

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 633**

51 Int. Cl.:

C08G 18/84 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09J 171/02 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2010 E 10771480 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2493957**

54 Título: **Alcoxisilanos unidos a urea para utilizar en adhesivos y materiales de estanqueidad**

30 Prioridad:

30.10.2009 DE 102009046269

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

20.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZANDER, LARS;
KUNZE, CHRISTIANE y
KLEIN, JOHANN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 435 633 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

Alcoxisilanos unidos a urea para utilizar en adhesivos y materiales de estanqueidad

5 La presente invención se refiere a composiciones de prepolímeros reticulables con la humedad, basadas en alcoxisilanos unidos a urea, a su obtención y a su utilización en adhesivos, materiales de estanqueidad y materiales de recubrimiento.

10 Los sistemas poliméricos, que disponen de grupos alcoxisililo reactivos, ya son conocidos. 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 en sus extremos lleva grupos alcoxisililo. El armazón orgánico puede ser por ejemplo un poliuretano, poliéster, poliéter, etc.

20 Los adhesivos y materiales de estanqueidad monoccomponentes, que reticulan por acción de la humedad, tienen desde hace años un papel importante en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y materiales de estanqueidad de poliuretano con grupos isocianato libres y los adhesivos y materiales de estanqueidad tradicionales de silicona basados en dimetilpolisiloxanos en los últimos tiempos se están empleando cada vez más los llamados adhesivos y materiales de estanqueidad llamados silanos modificados. Dentro del grupo mencionado en último lugar, el principal componente del esqueleto del polímero es un poliéter y los grupos reactivos y susceptibles de reticulación son grupos alcoxisililo. Frente a los adhesivos y materiales de estanqueidad de poliuretano, los adhesivos y materiales de estanqueidad de silano modificado tienen la ventaja de la ausencia de grupos isocianato, en especial de diisocianatos monómeros, se caracterizan además por un amplio espectro de adherencia sobre un gran número de sustratos, sin necesidad de realizar un tratamiento previo de la superficie con una imprimación.

30 En los documentos US 4,222,925 A y US 3,979,344 A ya se han descrito composiciones de materiales de estanqueidad orgánicos terminados en grupos siloxano, que pueden reticular a temperatura ambiente, que se basan en productos de reacción de prepolímeros de poliuretano terminados en grupos isocianato con el 3-aminopropiltrimetoxisilano o bien con el 2-aminoetil- o el 3-aminopropilmetoxisilano, para generar prepolímeros terminados en grupos siloxano sin grupos isocianato. Pero, los adhesivos y materiales de estanqueidad basados en estos prepolímeros no tienen propiedades mecánicas satisfactorias, en especial en términos de alargamiento y de resistencia a la tracción (al desgarro).

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

- 40 - la copolimerización de monómeros insaturados con los que tienen grupos alcoxisililo, p.ej. el viniltrimetoxisilano;
 - el injerto de monómeros insaturados, por ejemplo el viniltrimetoxisilano, en un termoplástico, por ejemplo en polietileno;
 - se hace reaccionar poliéteres provistos de grupos funcionales hidroxilo con compuestos clorados insaturados, p.ej. cloruro de alilo, en una síntesis de éteres formándose poliéteres que tienen dobles enlaces olefínicos en posición terminal, que a su vez pueden reaccionar con compuestos hidrosilano, que tengan grupos hidrolizables, p.ej. $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ en una reacción de hidrosililación en presencia de un catalizador, por ejemplo en presencia de compuestos de metales de transición del grupo VIII del Sistema Periódico, generando poliéteres terminados en grupos silano;
 45 - en otro procedimiento se hacen reaccionar poliéteres que contienen grupos olefínicamente insaturados con un mercaptosilano, p.ej. el 3-mercaptopropiltrialcoxisilano;
 50 - otro procedimiento consiste en hacer reaccionar en primer lugar los poliéteres provistos de grupos hidroxilo con di- o poliisocianatos, que después a su vez pueden reaccionar con silanos provistos de grupos funcionales amino o con silanos provistos de grupos funcionales mercapto para generar prepolímeros terminados en grupos silano;
 55 - otra posibilidad consiste en la reacción de poliéteres provistos de grupos funcionales hidroxilo con silanos provistos de grupos funcionales isocianato, p.ej. con el 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

60 Estos procedimientos de obtención y la utilización de los prepolímeros terminados en grupos silano recién nombrados en adhesivos y materiales de estanqueidad se han descrito por ejemplo en las siguientes patentes: US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387, US-A-5990257, US-A-4960844, US-A-3979344, US-A-3632557, DE-A-4029504, EPA-601021 o EP-A-370464.

65 En el documento DE 2754545 A se describe un procedimiento de fabricación de una masa de estanqueidad, que tiene una mejor potencia adhesiva. Según este procedimiento se hace reaccionar un poliol de una funcionalidad hidroxilo superior a 2 y un peso molecular medio comprendido entre 1000 y 15000, con un poliisocianato en exceso estequiométrico, de modo que se obtenga un prepolímero de poliuretano con grupos NCO terminales. A continua-

ción se hacen reaccionar por lo menos el 1 % de los grupos NCO terminales con un alcoxisilano provisto de un grupo funcional amino, dicho grupo funcional amino del silano es un grupo amino secundario. En lugar del aminosilano puede utilizarse también el producto de reacción de un mercaptosilano con un monoepóxido o el producto de reacción de un epoxisilano con una amina secundaria. Además, a los polímeros de poliuretano modificados con silano resultantes de tales reacciones se les pueden añadir cargas de relleno y pigmentos.

Por la patente EP-0096249 A1 se conocen adhesivos autoadhesivos de bajo contenido de disolvente o libres de disolventes, basados en mezclas de resinas, que son fluidos a temperaturas inferiores a 100°C y reticulan a temperaturas superiores o por acción de la humedad. La reticulación térmica se deberá realiza a temperaturas superiores a 100°C, con preferencia en torno a 120°C. Según las enseñanzas de este documento, las composiciones de adhesivo contienen uno o varios polímeros provistos de grupos hidroxilo, compatibles entre sí, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 500 y 30.000, cuyos grupos hidroxilos se han sustituido por lo menos en un 5 % y como máximo en un 90% por grupos alcoxisililo. La introducción de los grupos alcoxisililo deberá realizarse por un lado por reacción de un diisocianato con un grupo hidroxilo del polímero y por otro lado con un éster amino- o mercaptosilano. Debido a su consistencia entre fluida y viscosa a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, dichas resinas debería poder aplicarse en capas finas sobre sustratos, sin emplear disolventes, para dar lugar a productos autoadhesivos y de este modo pueden reticularse fácilmente para generar autoadhesivos.

En el documento WO-2002/102812 A1 se describen compuestos orgánicos insaturado que contienen grupos silano, dichos grupos silano están unidos al armazón del polímero a través de grupos urea. Se indica que las emulsiones de estos polímeros son apropiadas como ingredientes de adhesivos, materiales de estanqueidad o materiales de recubrimiento.

