

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 838**

51 Int. Cl.:

B01J 27/26 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C09J 171/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2010 E 10757722 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2477737**

54 Título: **Diluyentes reactivos que contienen grupos silano**

30 Prioridad:

18.09.2009 DE 102009042190

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MATNER, MATHIAS;
LORENZ, KLAUS;
HOFMANN, JÖRG;
LUDEWIG, MICHAEL;
SCHMIDT, AXEL y
KOBELKA, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 469 838 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

Diluyentes reactivos que contienen grupos silano

La presente invención se refiere al uso de diluyentes reactivos que contienen grupos silano y plastificantes reactivos que contienen grupos silano para resinas que endurecen con humedad en agentes de recubrimiento, adhesivos o sellantes.

Los polímeros terminados en silano se utilizan desde hace años comercialmente como materias primas para adhesivos y sellantes así como para materiales de recubrimiento. La mayoría de las veces para ello se hacen reaccionar polímeros de silicona, poliuretano o poliácrlato con ayuda de silanos funcionales para obtener los correspondientes polímeros terminados en silano. Es un inconveniente en estos polímeros la comparativamente alta viscosidad que se causa con los esqueletos poliméricos usados.

Los poliéteres tienen respecto a los poliuretanos y poliácrlatos una viscosidad muchísimo más baja, lo que puede explicarse por la ausencia de grupos funcionales que puedan introducir enlaces intermoleculares. Por consiguiente los poliéteres terminados en silano tienen también respecto a los polímeros terminados en silano anteriormente mencionados la ventaja de una menor viscosidad.

Poliéteres que contienen grupos silano se describen por ejemplo en las publicaciones DE-A 1 495 543, US-A 3 971 751, JP-A 54 032 597, JP-A 58 168 623, EP-A 0 397 036 y DE 10 2004 006 531.

Para recubrimientos, sellantes y adhesivos basados en polímeros que contienen grupos silano es válido sin embargo que frecuentemente se desea una reducción de la viscosidad adicional. Esto se consigue en muchos casos utilizando disolventes. Los inconvenientes de tipo ecológico, toxicológico y de higiene laboral que se originan con esto son suficientemente conocidos, de modo que este camino solo puede ser transitado limitadamente. Además, en aplicaciones en las que se necesitan recubrimientos, sellantes o adhesivos blandos se usan sustancias poco volátiles, ampliamente inertes, de bajo peso molecular, como por ejemplo aceites minerales, resinas de hidrocarburos o ftalatos de dialquilo. Estos actúan tanto reduciendo la viscosidad como también ablandando, pero poseen también inconvenientes decisivos. Dependiendo de la respectiva formulación pueden por ejemplo tender a migrar de la matriz polimérica endurecida, lo que puede conducir a fenómenos de fragilización o puede ocasionar una contaminación no deseada de las superficies colindantes (contaminación de zonas marginales). Además las sustancias que migran migran a la capa límite entre recubrimiento y sustrato y ahí perturban la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, de modo que se produce un desprendimiento no deseado. Pero en particular las sustancias de bajo peso molecular que migran no son de por sí en muchos casos totalmente fisiológicamente inocuas. En los ftalatos de dialquilo se han podido comprobar por ejemplo efectos endocrinos perjudiciales así como toxicidad reproductiva.

La presente invención se basaba en el objetivo de desarrollar diluyentes reactivos y plastificantes reactivos efectivos para adhesivos y sellantes así como resinas de recubrimiento que contengan grupos silano que endurezcan con humedad, que confieran al sistema básico una procesabilidad mejorada con buen nivel de propiedades mecánicas del producto final de reacción y que se caractericen además por una tendencia a la migración claramente reducida respecto a diluyentes/plastificantes convencionales, como por ejemplo ftalatos de dialquilo.

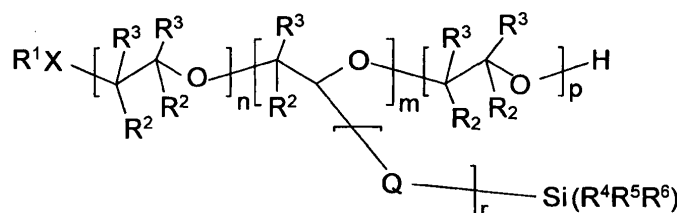
Otro objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento sencillo para la preparación de los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos efectivos.

Hasta ahora no se conocen diluyentes reactivos/plastificantes reactivos efectivos para sistemas de recubrimiento que contienen grupos silano que endurecen con humedad.

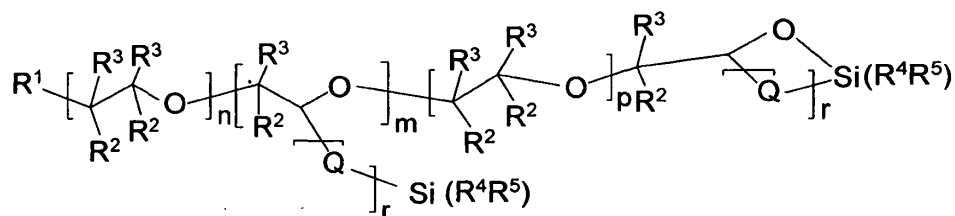
Sorprendentemente se ha encontrado que pueden obtenerse en un proceso sencillo de una etapa diluyentes reactivos/plastificantes reactivos altamente efectivos para resinas de recubrimiento y sellantes que contienen grupos silano que endurecen con humedad por copolimerización de óxidos de alquileo y epóxidos que contienen grupos silano en presencia de moléculas iniciadoras monofuncionales.

