos así como alifáticos antes de la propia prepolimerización que da compuestos hidroxílicos

modificados con uretano.

Como componente B se consideran diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos así como mezclas de los mismos. Son diisocianatos adecuados compuestos de la fórmula PIC(NCO)₂ con un peso molecular medio inferior a 400 g/mol, en la que PIC significa un resto de hidrocarburo C₆-C₁₅ aromático, un resto de hidrocarburo C₄-C₁₂ alifático o un resto de hidrocarburo C₆-C₁₅ cicloalifático, por ejemplo diisocianatos de la serie de butanodiisocianato, pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (trisisocianatononano, TIN), 4,4'-metilbis(ciclohexilisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4- y/o 2,6-metilciclohexildiisocianato (H₆TDI) así como ω,ω'-diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI), xililendiisocianato (XDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, tetrametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (THDI), dodecanometilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-dieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilpropano, -(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisooctilcianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y α,α,α',α'-tetrametil-m- o -p-xililendiisocianato (TMXD1), 2,4-/2,6-toluenodiisocianato (TDI), metilendifenilendiisocianato (MDI), naftildiisocianato (NDI). Preferentemente se utilizan aquí IPDI, HDI o TDI o derivados de MDI.

Los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos anteriormente mencionados pueden también estar total o parcialmente en forma de sus derivados, como por ejemplo uretanos, biurets, alofanatos, uretdionas, isocianuratos y trimerizados y formas mixtas de estas derivatizaciones.

Básicamente pueden utilizarse también mezclas de varios poliisocianatos, es preferido sin embargo el uso de solo un poliisocianato.

Son compuestos alcoxisilano isocianatofuncionales de la fórmula general (II) (componente C) adecuados básicamente todos los monoisocianatos que contienen grupos alcoxisilano con un peso molecular de 140 g/mol a 500 g/mol. Son ejemplos de tales compuestos isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometiltriethoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)-metildietoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropilmetil-dimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano y 3-isocianatopropilmetildietoxisilano. Es aquí preferido el uso de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

También es posible conforme a la invención utilizar silanos isocianatofuncionales que se hayan preparado por reacción de un diisocianato con un amino- o tiosilano, como los que se describen en el documento US.A 4,146,585 o el documento EP-A 1 136 495.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de polímeros modificados con grupos alcoxisilano según la descripción anterior en el que una mezcla de compuestos reactivos con isocianato (componente A) en primer lugar se hace reaccionar con un poliisocianato (componente B) para obtener un prepolímero con hidrógeno reactivo con isocianato, que a continuación se remata por reacción con un alcoxisilano isocianatofuncional (componente C).

Para la síntesis de un prepolímero con hidrógeno reactivo con isocianato se utiliza un exceso de componente A, a saber, preferentemente una relación NCO : Y¹-H de 1,0 : 1,3 a 1,0 : 3,0, con especial preferencia de 1,0 : 1,5 a 1,0 : 2,0.

Esta uretanización puede acelerarse por catálisis. Para la aceleración de la reacción NCO-OH se consideran catalizadores de uretanización conocidos de por sí para el técnico en la materia, como compuestos de organoestaño o catalizadores amínicos. Como compuestos de organoestaño son de mencionar a modo de ejemplo: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, bis-acetoacetato de dibutilestaño y carboxilatos de estaño como por ejemplo octoato de estaño. Los catalizadores de estaño indicados pueden utilizarse dado el caso en combinación con catalizadores amínicos como aminosilanos o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

Con especial preferencia como catalizador de uretanización se utiliza dilaurato de dibutilestaño.

En el procedimiento conforme a la invención este componente catalizador se utiliza, en caso de que se co-utilice, en cantidades de 0,001% en peso a 5,0% en peso, preferentemente de 0,001% en peso a 0,1% en peso y con especial preferencia de 0,005% en peso a 0,05% en peso, referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

La uretanización de los componentes A y B se lleva a cabo a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 40 °C a 140 °C y con especial preferencia de 60 °C a 120 °C.

La reacción se continua hasta que se consigue una reacción completa de los grupos reactivos con isocianato. El transcurso de la reacción se sigue convenientemente comprobando el contenido de NCO y está finalizada cuando se alcanza el correspondiente contenido de NCO teórico y permanece constante. Esto puede realizarse mediante aparatos de medición adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o mediante análisis de muestras tomadas. Procedimientos adecuados son conocidos por el técnico en la materia.. Se trata por ejemplo de mediciones de viscosidad, mediciones del contenido de NCO, del índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojos (IR) y espectroscopia de infrarrojo próximo (NIR). Preferentemente el contenido de NCO de la mezcla se determina por valoración.