En el documento WO-2005/047394 A1 se describen composiciones reticulables que pueden fabricarse empleando una mezcla de dos o más polioles, para ello se emplean por lo menos dos polioxialquilenos diferentes, de los cuales por lo menos la primera unidad oxialquileno contiene por lo menos dos átomos de C entre dos átomos de oxígeno contiguos y por lo menos una segunda unidad oxialquileno tiene por lo menos un átomo de C más entre los dos átomos de oxígeno contiguos que la primera unidad oxialquileno. Se describen por ejemplo la reacción de una mezcla de polipropilenglicol y poli-THF con diisocianato de toluileno y la posterior reacción con el isocianatopropiltrimetoxisilano para generar un polímero reticulable por acción de la humedad.

Por el documento WO-2006/088839 A1 se conocen polímeros reticulables terminados en grupos silano, que son el producto de reacción de un prepolímero terminado en grupos isocianato con un silano, que contiene varios grupos hidrolizables y por lo menos un grupo isocianato reactivo con el hidrógeno activo. Para ello, el silano tiene que liberar durante la hidrólisis una porción reducida de compuestos orgánicos volátiles, si se compara con los silanos que tienen un número equivalente de grupos hidrolizables, todos ellos grupos alcoxi.

En el documento WO-2007/037915 A2 se describe la obtención de polímeros terminados en grupos aminosilano por sililación de prepolímeros de poliuretano terminados en grupos isocianato, empleando para ello catalizadores de cinc o de bismuto. Estos prepolímeros se supone que tienen mayor estabilidad frente a la humedad atmosférica. Estos polímeros deberían ser idóneos para el uso en calidad de materiales de estanqueidad, adhesivos o para la fabricación de recubrimientos protectores.

En el documento DE 10 2008-020980 A1 se describe un poliuretano sililado, que se obtiene por reacción por lo menos de un compuesto poliéter de un índice OH entre 3 y mg KOH/g según norma DIN 53783, formado por lo menos por dos bloques poliolixialquileno A y B, el número de átomos de carbono de las unidades alquileno de los bloques A y B debería diferir por lo menos en 1, con uno o varios isocianato-silanos de la fórmula: $\text{OCN-R-Si-(R}^1\text{)}_m\text{(-OR}^2\text{)}_{3-m}$, en la que m es el número 0, 1 ó 2, cada R^2 es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cada R^1 es un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, con el fin de bloquear los grupos hidroxilo del prepolímero con el isocianatosilano, con lo cual se forma un poliuretano sililado, que como grupos terminales reactivos posee grupos alcoxisililo. Los poliuretanos sililados descritos son apropiados para la fabricación de formulaciones de adhesivos, de materiales de estanqueidad o de materiales de recubrimiento que tienen buenas propiedades mecánicas.

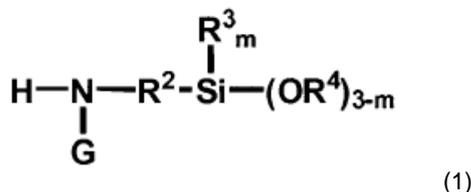
A pesar del extenso estado de la técnica sigue habiendo demanda de composiciones mejoradas de alcoxisilanos, que sean apropiadas para el uso de adhesivos, materiales de estanqueidad o materiales de recubrimiento. Las materias primas empleadas deberán ser en especial accesibles de forma fácil y económica. Es deseable una mejor compatibilidad entre los distintos componentes del polímero para poder aplicarlo sin problemas. Por otro lado, los adhesivos o materiales de estanqueidad deberían tener un amplio espectro de adhesión sobre un gran número de sustratos y presentar después de la reticulación un nivel de resistencia mecánica lo más alto posible.

La solución propuesta por la invención a estos problemas se encontrará en las reivindicaciones.

Consiste fundamentalmente en el desarrollo de alcoxisilanos reactivos, unidos a la urea, que pueden obtenerse por reacción de un copolímeros de bloques de poliéter terminado en grupos OH, que tiene la estructura B-A_n, en la que n es un número de 2 a 10, en especial de 2 a 6, con preferencia el 2 ó el 3, y en la que el bloque central B está for-

mado por unidades polioxitetrametileno, polioxietileno, polibutadieno, poliisopreno, poliacrilato, polimetacrilato, poliamida, poliuretano o poliéster y los bloques A están formados por unidades polioxipropileno, con un exceso estequiométrico de diisocianato para formar un prepolímero Q terminado en grupos NCO; y posterior reacción del prepolímero Q con un compuesto silano de la fórmula (1):

5



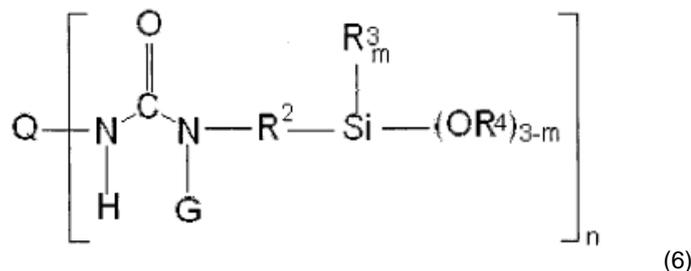
10 en la que G es un grupo orgánico o hidrógeno, R² es un grupo alquileo bivalente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_o-NR¹-(CH₂)_p-, en el que "o" y "p" son iguales o distintos y son números de 2 a 6, con preferencia el 2 y/o el 3 y R¹ es un grupo orgánico que tiene como máximo 10 átomos de carbono, R³ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, R⁴ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono y m es el número 0, 1 ó 2.

15 Según una forma preferida de ejecución, R² es un grupo alquileo bivalente, de 1 a 4 átomos de carbono, en especial de 1 ó 3 átomos de carbono. m es con preferencia el número 0 ó 1.

R³ y R⁴ con preferencia y con independencia entre sí restos metilo, etilo, propilo o butilo, en especial restos metilo o etilo; con preferencia especial son restos metilo.

20 Se entiende por exceso estequiométrico de diisocianato una proporción entre los grupos isocianato del diisocianato y los grupos OH del copolímero de bloques de poliéter que es mayor que 1, con preferencia es igual o mayor que 1,05:1, en especial es igual mayor que 1,1:1 y con preferencia especial es igual o mayor que 1,2:1.

25 Fundamentalmente se generan por consiguiente los alcoxisilanos unidos a grupos urea de la fórmula general (6)



30 en la que m es el número 0, 1 ó 2; n es un número de 2 a 10, en especial de 2 a 6, con preferencia el número 2 ó 3, Q es un resto n-valente de un prepolímero terminado en grupos NCO, sin los grupos isocianato terminales ya reaccionados, dicho prepolímero puede obtenerse por reacción de un copolímero de bloques de poliéter terminado en grupos OH de la estructura B-A_n, en la que n tiene el significado definido previamente y en la que el bloque central B está formado por unidades polioxitetrametileno, polioxietileno, polibutadieno, poliisopreno, poliacrilato, polimetacrilato, poliamida, poliuretano o poliéster, y los bloques A están formados por unidades polioxipropileno, con un diisocianato,

35 G es un grupo orgánico o hidrógeno,

- R² es un grupo alquileo bivalente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_o-NR¹-(CH₂)_p-, en el que "o" y "p" son iguales o distintos y son un número de 2 a 6, con preferencia 2 y/o 3 y

- R¹ es un grupo orgánico que tiene como máximo 10 átomos de carbono,

- R³ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono y

40 - R⁴ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono.