Es objeto de la presente invención por consiguiente el uso de mezclas que contienen compuestos de las estructuras generales I, II, III y IV

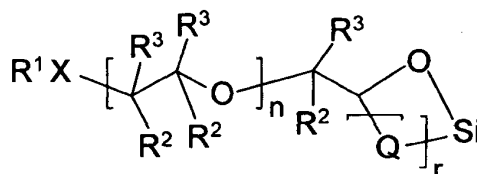
I:



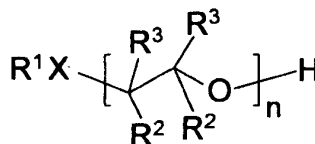
II:



III:



IV:



en las que

a) R^1 representa un radical de molécula iniciadora monofuncional como por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo, fenilo y X un heteroátomo, preferentemente oxígeno, y el átomo de hidrógeno en R^1XH es un átomo de hidrógeno activo de Zerewininoff,

b) R^2 y R^3 independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_4 o un resto fenilo, siendo preferidos átomos de hidrógeno y/o grupos metilo y los grupos R^2 y R^3 unidos a un átomo de C pueden ser iguales o distintos entre sí,

c) $[Q]_r$ representa una cadena constituida por átomos de oxígeno y carbono de la longitud r, siendo r la suma de los átomos de carbono y oxígeno, en la que eventuales valencias libres están saturadas con átomos de hidrógeno o restos alquilo, no están presentes átomos de oxígeno unidos entre sí (estructuras de peróxido), el silicio en la cadena de $[Q]_r$ está siempre unido a través de carbono, la cadena de $[Q]_r$ puede estar también constituida totalmente sin oxígeno y r puede adoptar valores entre 1 y 20,

d) R^4 , R^5 y R^6 representan alquilo u O-alquilo con la condición de que en las estructuras I y II al menos uno de los restos R^4 , R^5 y R^6 en el átomo de Si unido no cíclicamente tiene el significado de O-alquilo y en las estructuras II y III al menos uno de los restos R^4 y R^5 del átomo de Si unido al grupo terminal cíclico es O-alquilo,

e) $p + n$ en la estructura I puede adoptar valores entre 5 y 300 y m valores entre 1 y 5, estando las m unidades monoméricas que portan grupos de silicio distribuidas estadísticamente entre las $p + n$ unidades monoméricas sin grupos de silicio,

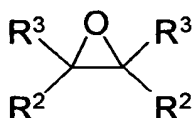
f) $p + n$ en la estructura II puede adoptar valores entre 5 y 300 y m valores entre 1 y 5, estando las m unidades monoméricas con átomos de Si unidos no cíclicamente distribuidas estadísticamente entre las $p + n$ unidades monoméricas sin grupos de silicio,

g) n en las estructuras III y IV puede adoptar valores entre 5 y 300 y

h) las estructuras I, II y III están presentes en al menos 10% en peso en la mezcla, como diluyentes reactivos o plastificantes reactivos en agentes de recubrimiento, adhesivos o sellantes.

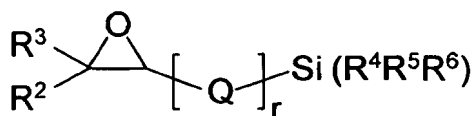
Estas mezclas pueden obtenerse por un procedimiento en el que sobre moléculas iniciadoras monofuncionales R^1XH , en las que un átomo de hidrógeno activo de Zerewinitoff unido a X con el significado de azufre u oxígeno, preferentemente oxígeno, por molécula iniciadora,

se polimerizan usando uno o varios catalizadores óxidos de alquileo con las siguientes estructuras generales



en las que R^2 y R^3 representan independientemente entre sí hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_4 o un resto fenilo, siendo preferentemente átomos de hidrógeno y/o grupos metilo y pudiendo ser los grupos R^2 y R^3 unidos a un átomo de C iguales o distintos entre sí,

junto con epóxidos que contienen grupos silano que presentan las siguientes estructuras generales



en las que R^2 y R^3 representan independientemente entre sí hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_4 o un resto fenilo, siendo preferentemente átomos de hidrógeno y/o grupos metilo y pudiendo ser los grupos R^2 y R^3 unidos a un átomo de C iguales o distintos entre sí,

$[Q]_r$ representa una cadena constituida por átomos de oxígeno y carbono de la longitud r , con r = suma de los átomos de carbono y oxígeno, en la que eventuales valencias libres están saturadas con átomos de hidrógeno o restos alquilo, no están presentes átomos de oxígeno unidos entre sí (estructuras de peróxido), el silicio en la cadena de $[Q]_r$ está siempre unido a través de carbono, la cadena de $[Q]_r$ puede estar también constituida totalmente sin oxígeno y r puede adoptar valores entre 1 y 20,

R^4 , R^5 y R^6 son alquilo u O-alquilo con la condición de que al menos uno de los restos R^4 , R^5 y R^6 tenga el significado de O-alquilo.

Como catalizadores pueden utilizarse a este respecto compuestos que catalicen la polimerización atáctica de mezclas racémicas de 1-alquilepóxidos.

Como catalizador puede utilizarse un compuesto de cianuro bimetalico que catalice la polimerización atáctica de mezclas racémicas de 1-alquilepóxidos.

La temperatura de reacción puede encontrarse en el intervalo de 60 °C a 170 °C, preferentemente en el intervalo de 130 °C a 170 °C.

Como catalizadores se usan preferentemente los llamados catalizadores de cianuro bimetalico (catalizadores de DMC), de los que desde hace largo tiempo se sabe que son adecuados para la preparación comercial de polioléres por polimerización con apertura de anillo de óxidos de alquileo en presencia de compuestos iniciadores adecuados y que el óxido de propileno racémico utilizado a este respecto preferentemente como óxido de alquileo se polimeriza atácticamente. Como consecuencia de ello los polipropilenglicoles preparados por catálisis con DMC son productos amorfos, líquidos con viscosidad relativamente baja.