Es de poca importancia que el procedimiento conforme a la invención se lleve a cabo de modo continuo, p.ej. en un mezclador estático, extrusora o amasadora, o discontinuo, p.ej. en un reactor agitado.

Preferentemente el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en un reactor agitado.

La posterior reacción de los prepolímeros con hidrógeno reactivo con isocianato con alcoxisilanos isocianatofuncionales (componente C) se realiza como se describe en el documento EP-B 1 924 621 en un intervalo de temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 40 °C a 120 °C y con especial preferencia de 60 °C a 100 °C, seleccionándose las relaciones cuantitativas por regla general utilizando un exceso de grupos NCO, que al final pueden ser capturados con compuestos reactivos frente a isocianatos o mediante alofanatización.

Son otro objeto de la invención adhesivos, recubrimientos o espumas basados en los prepolímeros de poliuretano conforme a la invención. Estos adhesivos, recubrimientos o espumas se reticular bajo la acción de humedad por medio de una policondensación de silanoles. Se prefiere la utilización de los prepolímeros conforme a la invención en adhesivos, preferentemente en adhesivos que presentan una resistencia a la tracción y el cizallamiento según la norma DIN EN 14293 de al menos 5 N/mm².

Para la preparación de tales adhesivos, recubrimientos y espumas los prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales alcoxisilano conforme a la invención pueden formularse por procedimientos conocidos junto con plastificantes, cargas, pigmentos, secantes, aditivos, fotoprotectores, antioxidantes, agentes de tixotropía, catalizadores, ligantes y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos habituales.

Las preparaciones de adhesivo y recubrimiento conforme a la invención típicas contienen por ejemplo de 10% en peso a 100% en peso de un polímero modificado con grupos alcoxisilano conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4 o de una mezcla de dos o más de tales polímeros modificados con grupos alcoxisilano, hasta 30% en peso de un plastificante o de una mezcla de dos o más plastificantes, hasta 30% en peso de un disolvente o de una mezcla de dos o más disolventes, hasta 5% en peso de un estabilizador de la humedad o de una mezcla de dos o más estabilizadores de la humedad, hasta 5% en peso de un estabilizador frente a UV o de una mezcla de dos o más estabilizadores frente a UV, hasta 5% en peso de un catalizador o de una mezcla de dos o más catalizadores y hasta 80% en peso de una carga o de una mezcla de dos o más cargas.

Como cargas adecuadas son de mencionar a modo de ejemplo negro de humo, ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirogénicos, cretas minerales y cretas de precipitación. Como plastificantes adecuados son de mencionar a modo de ejemplo ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido adípico, ésteres de ácido alquilsulfónico del fenol, ésteres del ácido fosfórico o también polipropilenglicoles de alto peso molecular.

Como agentes de tixotropía son de mencionar a modo de ejemplo ácidos silícicos pirogénicos, poliamidas, productos secuenciales de aceite de ricino hidrogenado o también poli(cloruro de vinilo).

Como catalizadores adecuados para el endurecimiento pueden utilizarse todos los compuestos organometálicos y catalizadores amínicos que favorecen notoriamente la policondensación de silanos. Son compuestos organometálicos especialmente adecuados en especial compuestos de estaño y de titanio. Son compuestos de estaño preferidos por ejemplo: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño y carboxilatos de estaño como por ejemplo octoato de estaño(II) o bis-acetoacetato de dibutilestaño. Los catalizadores de estaño indicados pueden dado el caso utilizarse en combinación con catalizadores amínicos como aminosilanos o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Son compuestos de titanio preferidos por ejemplo titanatos de alquilo, como titanato de diisobutilo-bisacetoacetato de etilo. Para el uso general de catalizadores amínicos son adecuados en especial aquellos que presentan una fuerza básica especialmente elevada, como aminas con estructura de amidina. Son catalizadores amínicos preferidos por consiguiente por ejemplo 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno o 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno.

Como secantes son de mencionar en especial compuestos de alcoxisililo como viniltrimetoxisilano,

metiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano.

Como ligantes se utilizan los silanos funcionales conocidos como por ejemplo aminosilanos del tipo anteriormente indicado pero también N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxi y/o N-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, epoxisilanos y/o mercaptosilanos.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitarla.

Todos los datos porcentuales se refieren, en tanto no se indique otra cosa, a porcentaje en peso.

La determinación de los contenidos de NCO en % se efectuó por valoración por retroceso con ácido clorhídrico de 0,1 mol/l tras reacción con butilamina, fundamento norma DIN EN 11909.

10 Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo según la norma ISO/DIS 3219:1990 a una temperatura constante de 23 °C y una velocidad de corte constante de 250/s con un viscosímetro de rotación de placa-cono del tipo Physica MCR (firma Antón Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE) usando el cono de medición CP 25-1 (25 mm de diámetro, 1° de ángulo de cono).