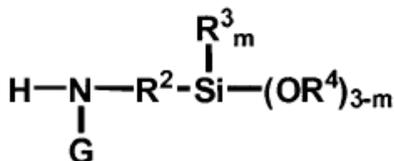
Se entiende por un alcoxisilano unido a urea de la invención un prepolímero terminado en alcoxisilano, cuyos grupos funcionales terminales alcoxisilano están unidos al armazón del polímero mediante un grupo de engarce de tipo urea o de tipo carbamida.

45

Otro objeto de la invención es un procedimiento de obtención de un alcoxisilano unido a la urea o de fabricación de un composición que contiene alcoxisilanos unidos a la urea, que consiste en la reacción por lo menos de un compuesto poliéter terminado en grupos OH, que tiene la estructura B-A_n, en la que n es un número de 2 a 10, en especial de 2 a 6, con preferencia el número 2 ó 3 y el bloque central B está formado por unidades polioxitetrametileno, polioxietileno, polibutadieno, poliisopreno, poliacrilato, polimetacrilato, poliamida, poliuretano o poliéster y los bloques

50

A están formados por unidades polioxipropileno, con un exceso estequiométrico de un diisocianato para generar un prepolímero terminado en grupos NCO y la posterior reacción de este prepolímero con grupos isocianato reactivos con un compuesto silano de la fórmula (1):



5 (1)

en la que G es un grupo orgánico o hidrógeno, R² es un grupo alquileo bivalente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_o-NR¹-(CH₂)_p-, en el que "o" y "p" son iguales o distintos y son un número de 2 a 6, con preferencia 2 y/o 3 y R¹ es un grupo orgánico que tiene como máximo 10 átomos de carbono, R³ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, R⁴ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono y m es el número 0, 1 ó 2.

El compuesto poliéter terminado en grupos OH, que tiene la estructura B-A_n, presenta con preferencia un índice de OH entre 3 y 56 mg de KOH/g según norma DIN 53783.

Según una forma preferida de ejecución, R² es un grupo alquileo bivalente de 1 a 4 átomos de carbono, en especial 1 ó 3 átomos de carbono; m es con preferencia el número 0 ó 1.

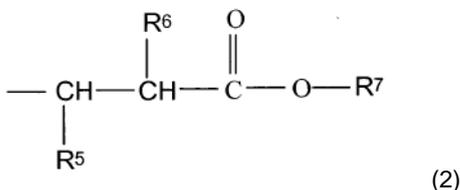
R³ y R⁴ con preferencia y con independencia entre sí restos metilo, etilo, propilo o butilo, en especial restos metilo o etilo; con preferencia especial son restos metilo.

Eventualmente durante el proceso de obtención recién mencionado, después de la reacción del compuesto poliéter terminado en grupos OH o provisto de grupos funcionales OH con el diisocianato se puede eliminar el diisocianato monómero no reaccionado de la mezcla reaccionante, antes de que el prepolímero terminado en grupos NCO siga reaccionando con el compuesto silano de la fórmula (1).

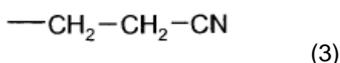
Otro objeto de la invención son las formulaciones que contienen por lo menos un alcoxisilano unido a la urea ya mencionado previamente para el uso en forma de adhesivo y/o material de estanqueidad monocomponente, reticulable por la humedad, o para el uso en forma de material de recubrimiento.

Además de los prepolímeros alcoxisilano unidos a la urea de la invención, las formulaciones mencionadas previamente (formulaciones de adhesivos o de materiales de estanqueidad o materiales de recubrimiento) pueden contener también auxiliares y aditivos, como son plastificantes, cargas de relleno, catalizadores y otros auxiliares y aditivos.

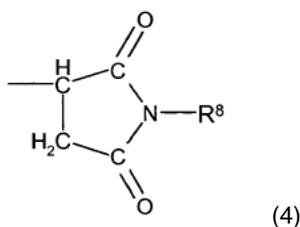
Cuando el G de las fórmula (1) y (6) no es hidrógeno, entonces podrá representarse con preferencia por una de las fórmulas de (2) a (5):



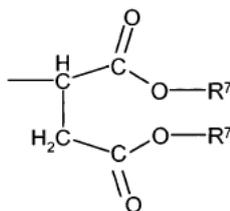
40 (2)



(3)



(4)



(5)

- 5 en las que los restos R^5 y R^6 con independencia entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^7 puede ser un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono y R^8 puede ser un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono.

Para la fórmula (2) se dispone de las siguientes combinaciones especialmente preferidas:

R^5	R^6	R^7
H	H	grupo metilo
H	H	grupo etilo
H	H	grupo propilo
H	H	grupo n-butilo
H	H	grupo isobutilo
H	H	grupo tert-butilo
H	H	grupo pentilo
H	H	grupo hexilo
H	grupo metilo	grupo metilo
H	grupo metilo	grupo etilo
H	grupo metilo	grupo propilo
H	grupo metilo	grupo n-butilo
H	grupo metilo	grupo isobutilo
H	grupo metilo	grupo tert-butilo
H	grupo metilo	grupo pentilo
H	grupo metilo	grupo hexilo

- 10 Las combinaciones recién enumeradas son también posibles para el caso, en el que R^5 sea un grupo metilo y R^6 sea un átomo de hidrógeno y R^7 sea un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo o hexilo o para el caso, en el que R^5 y R^6 sean un grupo metilo y R^7 sea un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo o hexilo.

- 15 La fórmula (2) representa con preferencia muy especial restos 3-butirato de alquilo (3-butirato de alquilo) o restos propanoato de alquilo, en especial los restos derivados de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de tert-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo o metacrilato de tert-butilo.

- 20 Para la fórmula (4), R^8 es con preferencia un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo o tert-butilo.

Para la fórmula (5), R^7 es con preferencia un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo o tert-butilo.

- 25 Pero el grupo G puede ser también un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, en especial un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo o ciclohexilo, o un resto aromático de 6 a 12 átomos de carbono, en especial un resto fenilo o anilina.

Los copolímeros de bloques de poliéter de la estructura B-A_n tienen con preferencia un peso molecular medio (M_n) entre 4.000 y 100.000 g/mol (daltones), con mayor preferencia entre 6.000 y 30.000 g/mol, en especial entre 7.500 y

18.000 g/mol y con preferencia muy especial entre 8.000 y 12.000 g/mol (daltones) y los bloques de poliéter A tienen una polidispersidad PD (M_w/M_n) inferior a 2,5, con preferencia entre 1,00 y 2,00, con preferencia especial entre 1,10 y 1,50. El índice de OH preferido se sitúa entre 3 y 56 mg de KOH/g, determinado según norma DIN 53783. n es con preferencia el número 2 ó 3, en especial el 2.