Los catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento para la preparación de los diluyentes reactivos o plastificantes reactivos usados conforme a la invención son básicamente conocidos y están descritos detalladamente en el estado de la técnica. Preferentemente se utilizan catalizadores de DMC de alta actividad, que p.ej. están descritos en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 0 700 949, EP-A 0 743 093, EP-A 0 761 708, WO 1997/040086, WO 1998/016310 y WO 2000/047649. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC de alta actividad descritos en el documento EP-A 0 700 949, que además de un compuesto de cianuro bimetálico (p.ej. hexacianocobaltato(III) de cinc y un ligando de complejo orgánico (p.ej. terc-butanol) contienen además un poliéter con un peso molecular promedio en número mayor que 500 g/mol.

También pueden usarse catalizadores básicos como por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, hidruros de metal alcalino, carboxilatos de metal alcalino, hidróxidos alcalinotérreos o aminas, pues estos polimerizan el óxido de propileno racémico igualmente atácticamente. Es un inconveniente en estos catalizadores su basicidad, que puede impedir el endurecimiento de las resinas de recubrimiento que contienen grupos silano bajo la acción de humedad en casos en los que el endurecimiento deba realizarse catalizado con ácido. Por consiguiente en general es necesaria la separación de trazas básicas del catalizador por pasos de procesamiento, por ejemplo por procedimientos de intercambio iónico.

Como moléculas iniciadoras se usan preferentemente compuestos con pesos moleculares de 32 a 10000 y un átomo de hidrógeno activo de Zerewininoff por molécula. A modo de ejemplo son de mencionar: metanol, etanol, butanol, butildiglicol, 2-etilhexanol, alcohol oleílico, alcohol estearílico, fenol, naftol y mercaptoetanol.

El hidrógeno unido a N, O o S se designa como hidrógeno activo de Zerewininoff (algunas veces también solo como "hidrógeno activo") si conforme a un procedimiento encontrado por Zerewininoff proporciona metano por reacción con yoduro de metilmagnesio. Son ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo de Zerewininoff compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol como grupos funcionales.

Como óxidos de alquileno se utilizan por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno u óxido de isobutileno. Con especial preferencia se usan óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Los epóxidos pueden dosificarse solos como sustancias individuales, sucesivamente o en mezcla. Si se dosifican sucesivamente distintos epóxidos se obtienen cadenas de poliéter con estructuras de bloques. En el caso de dosificación mixta resultan estructuras de bloque mixtas.

Como compuestos que presentan al menos un grupo epoxi y al menos un átomo de silicio que porta un resto hidrolizable pueden usarse por ejemplo 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano, 3-(glicidoxipropil)triethoxisilano, 3-(glicidoxipropil)metildimetoxisilano, o 3-(glicidoxipropil)metildietoxisilano o los correspondientes α -compuestos 3-(glicidoximetil)trimetoxisilano, 3-(glicidoximetil)triethoxisilano, 3-(glicidoximetil)metildimetoxisilano o 3-(glicidoximetil)metildietoxisilano. Los compuestos que presentan al menos un grupo epoxi y al menos un átomo de silicio que porta un resto hidrolizable pueden usarse solos o como mezclas. Son preferidos 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano y/o 3-(glicidoxipropil)triethoxisilano. En lo que sigue estos compuestos se designan como epoxisilano.

En particular el procedimiento puede llevarse a cabo conforme a las siguientes variantes de procedimiento A), B), C):

A) El compuesto iniciador que contiene un átomo de hidrógeno activo de Zerewininoff por molécula, en lo que sigue denominado "iniciador", se dispone en el reactor. Si como catalizadores se usan los compuestos de DMC de utilización preferida, el índice de OH del iniciador no debería superar valores de 600 mg de KOH/g. Para hacer accesibles a un procedimiento semejante también iniciadores con un índice de OH mayor, pueden prepararse primeramente a partir de estos, por ejemplo mediante catálisis básica por adición de óxido de alquileno, prepolímeros con un índice de OH correspondientemente reducido, que, después de cuidadosa separación de trazas básicas de catalizador, pueden utilizarse en el procedimiento. También pueden usarse mezclas de 2 y más iniciadores.

A los iniciadores se les añade ahora el catalizador de adición de óxido de alquileno, preferentemente un catalizador de DMC. Si se usan catalizadores básicos como por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, hidruros de metal alcalino, carboxilatos de metal alcalino, hidróxidos alcalinotérreos o aminas, se recomienda liberar la mezcla de reacción de agua mediante vacío y/o arrastre con gas inerte. También cuando se utilizan catalizadores de DMC debería realizarse antes del comienzo de la dosificación del epóxido un paso de arrastre a la temperatura de reacción, no obstante al menos a 60 °C. Las cantidades de catalizador a utilizar varían en el caso de los catalizadores de DMC a utilizar preferentemente entre 10 y 1000 ppm. Preferentemente se utilizan cantidades de catalizadores de DMC entre 10 y 300 ppm. Los catalizadores básicos se utilizan en general en mayores concentraciones de 100 a 10.000 ppm. Estos datos de concentraciones de catalizador se refieren a la masa total de producto final en la respectiva mezcla de reacción. Las temperaturas de reacción se mueven entre 50 °C y 170 °C, preferentemente entre 70 °C y 160 °C, con especial preferencia entre 85 °C y 160 °C, y con muy especial preferencia entre 110 °C y 160 °C. Durante la fase de la dosificación de epóxido las temperaturas de

reacción pueden variarse también en los intervalos indicados.