La temperatura ambiente de 23 °C que reina durante el tiempo de la realización del ensayo se designa como TA.

15 Ejemplo 1 (conforme a la invención)

En un matraz de varias bocas de 5 l con tapa, agitador, termómetro y flujo de nitrógeno se calentó una mezcla de 1.428,3 g de polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g y 198,4 g de tripolipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 585 mg de KOH/g a 120 °C. A continuación se añadieron 141,4 g de hexametilendiisocianato (Desmodur[®] H, Bayer MaterialScience AG) y se prepolimerizó hasta que por valoración ya no se detectó ningún contenido de NCO. A continuación se añadieron a 120 °C 231,9 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y se agitó hasta alcanzar el contenido de NCO teórico de 0,05%. El exceso de NCO se capturó por adición de metanol. El prepolímero de poliuretano que presentaba grupos terminales alcoxisilano obtenido tenía una viscosidad de 98.100 mPas (23 °C) y un peso molecular numérico medio de 3.500 g/mol.

Ejemplo comparativo 1

25 En un matraz de varias bocas de 1 l con tapa, agitador, termómetro y flujo de nitrógeno se calentó una mezcla de 1.758,8 g de polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH/g a 120 °C. A continuación se añadieron 87,0 g de hexametilendiisocianato (Desmodur[®] H, Bayer MaterialScience AG) y se prepolimerizó hasta que por valoración ya no se detectó ningún contenido de NCO. A continuación se añadieron a 120 °C 154,2 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y se agitó hasta alcanzar el contenido de NCO teórico de 0,05%. El exceso de NCO se capturó por adición de metanol. El prepolímero de poliuretano que presentaba grupos terminales alcoxisilano obtenido tenía una viscosidad de 56.500 mPas (23 °C) y un peso molecular numérico medio de 3.100 g/mol.

Determinación del tiempo de formación de piel

35 Mediante una rasqueta (200 µm) se aplica una película sobre una placa de vidrio limpiada con acetato de etilo y se introduce inmediatamente en el registrador de sequedad ("Drying Recorder"). La aguja se carga con 10 g y se mueve durante un tiempo de 24 horas por un recorrido de 35 cm.

El registrador de sequedad se encuentra en una habitación climatizada a 23 °C y 50% de humedad relativa.

Como tiempo de formación de piel se indica el momento de la desaparición del rastro permanente de la aguja sobre la película.

Ejemplos de aplicaciones técnicas

40 Para la evaluación de las propiedades de aplicación técnica de los distintos polímeros se procesaron estos en la siguiente formulación:

	Cantidad de utilización en % en peso
Polímero	46,06

Carga (Socal [®] U ₁ S ₂)	49,75
Secante (Dynasytan [®] VTMO)	2,76
Ligante (Dynasytan [®] 1146)	1,38
Catalizador (Lupragen [®] N700)	0,05

5 Para la preparación de la formulación se añade como aglutinante el polímero con la carga (Socal[®] U1S2; firma Solvay GmbH) y el secante (Dynasytan[®] VTMO; firma Evonik AG, Alemania) y se mezcla en un disolvedor a vacío con raspador de pared a 3.000 rpm. A continuación se añade el ligante (Dynasytan[®] 1146; firma Evonik AG) y se agita más suavemente a 1.000 rpm durante 5 min. Por último se mezcla agitando a 1.000 rpm el catalizador (Lupragen[®] N700; firma BASF SE, Alemania) y finalmente se desairea a vacío la mezcla acabada.

10 Para la medición de las propiedades físicas se preparan tanto membranas de 2 mm de espesor como también muestras para la determinación de la resistencia al cizallamiento por tracción. Para la medición de la resistencia al cizallamiento por tracción se utilizan probetas de roble que se almacenan durante 7 días a 23 °C/50% de humedad relativa del aire, a continuación 20 días a 40 °C y después 1 día a 23 °C/50% de humedad relativa del aire.

La dureza de las películas se mide según la norma DIN 53505 y la resistencia al cizallamiento por tracción según la norma DIN EN 14293.