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

El copolímero de bloques de poliéter necesario para la reacción con los diisocianatos según la invención consta por lo menos de dos bloques A de polioxipropileno y de un bloque central B del polímero. Semejante copolímeros de bloques de polioxipropileno puede sintetizarse a partir de un compuesto polimérico B por lo menos bifuncional que tenga por lo menos dos grupos hidroxilo terminales, que se polimeriza sobre un bloque A de polioxipropileno.

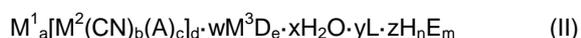
Como compuesto de partida B son indicados en especial las unidades polioxitetrametileno, polioxietileno, polibutadieno, poliisopreno, poliacrilato, polimetacrilato, poliamida, poliuretano o poliéster provistas de grupos hidroxilo.

Los polioxitetrametilenos con grupos funcionales hidroxilo (también llamados politetrahidrofuranos o "poli-THF") son productos comerciales de intervalos de pesos moleculares apropiados (aprox. de 800 a 6000) suministrados por un gran número de fabricantes. Son también productos comerciales los correspondientes polioxietilenos (poli(óxidos de etileno)), poliésteres, polibutadienos o poliisoprenos provistos de grupos funcionales hidroxilo. Los poliacrilatos o polimetacrilatos pueden sintetizarse con arreglo a las enseñanzas de los documentos EP 0 205 846 A1, de la EP 0237792 A1 o de la WO 99/28363 A1. Los correspondientes derivados de poliamida pueden obtenerse por la ya conocida condensación de ácidos di- o policarboxílicos y diaminas en presencia de ácidos hidroxicarboxílicos, tal como se ha publicado por ejemplo en la patente EP 449419 A1 o US 5130382 A. Los poliuretanos provistos de grupos funcionales hidroxilo pueden generarse como ya es sabido a partir de di- o poliisocianatos con un exceso estequiométrico de uno o de varios polioles.

El polioli de partida B deberá tener con preferencia un peso molecular medio de 500 a 10.000 g/mol (daltones), el intervalo de pesos moleculares del bloque de partida B se situará con preferencia entre 1.000 y 5.000 g/mol (daltones), en especial entre 2.000 y 4.000 g/mol. La propoxilación puede efectuarse por catálisis DMC, por catálisis con uno o varios derivado(s) de fosfaceno y/o de porfirina o por catálisis con metales alcalinos, en especial por catálisis con Cs, pero con preferencia se realizará por catálisis DMC.

Se alcanzan las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas de los prepolímeros a sintetizar cuando los bloques de polímeros polioxipropileno A que se polimerizan sobre el polioli inicial B tienen una distribución estrecha de pesos moleculares y, por tanto, una polidispersidad baja. Esto puede conseguir por ejemplo empleando como catalizador de alcoxilación uno de los catalizadores llamados de doble cianato metálico (catalizador DMC). Son ejemplos de tales catalizadores DMC el hexacianocobaltato (II) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (II) de cinc, hexacianoferrato (II) de níquel (II) y el hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Semejantes catalizadores DMC se han descrito por ejemplo en el documento WO 2006/100219 A1 y en la bibliografía técnica que en él se cita.

Son muy especialmente indicados para la polimerización de los bloques de polímero de polioxipropileno A de la invención los catalizadores DMC conocidos por las patentes US 4477589 y US 4472560 que se ajustan a la fórmula general siguiente:



en la que M^1 es por lo menos un átomo metálico bivalente, elegido entre Zn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), Sn (II) y Pb (II) y M^2 es por lo menos uno de los metales bi-, tri-, tetra- o pentavalentes Fe (II), Fe (III), Co (III), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Rh (III), Ru (II), V (IV) y V (V). M^3 puede ser M^1 y/o M^2 y cada uno de A, D y E significa un anión, que puede ser igual o diferente en cada caso. L es un ligante disolvente elegido entre un alcohol, aldehído, cetona, éter, éster, amida, nitrilo o sulfuro o una mezcla de los mismos; a y d son número que indican la valencia de M^1 y M^2 de la parte de cianuro bimetálico de la fórmula general (II); b y c significan números enteros (siendo $b > c$), que junto con a y d indican la neutralidad electrónica de la parte de cianuro bimetálico de la fórmula general (II); e es un número entero que indica la valencia de M^3 , n y m son número enteros que indican la neutralidad electrónica de HE; w es un número entre 0,1 y 4, x es un número no superior a 20; "y" es un número entre 0,1 y 6, y z es un número entre 0, 1 y 5.

Para la polimerización de los bloques de polímeros polioxipropileno A de la invención son también idóneos los complejos de catalizadores DMC ya conocidos por el documento CN-1459332 formados por un cianuro bimetálico del tipo mencionado previamente, un agente orgánico de coordinación, una sal metálica soluble, un polieterpolioli y un polisiloxano orgánico. Los complejos de catalizador DMS conocidos por el documento WO 97/023544 A1 son también apropiados para la obtención de los copolímeros de bloques que pueden utilizarse según la invención.

Aparte de la distribución especialmente estrecha de pesos moleculares, que puede conseguir con estos catalizadores, los copolímeros de bloques sintetizados de este modo se caracterizan también por el peso molecular medio elevado que se puede conseguir y también por el número muy reducido de dobles enlaces en los extremos de las cadenas poliméricas. Los bloques de poliéter A polimerizables de este modo según la invención tienen normalmente una polidispersidad baja PD (M_w/M_n), como máximo de 2,5, situada con preferencia entre 1,01 y 1,15 y con preferencia especial entre 1,08 y 1,14. Los productos se caracterizan además por su escasa insaturación terminal, que puede determinarse por el método descrito en la norma ASTM D4671, dicha insaturación se sitúa por debajo de 0,07 meq./g, en especial por debajo de 0,04 meq./g y con preferencia en valores de 0,02 meq./g o menos.

Los copolímeros de bloques de poliéter utilizados según la invención, que tienen la estructura (HO)-A-B-A-(OH) o B-(A-OH)_n, presentan con preferencia un peso molecular (M_n) comprendido entre 4.000 y 40.000 g/mol (daltones) y un índice de OH determinado con arreglo a la norma DIN 53783 entre 3 y 20 mg de KOH/g, en especial entre 10 y 15 mg de KOH/g.