El (los) óxido(s) de alquileo se polimeriza(n) ahora conjuntamente con el (los) epoxisilano(s) sobre el o los iniciador(es). Para ello el (los) óxido(s) de alquileo y el (los) epoxisilano(s) se dosifican en el reactor de modo que los límites de presión técnicos de seguridad del sistema no se sobrepasen. En el caso de los catalizadores de DMC a utilizar preferentemente puede ser preciso activar el catalizador mediante dosificación de una pequeña cantidad de epóxido (2 a 10% en peso referido a la masa que se encuentra al principio en el reactor). La activación de un catalizador de DMC se hace manifiesta en general por un incremento de la presión inicial al que sigue una caída de presión acelerada. En la fase de dosificación principal los epóxidos pueden dosificarse mezclados entre sí o también mezclados con los epoxisilanos, pero también es posible dosificar los epóxidos sucesivamente y/o también separados temporalmente de los epoxisilanos. Según la estrategia de dosificación se obtienen cadenas de poliéter con unidades estructurales monoméricas distribuidas estadísticamente por la longitud del contorno o cadenas de poliéter con estructuras de bloques. Preferentemente al final de la fase de dosificación se dosifica epóxido puro o mezcla de epóxidos sin epoxisilano para asegurar una reacción total del epoxisilano. La relación entre iniciadores que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewinoff y epóxidos y epoxisilanos puede variarse en amplios límites. Son posibles intervalos de 0,03 a 5 mol, preferentemente de 0,03 a 1 mol y con especial preferencia de 0,03 a 0,25 mol de átomos de hidrógeno activos de Zerewinoff por kg de producto. La relación entre epoxisilano y átomos de hidrógeno activos de Zerewinoff también puede variarse ampliamente. Las relaciones típicas se encuentran en intervalos de 0,5 a 5 mol de epoxisilano por mol de átomos de hidrógeno activos de Zerewinoff, siendo preferidas relaciones entre 0,5 y 2 mol de epoxisilano por mol de átomos de hidrógeno activos de Zerewinoff.

Tras la finalización de la fase de dosificación de epóxido o de la fase de dosificación de epóxido y epoxisilano sigue habitualmente una fase de post-reacción en la que pueden reaccionar grupos epoxi que no hayan reaccionado todavía.

B) Si en los procesos catalizados con DMC deben utilizarse iniciadores con índices de OH mayores que 600 mg de KOH, se ofrece como variante de procedimiento, además del alargamiento previo anteriormente mencionado del iniciador, también el llamado procedimiento de dosificación del iniciador continuo que se ha dado a conocer en el documento WO 1997/29146. A este respecto el iniciador no se dispone en el reactor, sino que se alimenta continuamente durante la reacción al reactor además del (de los) óxido(s) de alquileo y del (de los) epoxisilano(s). Como medio iniciador para la reacción pueden disponerse en este procedimiento prepolímeros obtenidos por adición de epóxido a compuestos iniciadores que contienen un átomo de hidrógeno activo de Zerewinoff por molécula, siendo especialmente ventajoso el uso de pequeñas cantidades del propio producto a preparar. El (pre)producto a disponer como medio iniciador se añade como se ha expuesto anteriormente antes del inicio de las dosificaciones con cantidades de catalizador de DMC y debe poseer un índice de OH teórico de 5 a 600 mg de KOH/g. La cantidad de (pre)producto a usar ventajosamente depende de la respectiva geometría del reactor y agitador así como del diseño del dispositivo de calefacción y refrigeración. Debe pues elegirse que la mezcla de reacción pueda agitarse bien, además el calor de reacción debería poderse evacuar fácilmente, o poderse calentar el contenido del reactor fácilmente. En esta variante de procedimiento la dosificación del iniciador finaliza habitualmente antes del fin de la dosificación de epóxido y epoxisilano para poder adicionar a todos los compuestos iniciadores en cantidad suficiente epóxido o epoxisilano y poder obtener por consiguiente productos homogéneos. Naturalmente después de finalizar la fase de dosificación de iniciador también puede modificarse la composición de la mezcla de epóxido/epoxisilano, con lo que conforme a esta variante de procedimiento también son accesibles cadenas de poliéter con estructuras de bloques.

C) Los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos usados conforme a la invención pueden prepararse también de modo totalmente continuo conforme a un procedimiento como el descrito en el documento WO 1998/003571 para la preparación de poliéteres. A este respecto además de epóxido, epoxisilano e iniciador(mezcla de) se alimenta también al reactor el catalizador de DMC continuamente en condiciones de alcoxilación y el producto se retira continuamente después de un tiempo de permanencia medio en el reactor preseleccionable. En esta variante de procedimiento solo pueden obtenerse cadenas de poliéter con estructuras de bloques mediante el uso de cascadas de reactores.

El uso conforme a la invención de los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos para resinas que contienen grupos silano que endurecen con humedad puede realizarse de modo diverso y ventajoso en sistemas de recubrimiento, sellado y adhesivos. Para ello los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos conforme a la invención se formulan conforme a procedimientos conocidos con resinas que contienen grupos silano que endurecen con humedad y con las cargas, pigmentos, plastificantes, secantes, aditivos, agentes fotoprotectores, antioxidantes, agentes de tixotropía, catalizadores, agentes de adherencia y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos habituales a este respecto. Como resinas adecuadas pueden utilizarse polímeros basados en polisiloxanos, poliéteres, poliuretanos, poliacrílatos u otros polímeros que presenten grupos silano reactivos con humedad. Como cargas adecuadas pueden utilizarse cretas precipitadas o molidas, óxidos, sulfatos, silicatos, hidróxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos metálicos. Otras cargas son p.ej. cargas reforzantes y no reforzantes como hollín, sílices precipitadas, sílices pirógenas, cuarzo molido o fibras diversas. Las cargas pueden dado el caso estar modificadas

superficialmente. Pueden utilizarse con especial preferencia cretas precipitadas o molidas así como sílices pirógenas. También pueden utilizarse mezclas de cargas.