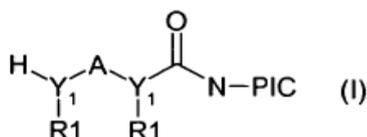
La siguiente Tabla muestra los resultados obtenidos:

	Comp. 1	Ej. 1
Dureza Shore D	26	37
Resistencia al cizallamiento por tracción	3,1	7,3
Tiempo de formación de piel [min]	60	50

REIVINDICACIONES

1. Polímeros modificados con grupos alcoxilano exentos de grupos isocianato líquidos a temperatura ambiente (23 °C) con un peso molecular numérico medio de menos de 5.000 g/mol que pueden obtenerse por reacción de

5 a) un prepolímero que contiene hidrógeno reactivo con isocianato que contiene unidades estructurales de la fórmula general (I),



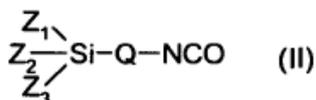
en la que

10 PIC representa un resto de un poliisocianato (B) reducido en los grupos isocianato,
 Y¹ representa nitrógeno, oxígeno o azufre,
 R¹ representa o un par de electrones libres o hidrógeno o representa un resto orgánico discrecional,
 A un resto reducido en los grupos reactivos con isocianato de un polímero reactivo con isocianato y
 15 compuestos reactivos con isocianato multifuncionales de bajo peso molecular, que está constituido por compuestos reactivos con isocianato multifuncionales de bajo peso molecular (A1) y poliéteres (A2) en secuencia discrecional, o sea en forma de bloques, alternante o estadística, enlazados entre sí por el elemento estructural de la fórmula



20 en la que Y¹ e Y² representan independientemente entre sí nitrógeno, oxígeno o azufre, que procede de los poliisocianatos B, pudiéndose tratar los grupos terminales de estas subestructuras, total o parcialmente, también de los correspondientes tiocompuestos o derivados amina, tratándose de 1 a 40% en peso de subestructuras A1 de un peso molecular medio (Mn) menor de 500 g/mol y de 60 a 99% en peso de subestructuras A2 de un peso molecular medio (Mn) de más de 500 g/mol, y presentando A en total una funcionalidad media de 2 a 6,
 25 con

b) un compuesto de alcoxilano isocianatofuncional (componente C) de la fórmula general (II)



30 en la que

Z¹, Z² y Z³ son restos alcoxi C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈ iguales o distintos, que también pueden estar puenteados, debiendo estar presentes en cada átomo de Si al menos un resto alcoxi C₁-C₈,

Q es un resto orgánico difuncional lineal o ramificado, preferentemente un radical alquileo con 1 a 8 átomos de carbono.

35 2. Compuestos conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque en el caso de los poliéteres (A2) se trata de politetrahidrofuranolíoles.

3. Compuestos conforme a la reivindicación 1 con un peso molecular numérico medio de menos de 4.000 g/mol.

4. Compuestos conforme a la reivindicación 1 con una viscosidad menor de 700 Pas a 23 °C, preferentemente menor de 500 Pas a 23 °C.

40 5. Procedimiento para la preparación de polímeros modificados con grupos alcoxilano conforme a las las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en primer lugar se hace reaccionar una mezcla de compuestos reactivos con isocianato A (conforme a la definición de A con grupos reactivos con isocianato presentes) con un poliisocianato (componente B) en defecto para obtener un prepolímero con hidrógeno reactivo con isocianato, que a continuación se remata por reacción con un alcoxilano isocianatofuncional (componente C).

6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque para la síntesis del prepolímero con hidrógeno reactivo con isocianato se utiliza un defecto de poliisocianato en una relación de NCO a Y¹-H de 1,0 a 1,3 a 1,0 a 3,0.
- 5 7. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque para la síntesis del prepolímero con hidrógeno reactivo con isocianato se utiliza un defecto de poliisocianato en una relación de NCO a Y¹-H de 1,0 a 1,5 a 1,0 a 2,0.
8. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción del prepolímero con hidrógeno reactivo con isocianato se lleva a cabo con un compuesto de alcoxisilano isocianatofuncional con una relación de NCO a Y¹-H de 0,8 a 1,0 a 1,5 a 1,0.
- 10 9. Uso de los polímeros modificados con grupos alcoxisilano conforme a las reivindicaciones 1 a 4 en adhesivos, recubrimientos y espumas.
10. Preparaciones de adhesivo y recubrimiento que contienen
- 15 de 10% en peso a 100% en peso de un polímero modificado con grupos alcoxisilano conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4 o de una mezcla de dos o más de tales polímeros modificados con grupos alcoxisilano, de 0% en peso a 30% en peso de un plastificante o de una mezcla de dos o más plastificantes,
- de 0% en peso a 30% en peso de un disolvente o de una mezcla de dos o más disolventes,
- de 0% en peso a 5% en peso de un estabilizador de la humedad o de una mezcla de dos o más estabilizadores de la humedad,
- 20 de 0% en peso a 5% en peso de un estabilizador frente a UV o de una mezcla de dos o más estabilizadores frente a UV,
- de 0% en peso a 5% en peso de un catalizador o de una mezcla de dos o más catalizadores
- de 0% en peso a 80% en peso de una carga o de una mezcla de dos o más cargas, sumando los porcentajes de los componentes el 100% en peso.