La posterior reacción del polímero de bloques de poliéter de la estructura B-(A-OH)_n para generar el prepolímero provisto de grupos terminales NCO reactivos se realiza por métodos ya conocidos con un exceso estequiométrico de un diisocianato, elegido con preferencia entre el grupo formado por todos los isómeros del diisocianato de tolueno (TDI), en especial el diisocianato de 2,4-tolueno y el diisocianato de 2,6-tolueno, ya sea en forma de isómeros puros, ya sea en forma de mezcla de varios isómeros, el diisocianato de 1,5-naftaleno, el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el diisocianato de 2,4'-difenilmetano y sus mezclas, diisocianato de xileno (XDI), el diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (H₁₂MDI), el diisocianato de 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilo (diisocianato de isoforona, IPDI), el diisocianato de 1,4-ciclohexano, el diisocianato de xilileno hidrogenado (H₆XDI), el 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, el diisocianato de 1,6-hexano (HDI), el diisocianato de m- o p-tetrametilxileno (m-TMXDI, p-TMXDI) o las mezclas de los diisocianatos recién mencionados. El exceso estequiométrico del diisocianato puede situarse entre 1,05 y 6:1 (proporción entre los grupos NCO/OH).

Una vez finalizada la reacción, puede eliminarse el exceso de diisocianato monómero de la mezcla reaccionante por procedimientos de destilación, extracción, cromatografía o cristalización.

Según la invención se realiza seguidamente la reacción de los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano resultante con un aminosilano de la fórmula general (1).

El aminosilano puede elegirse entre los aminoalquilcoxilisilanos, por ejemplo el 3-aminopropil-trimetoxisilano, el 3-aminopropil-trietoxisilano (por ejemplo el Dynasilan AMMO, de la empresa Evonik o el Geniosil GF 96, de la empresa Wacker), el N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano (p.ej. el Geniosil XL 973, empresa Wacker), N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1-anilino metildimetoximetilsilano (p.ej. el Geniosil XL972, de la empresa Wacker), N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano (p.ej. el Y-9669 de la empresa Momentive) o la bis(3-trietoxisililpropil)amina (Silquest A-1170, de la empresa GE). Se puede emplear también el producto de una adición de Michael de uno de los aminosilanos mencionados previamente a un (met)acrilato de alquilo, acrilonitrilo, maleinimida, en especial la N-alquilmaleinimida, o un maleato de alquilo, aunque obviamente solamente podrán emplearse los aminosilanos que tengan grupos amino primarios para la adición de Michael. Como metacrilatos de alquilo son idóneos en especial los siguientes metacrilatos de alquilo o acrilatos de alquilo: el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo. Entonces los productos de la adición de Michael tendrán un grupo G que se ajusta a una de las fórmulas de (2) a (5).

Aparte de los compuestos de alcoxilisilanos unidos a la urea, reactivos, mencionados previamente, las formulaciones de adhesivos y materiales de estanqueidad o los materiales de recubrimiento pueden contener también otros auxiliares y aditivos, que confieran a estas formulaciones mejores propiedades elásticas, mejor capacidad de recuperación, tiempo de procesado suficientemente largo, gran velocidad de reticulación en profundidad y menor pegajosidad residual. Pertenecen a estos auxiliares y aditivos por ejemplo los plastificantes, los estabilizadores, los antioxidantes, las cargas de relleno, los diluyentes reactivos, los desecantes, los adherentes y los estabilizadores UV, los auxiliares reológicos, los pigmentos coloreados o las pastas de color y/o eventualmente también los disolventes, aunque en pequeñas cantidades.

Como plastificantes son apropiados por ejemplo los adipatos, los azelatos, los benzoatos, los butiratos, los acetatos, 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 glicolatos, los fosfatos, los ftalatos de alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de C, los propionatos, los sebacatos, los sulfonatos (p.ej. el "Mesamoll", un alquilsulfonato de fenilo de la empresa Bayer), los tiobutiratos, los trimelitatos, los citratos y los ésteres basados en la nitrocelulosa y en el poli(acetato de vinilo), así como las mezclas de dos o más de los mismos. Son especialmente apropiados los ésteres asimétricos del adipato de monoocitilo, obtenidos por reacción del ácido adipico con el 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) o también los abietatos.

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

- 5 Como plastificantes son también apropiados los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ lineales o ramificados, monofuncionales, o mezclas de dos o más éteres distintos de dichos alcoholes, por ejemplo el éter de dioctilo (suministrado con el nombre de Cetiol OE por la empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

- 10 Son también idóneos como plastificantes los polietilenglicoles cerrados con grupos terminales. Son adecuados por ejemplo los di(alquil C₁₋₄)éteres del polietilenglicol o del polipropilenglicol, en especial los dimetil- y dietiléteres de dietilenglicol y de dipropilenglicol, así como las mezclas de dos o más de los mismos.

- 15 Pero son especialmente preferidos los polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo los dialquiléteres del polietilenglicol o del polipropilenglicol, cuyo resto alquilo tiene de uno a cuatro átomos de C, en especial los dimetil- y dietiléteres de dietilenglicol y de dipropilenglicol. En especial en el caso del dimetildietilenglicol se consigue una reticulación aceptable incluso cuando las condiciones de aplicación son desfavorables (escasa humedad del aire, temperatura baja). Más detalles sobre los plastificantes se encontrarán en la bibliografía técnica específica de la química industrial.

- 20 Los plastificantes pueden intervenir en las formulaciones en cantidades comprendidas entre el 0 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 0 y el 20 % (del peso total de la formulación).

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

- 35 Como catalizadores pueden emplearse todos los compuestos conocidos, que pueden catalizar la descomposición hidrolítica de los grupos hidrolizables de los restos silano así como la posterior condensación de los grupos Si-OH para generar restos siloxano (reacción de reticulación o función adherente). Son ejemplos de ello los titanatos, por ejemplo el titanato de tetrabutilo el titanato de tetrapropilo, los carboxilatos de estaño, por ejemplo el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), el diacetato de dibutil-estaño, el dietilhexanoato de dibutil-estaño, el dioctoato de dibutil-estaño, el dimetilmaleato de dibutil-estaño, el dietilmaleato de dibutil-estaño, el dibutilmaleato de dibutil-estaño, el diisooctilmaleato de dibutil-estaño, el ditridecilmaleato de dibutil-estaño, el dibencilmaleato de dibutil-estaño, el maleato de dibutil-estaño, el diacetato de dibutil-estaño, el octoato de estaño, el diestearato de dioctil-estaño, el dilaurato de dioctil-estaño, el dietilmaleato de dioctil-estaño, el diisooctilmaleato de dioctil-estaño, el diacetato de dioctil-estaño y el naftenoato de estaño; los alcóxidos de estaño, por ejemplo el dimetóxido de dibutil-estaño, el difenóxido de dibutil-estaño, el diisopropóxido de dibutil-estaño; los óxidos de estaño, por ejemplo el óxido de dibutil-estaño y el óxido de dioctil-estaño; los productos de reacción entre los óxidos de dibutil-estaño y los ftalatos, el bisacetilacetato de dibutil-estaño; los compuestos orgánicos de aluminio, por ejemplo el trisacetilacetato de aluminio, el trisetilacetoacetato de aluminio y el etilacetoacetato de disopropoxialuminio; los compuestos de tipo quelato, por ejemplo el tetraacetilacetato de circonio y el tetraacetilacetato de titanio; el octanoato de plomo; los compuestos amino o sus sales con ácidos carboxílicos, por ejemplo la butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilenoetriamina, trietilenotetramina, oleilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililenodiamina, trietilenodiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metil-morfolina, 2-etil-4-metilimidazol y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU), una resina de poliamida de bajo peso molecular, obtenida a partir de un exceso de una poliamina y un ácido polibásico, los aductos de una poliamina en exceso con un epóxido, los adherentes silano provistos de grupos amino, por ejemplo el 3-aminopropiltrimetoxisilano y el N-(β-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano. El catalizador o con preferencia las mezclas de varios catalizadores se emplean en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