Como plastificantes adecuados son de mencionar a modo de ejemplo ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido adípico, ésteres de ácidos alquilsulfónicos del fenol o ésteres del ácido fosfórico. También pueden usarse como plastificantes hidrocarburos de cadena larga, poliéteres y aceites vegetales.

Como agentes de tixotropía son de mencionar por ejemplo sílices pirógenas, 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 como es sabido promueven la policondensación de silanos. Son compuestos organometálicos especialmente adecuados en particular compuestos del estaño y del 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 usarse dado el caso 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 bisacetoacetato de etilo-titanato de diisobutilo. Para el uso solo de catalizadores amínicos son adecuados en particular aquellos que presentan una fuerza básica particularmente 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. Además también pueden utilizarse ácidos próticos como por ejemplo ácido p-toluensulfónico, ácido dodecibencenosulfónico u otros ácidos de Brønstedt compatibles con la formulación respectiva. También es posible una combinación de distintos catalizadores.

Como secantes son de mencionar en particular compuestos de alcoxisililo como viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano u otros compuestos de silano de bajo peso molecular. También pueden utilizarse como secantes isocianatos altamente reactivos como por ejemplo 4-toluensulfonilisocianato.

Como agentes de adherencia pueden utilizarse los silanos conocidos, como por ejemplo aminosilanos como aminopropiltrimetoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, N-butil-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-aminopropiltrimetoxisilano, pero también N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxi y/o N-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxi-silano, cloropropiltrimetoxisilano, epoxisilanos como los mencionados anteriormente y/o mercaptosilanos como mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptopropilmetildimetoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano o mercaptopropilmetildietoxisilano.

Además los sistemas de recubrimiento, sellado y adhesivos pueden formularse con distintos aditivos. Estos están parcialmente adaptados en parte específicamente a las resinas respectivamente usadas y son conocidos para el técnico en la materia.

Los sistemas de recubrimiento, sellado y adhesivos basados en resinas que contienen grupos silano que endurecen con humedad pueden, por el uso conforme a la invención de los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos, alcanzar una viscosidad más baja adaptada a la aplicación y/o presentar en estado endurecido una menor dureza y/o mayor dilatabilidad. Mediante el uso conforme a la invención de los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos se pueden formular sistemas de recubrimiento, sellado y adhesivos que frente a los disolventes y plastificantes habituales presentan las ventajas de la menor contracción volumétrica, de la menor migración y del menor potencial ecotóxico. De este modo pueden resultar otras ventajas como una mejor adherencia, una menor contaminación de las zonas marginales o una mejor capacidad de sobrepintado.

Ejemplos

Materias primas usadas

IRGANOX® 1076: 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen. DE)
Butildiglicol: Dietilenglicolmonobutíler

Ejemplo 1

A 242,9 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,023 g de un ácido fosfórico del 83% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,229 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 112 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno

(velocidad de dosificación: 872,6 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 416,8 g de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5030,2 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 885 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.013 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 640 mPas a 25 °C.

Ejemplo 2

A 242,8 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,029 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,216 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 89 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 853,6 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 353,8 g de 3-(glicidoxipropil)-trimethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5093,2 g) de modo que al terminar se habían dosificado todavía 870 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)-trimethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.001 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 520 mPas a 25 °C.

Ejemplo 3

A 121,4 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,011 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,200 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 91 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 776,9 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 417,0 g de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5151,6 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 882 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.014 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 2960 mPas a 25 °C.

Ejemplo 4

A 242,8 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,013 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 0,313 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 98 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 872,6 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 416,8 g de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5151,6 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 848 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 4,62 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.053 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 1150 mPas a 25 °C.

Ejemplo 5

A 242,8 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,026 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,202 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 112 kPa, por una caída de presión acelerada. Al terminar la dosificación de otros 2660,1 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 1064 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 416,8 g de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (2670,1 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 858 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)-triethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h el contenido del reactor se

desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.105 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 675 mPas a 25 °C.

Ejemplo 6

5 A 242,9 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,028 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,237 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de una mezcla 1:1 de óxido de propileno y óxido de etileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 121 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de
10 otros 300 g de la mezcla 1:1 de óxido de propileno y óxido de etileno (velocidad de dosificación: 871,4 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 416,8 g de 3-(glicidoxipropil)triethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con la mezcla de óxido de propileno/óxido de etileno restante (5022,9 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 947 g de la mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)triethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 1,33 h el
15 contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.013 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 700 mPas a 25 °C.

Ejemplo 7

A 121,7 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,011 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,245 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 121 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 907,2 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de
25 208,4 g de 3-(glicidoxipropil)triethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5360,1 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 924 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)triethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 1 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.001 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 2190 mPas a 25 °C.

30 Ejemplo 8

A 121,5 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,014 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,205 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se
35 activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 110 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 898,3 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 417,0 g de 3-(glicidoxipropil)trimethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5214,6 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 916 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de
40 3-(glicidoxipropil)trimethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.037 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 1400 mPas a 25 °C.

Ejemplo 9

A 121,4 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,014 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,220 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se
45 activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 110 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 200 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 905,7 g/h) se inició la co-dosificación de 417,0 g de 3-(glicidoxipropil)trimethoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5314,5 g) a 130 °C de modo que al terminar se dosificaron todavía 897 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)trimethoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 130 °C a
50 vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.009 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 740 mPas a 25 °C.

Ejemplo 10

A 121,6 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,011 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,237 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 110 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 937,8 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 176,9 g de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5391,8 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 927 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 1 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.021 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 1490 mPas a 25 °C.

Ejemplo 11

A 121,6 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,013 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,225 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 132 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 934,9 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 101,1 g de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5467,6 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 980 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 1 h el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a 85 °C a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.027 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 1970 mPas a 25 °C.

Ejemplo 12

A 122,0 g de butildiglicol se les añadieron en un autoclave de laboratorio 10-1 0,015 g de un ácido fosfórico del 85% en peso y se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de esto se añadieron 1,274 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 450 rpm durante 30 min introduciendo 50 ml de nitrógeno por min. Con agitación (450 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno, lo que pudo apreciarse, tras un incremento de presión de 5 kPa a 88 kPa, por una caída de presión acelerada. Después de la dosificación de otros 300 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 963,8 g/h) se redujo la temperatura de reacción a 85 °C y se inició la co-dosificación de 354,0 g de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (5106,6 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 981 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 15 min se calentó de nuevo a 130 °C y se dosificaron 108,0 g de óxido de butileno en el transcurso de 33 min. Después de un tiempo de post-reacción de 1 h a 130 °C el contenido del reactor se desgasificó durante 30 min a vacío (1 kPa), después de lo cual se añadieron 3.060 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 960 mPas a 25 °C.

Ejemplo 13

Se añadieron en un autoclave de laboratorio 2-1 150,0 g de propoxilato de butildiglicol con un índice de OH de 37,3 mg de KOH/g. Después de esto se añadieron 0,28 g de catalizador de DMC y el contenido del reactor se sometió a arrastre a 80 °C y con agitación a 800 rpm durante 30 min introduciendo nitrógeno a 10 kPa abs. Con agitación (1200 rpm) se calentó a 130 °C y el catalizador de DMC se activó por adición de 10 g de óxido de propileno. Después de la dosificación de otros 50 g de óxido de propileno (velocidad de dosificación: 306 g/h) se inició la co-dosificación de 23,6 g de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Estos se dosificaron conjuntamente con el óxido de propileno restante (1166,4 g) de modo que al terminar se dosificaron todavía 308 g de óxido de propileno sin dosificación paralela de 3-(glicidoxipropil)trimetoxisilano. Después de un tiempo de post-reacción de 2 h a 130 °C el contenido del reactor se desgasificó durante 60 min a 130 °C a vacío (1,5 kPa), después de lo cual se añadieron 0,7 g de IRGANOX® 1076. El producto presentaba una viscosidad de 8688 mPas a 25 °C.

Comprobación de la tendencia a la migración

Como ejemplo comparativo se mezclaron en un disolventador 50 g de Desmoseal® S XP 2636 (poliuretano terminado en silano, Bayer MaterialScience AG) con 50 g de Jayflex® DINP (plastificante, ExxonMobil GmbH) y 0,5 g de Lupragen® N 700 (catalizador, BASF SE). El ejemplo conforme a la invención se preparó correspondientemente

mezclando Desmoseal[®] S XP 2636 con el diluyente reactivo del Ejemplo 1 y Lupragen[®] N 700. A continuación las mezclas se vertieron respectivamente sobre una placa de teflón y se endurecieron durante 14 días en condiciones normales (23 °C / 50% de h.r.a.).

- 5 Se transfirieron películas de ambos ejemplos a un aparato de Soxhlet y se extrajeron con n-hexano durante 8 h a reflujo. El residuo de extracción se secó en un armario de secado a 100 °C y entonces se pesó. La tabla siguiente muestra los resultados:

	Película con diluyente reactivo del Ejemplo 1	Película con DINP como ejemplo comparativo
Peso de muestra	9,9250 g	10,492 g
Residuo de extracción	2,6793 g	4,9768 g
Residuo de extracción	27,0% en peso	47,4% en peso

- 10 Aquí se muestra claramente la ventaja de los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos conforme a la invención. Mientras que el plastificante del ejemplo comparativo puede extraerse casi completamente, del ejemplo conforme a la invención solo pueden extraerse aproximadamente la mitad del diluyente reactivo/plastificante reactivo.

Formulación de una masa de sellado de juntas

En un disolventor planetario de vacío comercial con rascador de paredes y camisa de refrigeración se procesaron los siguientes componentes para obtener un sellante listo para el uso.

Paso 1

- | | | |
|----|------------------------|--|
| 15 | 18,8 partes en peso de | Desmoseal [®] S XP 2636 (Bayer MaterialScience AG) |
| | 23,2 partes en peso de | Diluyente reactivo conforme a la invención o plastificante (ejemplo comparativo) |
| | 51,3 partes en peso de | Socal [®] U1S2 (creta precipitada, Solvay GmbH) |
| | 3,1 partes en peso de | Tronox [®] 435 (pigmento, Tronox Pigments GmbH) |
| | 0,5 partes en peso de | Tinuvin [®] 292 (absorbente de UV, Ciba AG) |
| 20 | 0,5 partes en peso de | Tinuvin [®] 1130 (HALS, Ciba AG) |
| | 0,3 partes en peso de | Irganox [®] 1135 (antioxidante, Ciba AG) |
| | 1,4 partes en peso de | Dynasylan [®] VTMO (agente de secado, Evonik AG) |
| | 0,1 partes en peso de | Lupragen [®] N 700 (BASF SE) |

- 25 El paso 1 de la mezcla se dispersó a una presión de 20 kPa durante un total de 15 minutos, de ellos 10 minutos a $n = 3000 \text{ min}^{-1}$ y otros 5 minutos a $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ con enfriamiento y vacío estático. A continuación se realizó la incorporación del

Paso 2

- 30 0,9 partes en peso de Dynasylan[®] 1189 (agente de adherencia, Evonik AG) durante 10 minutos a $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ con enfriamiento. A este respecto se procedió durante 5 minutos a vacío estático y otros 5 minutos a vacío dinámico.

El producto se envasó en un cartucho de polietileno comercial y se almacenó a temperatura ambiente.