- 60 La formulación de la invención puede contener además cargas de relleno. Son idóneas por ejemplo la creta, la cal molido, el ácido silícico precipitado y/o pirogénico, las zeolitas, las bentonitas, el carbonato magnésico, las tierras de diatomeas, las tierras arcillosas, la arcilla, el talco, el óxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cinc, la arena, el cuarzo, la roca, la mica, el vidrio en polvo y otros minerales molidos. Pueden utilizarse también las cargas de relleno orgánicas, en especial el negro de humo, el grafito, las fibras leñosas, la madera molido, las virutas de aserradora, la celulosa, el algodón, la pulpa, los recortes de madera, la paja cortada, las cáscaras de granos de cereales, las cáscaras de nueces molidas y otros recortes de fibras. Pueden añadirse también las fibras cortas, por ejemplo las

fibras de vidrio, los filamentos de vidrio, el poliacrilonitrilo, las fibras de carbono, las fibras de kevlar o incluso las fibras de polietileno. Es también apropiado como carga de relleno el polvo de aluminio.

5 Los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados tienen con ventaja una superficie BET de 10 a 90 m²/g. Cuando se utilizan no producen un aumento adicional de la viscosidad de la formulación de la invención, pero contribuyen a reforzar la formulación reticulada.

10 Cabe pensar también en utilizar como cargas de relleno los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados con una superficie BET más elevada, de modo ventajoso comprendida entre 100 y 250 m²/g, en especial entre 110 y 170 m²/g. Gracias a su mayor superficie BET se puede conseguir el mismo efecto, p.ej. reforzar la formulación reticulada, empleando una menor porción ponderal de ácido silícico. De este modo se podrán emplear otros materiales con el fin de mejorar la formulación de la invención con vistas a cumplir otras exigencias.

15 Para el caso, en el que en lugar de cargas de relleno ácidas se utilice una carga de relleno básica, entonces son apropiados por ejemplo los carbonatos cálcicos (cretas), pudiendo emplearse las modificaciones cúbicas, no cúbicas, amorfas y diversas. Las cretas empleadas son con preferencia las que tienen las superficies tratadas o bien recubiertas. Como materiales de recubrimiento se emplean con preferencia los ácidos grasos, los jabones de ácidos grasos y los ésteres de ácidos grasos, por ejemplo el ácido láurico, ácido palmítico o ácido esteárico, las sales sódicas o potásicas de tales ácidos o sus ésteres de alquilo. Se toman también en consideración otras sustancias

20 tensioactivas, como los ésteres sulfato de alcoholes de cadena larga o los ácidos alquilbencenosulfónicos o sus sales sódicas o potásicas o incluso los reactivos de condensación basados en silanos o titanatos. El tratamiento de la superficie de las cretas suele llevar asociada una mejora de la transformación y también de la fuerza adhesiva y de la resistencia de las composiciones a la intemperie. El material de recubrimiento se emplea normalmente en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso, con preferencia del 1 al 5 % del peso total de las cretas en bruto.

25 En función del perfil de propiedades deseado pueden utilizarse cretas precipitadas o molidas. Las cretas molidas pueden fabricarse por ejemplo a partir de cal, piedra caliza o mármol naturales por molienda mecánica, pudiendo aplicarse métodos de vía seca o de vía húmeda. En función del proceso de molienda se obtienen fracciones de diferentes tamaños medios de partícula. Los valores ventajosos de superficie específica (BET) se sitúan entre 1,5

30 m²/g y 50 m²/g.

Como cargas de relleno son también apropiadas las esferillas huecas, que tienen una cáscara mineral o una cáscara de plástico. Tales son por ejemplo las esferillas huecas de vidrio, que son productos comerciales, p.ej. las que llevan el nombre de Glass Bubbles[®]. Las esferillas huecas de plástico son también productos comerciales, p.ej. Expancel[®]

35 o Dualite[®], y se han descrito por ejemplo en EP 0 520 426 B1. Estas esferillas huecas están formadas por materiales inorgánicos u orgánicos, cada una de ellas tiene un diámetro de 1 mm o menos, con preferencia de 500 µm o menos.

40 Para muchas aplicaciones son preferidas las cargas de relleno que confieren un efecto tixotrópico a la formulación. Estas cargas de relleno se han descrito como auxiliares reológicos, p.ej. el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos o los plásticos hinchables, p.ej. el PVC. Para poder dispensarse bien desde un dispositivo dosificador apropiado (p.ej. un tubo), estas formulaciones deberán tener una viscosidad de 3.000 a 150.000, con preferencia de 40.000 a 80.000 mPas o incluso de 50.000 a 60.000 mPas.

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

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

50 A menudo es conveniente estabilizar las formulaciones de la invención con materiales desecantes contra la humedad que pudiera penetrar en ellas, de este modo se sigue aumentando su estabilidad al almacenaje (shelf-life). Algunas veces se plantea la demanda de reducir la viscosidad de los adhesivos o materiales de estanqueidad de la invención para determinadas aplicaciones, empleando para ello diluyentes reactivos. Como diluyentes reactivos pueden utilizarse todos los compuestos que puedan mezclarse con el adhesivo o material de estanqueidad reduciendo la viscosidad del mismo y que dispongan por lo menos de un grupo reactivo con el ligante.

55

Como diluyentes reactivos se pueden utilizar p.ej. los materiales siguientes: los polialquilenglicoles que hayan reaccionado con isocianatosilanos (p.ej. Synalox 100-50B, DOW), el carbamatopropiltrimetoxisilano, los alquiltrimetoxisilanos, los alquiltrietoxisilano, por ejemplo el metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano y también el viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO de la empresa Evonik o el Geniosil XL 10 de la empresa Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL 12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isooctiltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isooctiltrietoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), el carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (XL63, Wacker), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoilto-i-propiltrietoxisilano, los aminosilanos como el 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan AMMO de la empresa Evonik o el Geniosil GF96 de la empresa

60

65

Wacker) y los hidrolizados parciales de los compuestos mencionados.

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

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

10 De igual manera pueden utilizarse los prepolímeros de la invención mezclados con los polímeros o prepolímeros habituales de por sí conocidos, eventualmente empleando simultáneamente los diluyentes reactivos, las cargas de relleno y otros auxiliares y aditivos ya mencionados. Los "polímeros o prepolímeros habituales" pueden elegirse entre los poliésteres, polioxialquilenos, poliácridatos, polimetacrilatos y sus mezclas, pero estos deberán estar exentos de grupos reactivos con los grupos siloxano, pero que pueden presentar eventualmente incluso grupos alcoxisililo o hidroxilo.