Después de un almacenamiento de un día se prepararon películas de aprox. 2 mm de espesor con las masas de sellado.

- 35 Las siguientes propiedades mecánicas se determinaron después de endurecimiento de catorce días de las películas a 24 °C y 50% de humedad relativa del aire:

	Ejemplo comparativo DINP	Ejemplo comparativo Mesamoll®	Ejemplo según la invención Diluyente reactivo del Ej. 1	Ejemplo según la invención Diluyente reactivo del Ej. 4	Ejemplo según la invención Diluyente reactivo del Ej. 7
Resistencia a tracción (DIN 53504) [N/mm ²]	3,5	3,6	3,7	3,5	3,6
Módulo 100% (DIN 52455/1) [N/mm ²]	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3
Alargamiento de rotura (DIN 53504) [%]	932	927	1053	904	915
Dureza Shore A (DIN 53505)	19	24	19	2,2	23
Pegajosidad 1/3/7/14d*	1/1/1/1	1/1/1/1	1/1/1/1	2/1/1/1	2/1/1/1
* Escala de 1 a 5 1 = no pegajoso, 3 = ligera pegajosidad superficial, se adhieren partes de suciedad, 5 = material fuertemente adherente, apenas puede separarse del material adherido					

Aquí se muestra claramente que los diluyentes reactivos/plastificantes reactivos conforme a la invención muestran propiedades mecánicas comparables o incluso superiores a las de los plastificantes no reactivos habituales.

Formulación de un adhesivo para pavimentos

- 5 En un disolventor planetario de vacío comercial con rascador de paredes y camisa de refrigeración se procesaron los siguientes componentes para obtener un adhesivo listo para el uso.

Paso 1

10	26,4 partes en peso de	Desmoseal® S XP 2636 (Bayer MaterialScience AG)
	13,1 partes en peso de	Diluyente reactivo conforme a la invención o plastificante (ejemplo comparativo)
	55,1 partes en peso de	Omyalite® 95T (creta precipitada, Omya)
	0,3 partes en peso de	Bayferrox® 415 (pigmento, Lanxess AG)
	0,4 partes en peso de	Irganox® 1135 (Ciba AG)
	0,8 partes en peso de	Cab- O- Sil® TS 720 (sílice pirógena, Cabot Corp.)
15	2,3 partes en peso de	Dynasylan® VTMO (Evonik AG)
	0,1 partes en peso de	Lupragen® N 700 (BASF SE)

- 15 El paso 1 de la mezcla se dispersó a una presión de 20 kPa durante un total de 15 minutos, de ellos 10 minutos a $n = 3000 \text{ min}^{-1}$ y otros 5 minutos a $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ con enfriamiento y vacío estático. A continuación se realizó la incorporación del

Paso 2

- 20 1,5 partes en peso de Dynasylan® 1146 (agente de adherencia, Evonik AG) durante 10 minutos a $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ con enfriamiento. A este respecto se procedió durante 5 minutos a vacío estático y otros 5 minutos a vacío dinámico.

El producto se envasó en un cartucho de polietileno comercial y se almacenó a temperatura ambiente.

Después de un almacenamiento de un día se prepararon con los adhesivos tanto películas de aprox. 2 mm de espesor como también probetas de haya/haya para la determinación de la resistencia al cizallamiento longitudinal.

- 25 Las siguientes propiedades mecánicas se determinaron después de siete días (resistencia al cizallamiento longitudinal) o catorce días (películas) de endurecimiento de las muestras a 24 °C y 50% de humedad relativa del aire:

	Ejemplo comparativo Mesamoll®	Ejemplo según la invención Diluyente reactivo del Ej. 1
Resistencia a tracción (DIN 53504) [N/mm ²]	3,0	3,2
Alargamiento de rotura (DIN 53504) [%]	189	218
Dureza Shore A (DIN 53505)	57	57
Resistencia al cizallamiento longitudinal 7d (DIN EN 14293), [N/mm ²]	3,3	3,1
Pegajosidad 1/3/7/14 d*	1/1/1/1	1/1/1/1
Inyectabilidad [s/50g]	34	35
* Escala de 1 a 5; 1 = no pegajoso, 3 = ligera pegajosidad superficial, se adhieren partes de suciedad, 5 = material fuertemente adherente, apenas puede separarse del material adherido		

- 30 Como inyectabilidad se determinó el tiempo que fue necesario para hacer salir a presión 50 g de adhesivo usando una pistola de cartucho neumática a una presión de 200 kPa a través de una punta del cartucho de 2,4 mm de diámetro.

Los valores de medición muestran el buen efecto reductor de la viscosidad del diluyente reactivo/plastificante

reactivo conforme a la invención.

Formulación de un adhesivo elástico

En un disolventor planetario de vacío comercial con rascador de paredes y camisa de refrigeración se procesaron los siguientes componentes para obtener un adhesivo listo para el uso.

5 Paso 1

	39,6 partes en peso de	Desmoseal® S XP 2458 (poliuretano terminado en silano, Bayer MaterialScience AG)
	8,6 partes en peso de	Diluyente reactivo conforme a la invención o plastificante (ejemplo comparativo)
	46,0 partes en peso de	Socal® U1S2 (Solvay GmbH)
	0,1 partes en peso de	Pasta negra (Lanxess AG)
10	0,5 partes en peso de	Irganox® 1135 (Ciba AG)
	1,6 partes en peso de	Cab-O- Sil® TS 720 (Cabot Corp.)
	2,4 partes en peso de	Dynasylan® VTMO (Evonik AG)
	0,1 partes en peso de	Lupragen® N 700 (BASF SE)

15 El paso 1 de la mezcla se dispersó a una presión de 20 kPa durante un total de 15 minutos, de ellos 10 minutos a $n = 3000 \text{ min}^{-1}$ y otros 5 minutos a $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ con enfriamiento y vacío estático. A continuación se realizó la incorporación del

Paso 2

20 1,1 partes en peso de Dynasylan® 1146 (Evonik AG)
durante 10 minutos a $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ con enfriamiento. A este respecto se procedió durante 5 minutos a vacío estático y otros 5 minutos a vacío dinámico.

El producto se envasó en un cartucho de polietileno comercial y se almacenó a temperatura ambiente.

Después de un almacenamiento de un día se prepararon películas de aprox. 2 mm de espesor con las masas de sellado.

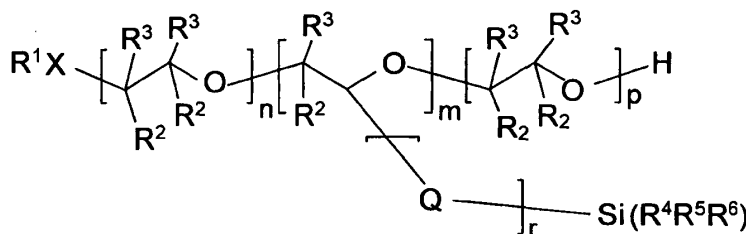
25 Las siguientes propiedades mecánicas se determinaron después de endurecimiento de catorce días de las películas a 24 °C y 50% de humedad relativa del aire:

	Ejemplo comparativo Mesamoll®	Ejemplo según la invención Diluyente reactivo del Ej. 1
Resistencia a tracción (DIN 53504) [N/mm ²]	3,0	3,1
Alargamiento de rotura (DIN 53504) [%]	181	218
Módulo 100% (DIN 52455/1) [N/mm ²]	2,3	2,2
Dureza Shore A (DIN 53505)	63	62
Pegajosidad 1/3/7/14d*	1/1/1/1	1/1/1/1
* Escala de 1 a 5; 1 = no pegajoso, 3 = ligera pegajosidad superficial, se adhieren partes de suciedad, 5 = material fuertemente adherente, apenas puede separarse del material adherido		

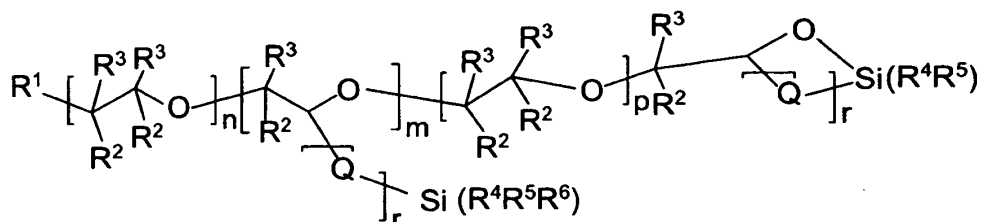
REIVINDICACIONES

1. Uso de mezclas que contienen compuestos de las estructuras generales I, II, III y IV

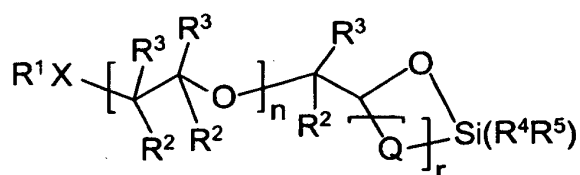
I:



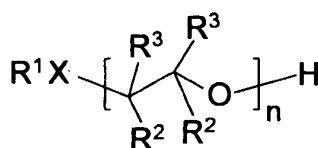
II:



III:



IV:



en las que

a) R^1 significa un radical de molécula iniciadora monofuncional como por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo, fenilo y X un heteroátomo, preferentemente oxígeno, y el átomo de hidrógeno en R^1XH es un átomo de hidrógeno activo de Zerewininoff,

b) R^2 y R^3 independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto alquilo C_1-C_4 o un resto fenilo, siendo preferidos átomos de hidrógeno y/o grupos metilo y los grupos R^2 y R^3 unidos a un átomo de C pueden ser iguales o distintos entre sí,

c) $[Q]_r$ representa una cadena constituida por átomos de oxígeno y carbono de la longitud r, con r = suma de los átomos de carbono y oxígeno, en la que eventuales valencias libres están saturadas con átomos de hidrógeno o restos alquilo, no están presentes átomos de oxígeno unidos entre sí (estructuras de peróxido), el silicio en la cadena de $[Q]_r$ está siempre unido a través de carbono, la cadena de $[Q]_r$ puede estar también constituida totalmente sin oxígeno y r puede adoptar valores entre 1 y 20,

d) R^4 , R^5 y R^6 significan alquilo u O-alquilo con la condición de que en las estructuras I y II al menos uno de los restos R^4 , R^5 y R^6 que se encuentran en el átomo de Si unido no cíclicamente es un O-alquilo y en las estructuras II y III al menos uno de los restos R^4 y R^5 del átomo de Si unido al grupo terminal cíclico es un O-

alquilo,

e) $p + n$ en la estructura I puede adoptar valores entre 5 y 300 y m valores entre 1 y 5, estando las m unidades monoméricas que portan grupos de silicio distribuidas estadísticamente entre las $p + n$ unidades monoméricas sin grupos de silicio,

5 **f)** $p + n$ en la estructura II puede adoptar valores entre 5 y 300 y m valores entre 1 y 5, estando las m unidades monoméricas con átomos de Si unidos no cíclicamente distribuidas estadísticamente entre las $p + n$ unidades monoméricas sin grupos de silicio,

g) n en las estructuras III y IV puede adoptar valores entre 5 y 300 y

h) las estructuras I, II y III están presentes en al menos 10% en peso en la mezcla,

10 como diluyentes reactivos o plastificantes reactivos en agentes de recubrimiento, adhesivos o sellantes.