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

20 Como adherentes son apropiados también las resinas llamadas de pegajosidad, por ejemplo las resinas de hidrocarburos, las resinas fenólicas, las resinas terpeno-fenólicas, las resinas de resorcina o sus derivados, los ácidos resínicos y sus ésteres, modificados o sin modificar (derivados de ácido abiético), las poliaminas, poliaminoamidas, los anhídridos y los copolímeros que contienen anhídridos. La adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades puede mejorar también la adherencia a muchos sustratos. Para ello se emplean con preferencia las resinas epoxi sólidas que tienen un peso molecular superior a 700 y están presentes en forma molida finamente. En caso de utilizar adherentes, el tipo y la cantidad dependerán de la composición de adhesivo y/o material de estanqueidad y del sustrato, al que se tenga que aplicar dicha composición. Las resinas de pegajosidad (tackifier) típicas son p.ej. las resinas terpenofenólicas o los derivados de ácidos resínicos y se emplean en concentraciones comprendidas entre el 5 y el 20 % en peso, los adherentes típicos, como las poliaminas, las poliaminoamidas o las resinas fenólicas o los derivados de resorcina se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación.

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

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

- del 5 al 50 % en peso, con preferencia del 10 al 40 % en peso de uno o varios compuestos de los alcoxisilanos unidos a urea de la invención,
- del 0 al 30 % en peso, con preferencia menos del 20 % en peso, con preferencia especial menos del 10 % en peso de plastificantes,
- 45 - del 0 al 80 % en peso, con preferencia del 20 al 60 % en peso, con preferencia especial del 30 al 55 % en peso de cargas de relleno.

La forma de ejecución de la formulación puede contener otros auxiliares.

50 La totalidad de los componentes suman el 100 % en peso, pero la suma de los ingredientes principales mencionados previamente no necesariamente tiene que sumar el 100 % en peso.

Los prepolímeros de alcoxisilano unido a urea de la invención reticular por acción de la humedad ambiental, formando polímeros de módulo bajo, de modo que a partir de estos prepolímeros con los auxiliares y aditivos mencionados previamente se pueden fabricar formulaciones de adhesivos y materiales de estanqueidad de módulo bajo, que reticular por acción de la humedad.

En los siguientes ejemplos de ejecución se ilustra la invención con mayor detalle, pero la elección de los ejemplos no supone en modo alguno una limitación del alcance del objeto de la invención.

60 Ejemplos

Para la obtención de los polioles se emplean catalizadores DMC, que se derivan del documento siguiente:

65 a) modificación A de Shell (US 4477589, ejemplo 6, variante acelerada).

Poliol 1: obtención del copolímero de bloques PPG-PEG1000-PPG

En un reactor de 2 l se introducen 63 g de PEG (M_n 1000) y se calientan durante una noche. A continuación se añaden 200 ppm de catalizador DMC, se asegura tres veces y se añaden a 110°C durante cuatro horas 583 g de óxido de propileno. Después de la adición se agita durante una hora, se añaden a la mezcla 300 ppm de tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritrita (Irganox 1010) para estabilizarla y se envasa.

El poliol 1 tiene un índice de hidroxilo (OH) de 13 y una viscosidad a t.amb. de 5.000 mPas.

10 Poliol 2: obtención del copolímero de bloques PPG-PTHF1000-PPG

En un reactor de 2 l se introducen 63 g de PEG (M_n 1000) y se calientan durante una noche. A continuación se añaden 200 ppm de catalizador DMC, se asegura tres veces y se añaden a 110°C durante cuatro horas 580 g de óxido de propileno. Después de la adición se agita durante una hora, se añaden a la mezcla 300 ppm de Irganox 1010 para estabilizarla y se envasa.

El poliol 2 tiene un índice de hidroxilo de 13 y una viscosidad a t.amb. de 7.500 mPas.

20 Poliol 3: obtención del copolímero de bloques PPG-PTHF2000-PPG

En un reactor de 2 l se introducen 83 g de poli-THF (M_n 2000) y se calientan durante una noche. A continuación se añaden 200 ppm de catalizador DMC, se asegura tres veces y se añaden a 110°C durante cuatro horas 470 g de óxido de propileno. Después de la adición se agita durante una hora, se añaden a la mezcla 300 ppm de Irganox 1010 para estabilizarla y se envasa.

25 El poliol 3 tiene un índice de hidroxilo de 14 y una viscosidad a t.amb. de 12.800 mPas.

Poliol 4: obtención del copolímero de bloques PPG-PTHF2000-PPG

30 En un reactor de 2 l se introducen 117 g del polibutadienol de la empresa Sartomer (M_n 5000) y se calientan durante una noche. A continuación se añaden 200 ppm de catalizador DMC, se asegura tres veces y se añaden a 110°C durante cuatro horas 383 g de óxido de propileno. Después de la adición se agita durante una hora, se añaden a la mezcla 300 ppm de Irganox 1010 para estabilizarla y se envasa.

35 El poliol 4 se obtiene en un rendimiento de 471 g, tiene un índice de hidroxilo de 14 y una viscosidad a t.amb. de 12.800 mPas.

Síntesis de los alcoxisilanos unidos a urea

40 Obtención de aminosilanos secundarios

A 140 g (1,2 mmoles) de acrilato de tert-butilo se le añaden lentamente 210 g (1,2 mmoles) del aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 96) y se agitan a temperatura ambiente durante 8 horas. El análisis por espectroscopía IR indica que la reacción ha finalizado. Se envasa el producto al abrigo de la humedad y se emplea para la obtención de los siguientes poliuretanos terminados en grupos silano.

Método general de síntesis de alcoxisilanos unidos a urea

50 A 300 g de poliol se les añaden 0,7 g del catalizador 315 (empresa OMG-Borchers) y se secan a 80°C durante una hora. A continuación se añaden a 80°C 12 g de TDI-100 y se agita a 80°C hasta alcanzar el valor teórico de NCO determinado por valoración. A continuación se añaden 24,6 g de un aducto de aminosilano (obtenido con arreglo a los métodos anteriores) y se continúa la agitación durante una hora. Se añaden a la mezcla 7 g del viniltrimetoxisilano (Geniosil XL 10) y 5 g de una amina impedida estéricamente (Tinuvin 765) para estabilizarla.

55 Síntesis del compuesto del ejemplo comparativo

60 En un matraz de tres bocas de 500 ml se secan con vacío a 100°C 282 g (15 mmoles) del polipropilenglicol 18000 (índice de hidroxilo = 6,0). En atmósfera de nitrógeno se añaden a 80°C 0,1 g del catalizador 315 (empresa OMG-Borchers) y después 7,0 g (31 mmoles) del isocianatopropiltrimetoxisilano (% de NCO = 18,4). Se agita a 80°C durante una hora, se enfría el polímero resultante y se le añaden 6 g del viniltrimetoxisilano y 4,5 g de Tinuvin 765.

Los alcoxisilanos unidos a urea sintetizados con arreglo al método general de obtención y los productos sintetizados con arreglo al ejemplo comparativo se recogen en la exposición siguiente y se denominan "polímeros" en la tabla 1.

producto de partida	índice de hidroxilo	viscosidad del polímero en mPas
poliol 1	12,8	34.000

ES 2 435 633 T3

poliol 2	13,3	80.400
poliol 3	14,8	77.600
poliol 4	14,4	195.000
comparativo	6	32.000

A continuación se ensayan los polímeros terminados en grupos silano en una formulación de adhesivo. Los resultados se recogen en la tabla 1.

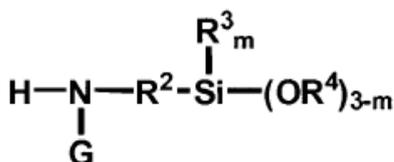
polímero		ej. compar.	Poliol 1	Poliol 2	Poliol 3	Poliol 4
<i>polímero</i>	% en peso- partes	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00
<i>plastificante</i>						
ftalato de diisoundecilo (DIUP)		12,50	12,50	12,50	12,50	12,50
<i>cargas de relleno</i>						
Omya 302		57,00	57,00	57,00	57,00	57,00
<i>aditivos</i>						
Dynasilan VTMO /Geniosil XL 10	% en peso- partes	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Dynasilan AMMO /Geniosil GF96	% en peso- partes	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>catalizador</i>						
DBTL (4 gotas = 0,11 g)	% en peso- partes	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
suma		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<i>Resultados al cabo de 7 días</i>						
SOT en min (cámara climatizada)	--	20	30	30	30	17
reticulación profundidad en mm		1,90	2,35	2,25	2,10	1,90
haya/haya (N/mm ²)		2,90	3,80	3,50	4,40	3,08
Alu/haya (N/mm ²)		2,50	3,26	3,35	4,18	2,93
ABS/haya (N/mm ²)		0,48	1,70	1,35	1,32	0,47

5 Los resultados demuestran que las composiciones basadas en los polímeros de alcoxisilano unido a urea de la invención presentan no solo un espectro de adhesión significativamente mejor sino también una mejor resistencia mecánica que la formulación comparativa basada en un polieteruretano terminado en grupos silano.

10

REIVINDICACIONES

1. Alcoxisilanos unidos a urea, reactivos, que pueden obtenerse por reacción de un copolímero de bloques poliéter terminados en grupos OH de la estructura B-A_n, en la que n es un número de 2 a 10, y en la que el bloque central B está formado por unidades polioxitetrametileno, polioxietileno, polibutadieno, poliisopreno, poliacrilato, polimetacrilato, poliamida, poliuretano o poliéster y los bloques A están formados por unidades polioxipropileno, con un exceso estequiométrico de diisocianato para formar un prepolímero Q terminado en grupos NCO; y posterior reacción del prepolímero Q con un compuesto silano de la fórmula (1):



(1)

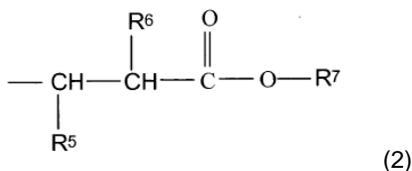
10

en la que G es un grupo orgánico o hidrógeno, R² es un grupo alquileo bivalente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_o-NR¹-(CH₂)_p-, en el que "o" y "p" son iguales o distintos y son números de 2 a 6, y R¹ es un grupo orgánico que tiene como máximo 10 átomos de carbono, R³ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, R⁴ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono y m es el número 0, 1 ó 2.

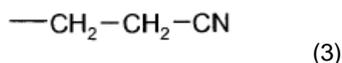
15

2. Alcoxisilanos unidos a urea, reactivos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el grupo G puede representarse por las siguientes fórmulas de (2) a (5):

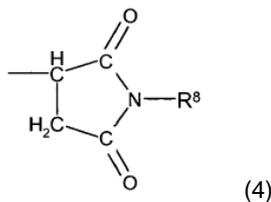
20



(2)

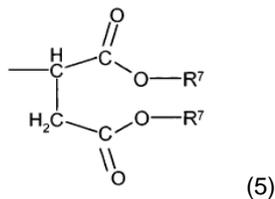


(3)



(4)

25



(5)

en las que los restos R⁵ y R⁶ con independencia entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁷ puede ser un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono y R⁸ puede ser un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono.

30

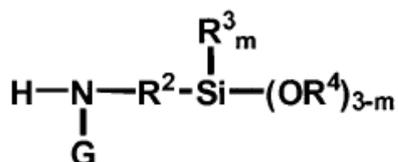
3. Alcoxisilanos unidos a urea, reactivos, según por lo menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque los bloques poliéter A presentan una polidispersidad PD (M_w/M_n) inferior a 2,5.

35

4. Alcoxisilanos unidos a urea, reactivos, según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el copolímero de bloques de poliéter de la estructura B-A_n tiene un peso molecular M_n comprendido entre 4.000 y 100.000 g/mol (daltones).

5. Alcoxisilanos unidos a urea, reactivos, según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque n es el número 2.

6. Procedimiento de obtención de un alcoxisilano unido a urea, que consiste en hacer reaccionar un compuesto poliéter terminado en grupos OH que tiene la estructura B-A_n en la que n es un número de 2 a 10 y el bloque central B está formado por unidades polioxitetrametileno, polioxietileno, polibutadieno, poliisopreno, poliacrilato, polimetacrilato, poliamida, poliuretano o poliéster y los bloques A están formados por unidades polioxipropileno, con un exceso estequiométrico de un diisocianato para generar un prepolímero terminado en grupos NCO, y después en hacer reaccionar este prepolímero provisto de grupos isocianato reactivos con un compuesto silano de la fórmula (1):



(1)

en la que G es un grupo orgánico o hidrógeno, R² es un grupo alquileo bivalente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo -(CH₂)_o-NR¹-(CH₂)_p-, en el que "o" y "p" son iguales o distintos y son números de 2 a 6, con preferencia el 2 y/o el 3 y R¹ es un grupo orgánico que tiene como máximo 10 átomos de carbono, R³ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, R⁴ es un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono y m es el número 0, 1 ó 2.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto poliéter terminado en grupos OH de la estructura B-A_n tiene un índice de OH entre 3 y 56 mg de KOH/g según norma DIN 53783.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque después de la reacción del compuesto poliéter terminado en grupos OH con el diisocianato, se elimina (se aparta) de la mezcla reaccionante el diisocianato monómero que no haya reaccionado.

9. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones de 6 a 8, caracterizado porque el diisocianato se elige entre el grupo formado por el diisocianato de 2,4-tolueno, el diisocianato de 2,6-tolueno, el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el diisocianato de 2,4'-difenilmetano, el diisocianato de 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), los isómeros del diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano, el diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) y sus mezclas.

10. Uso de una formulación que contiene uno o varios alcoxisilano(s) unidos a urea según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 5 o que se obtiene según por lo menos una de las reivindicaciones de 6 a 9 como adhesivo, material de estanqueidad o como material de recubrimiento.