

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 613**

51 Int. Cl.:

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2011 E 11701253 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2531559**

54 Título: **Composiciones curables con propiedades frente a incendios mejoradas**

30 Prioridad:

04.02.2010 DE 102010001588

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

23.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOHL, MATTHIAS;
BOLTE, ANDREAS;
SPIELKAMP, NICK;
PRÖBSTER, MANFRED y
YILMAZOGLU, DENIZ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 529 613 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables con propiedades frente a incendios mejoradas

5 La invención se refiere a composiciones curables con propiedades frente a incendios mejoradas, que se basan en una mezcla de poliéteres o poli(ésteres de ácido acrílico) modificados con silano y al menos un poli(dialquilsiloxano) especial. La invención se refiere además al uso de composiciones de este tipo como adhesivo, sustancia obturadora o sustancia de revestimiento, en particular para el acabado de un sustrato con un revestimiento elástico resistente a las llamas, a un revestimiento que puede obtenerse a este respecto, así como al uso de los poli(dialquilsiloxanos) especiales para la mejora del comportamiento frente a incendios de una composición curable a base de los mencionados poliéteres o poli(ésteres de ácido acrílico) modificados con silano.

15 Los adhesivos, las sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento que endurecen con humedad de uno y dos componentes desempeñan desde hace años un importante papel en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sustancias obturadoras de poliuretano con grupos isocianato libres y los adhesivos y sustancias obturadoras de silicona tradicionales a base de poli(dimetilsiloxanos) se han usado últimamente también cada vez con más intensidad los denominados adhesivos y sustancias obturadoras modificados con silano. En comparación con los adhesivos y sustancias obturadoras de poliuretano, los adhesivos y sustancias obturadoras modificados con silano presentan la ventaja de que están libres de grupos isocianato, en particular de diisocianatos monoméricos. Además, éstos se caracterizan por un amplio espectro de adhesión sobre una multiplicidad de sustratos sin pretratamiento de la superficie mediante imprimación. También en comparación con adhesivos y sustancias obturadoras de silicona tradicionales a base de dimetilpolisiloxanos, los adhesivos y sustancias obturadoras modificados con silano presentan sobre una multiplicidad de sustratos un comportamiento de adhesión claramente mejor. Además, los adhesivos y sustancias obturadoras de silicona tradicionales a diferencia de los adhesivos y sustancias obturadoras modificados con silano no pueden revestirse por encima y se ensucian más fácilmente. Los adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento modificados con silano son por tanto en muchos casos de aplicación los sistemas de elección.

30 A este respecto, los requerimientos de adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento son múltiples y son distintos dependiendo del fin de uso. Naturalmente deben cumplir los adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento en primer lugar una vez su fin primario, es decir deben adherirse, obturar de manera eficaz o deben formar revestimientos estables y que se adhieran bien. Sin embargo también otros factores, tales como la capacidad de revestimiento superior, la estabilidad a largo plazo o el comportamiento con carga térmica, por ejemplo en el caso de un incendio, desempeñan un gran papel. Esto último es en particular de importancia decisiva cuando los adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento deben usarse en la construcción de edificios, construcción de vehículos o construcción de instalaciones, en particular cuando las instalaciones sirven para el procesamiento o el transporte de sustancias altamente inflamables o incluso explosivas, tal como es este el caso con frecuencia por ejemplo en la industria química o de procesamiento de petróleo.

40 Para tales aplicaciones se desarrollaron y se usaron con éxito ya distintos adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento a base de polímeros modificados con silano. Éstos se usan por ejemplo para el revestimiento elástico y la adhesión de instalaciones de tubos y recipientes y para el revestimiento de materiales aislantes que se usan por su parte en la construcción de correspondientes instalaciones. Los productos se basan por regla general en poliéteres o poli(ésteres de ácido acrílico) modificados con silano. Para la obtención de propiedades ignífugas se mezclan grandes cantidades de aditivos resistentes a las llamas. Debido a los requerimientos constantemente crecientes de la estabilidad frente a incendios de los materiales usados en determinadas áreas, es necesario sin embargo mejorar aún más el comportamiento frente a incendios de los adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento.

50 Para su uso en la construcción de edificios, el documento EP 0 839 853 A1 propone emulsiones de silicona que pueden pulverizarse, que se basan en un producto de reacción de siliconas clásicas con un siloxano o silano con funcionalidad aminoxilo. La emulsión contiene además agua, tensioactivo y una carga especial. Dado que según esto se trata de un sistema a base de dimetilpolisiloxanos, éste presenta los inconvenientes ya mencionados anteriormente de los adhesivos y sustancias obturadoras de silicona. En particular no es satisfactoria la adhesión sobre una serie de materiales.

60 Por el documento US 2004/0204539 A1 se conocen mezclas de un solo componente de curado rápido que contienen polímeros con alcóxilisilano terminal. Como polímeros se tienen en cuenta a este respecto aquéllos con una estructura principal orgánica, sin embargo también aquéllos cuya estructura principal polimérica se forme total o al menos parcialmente de un organosiloxano. Generalmente se indica que pueden usarse mezclas de polímeros con distintas cadenas principales, sin embargo no se encuentra una revelación concreta de una mezcla que contiene un polímero con estructura principal orgánica y un polímero a base de organosiloxano. Las mezclas descritas deben curarse rápidamente, no se habla del comportamiento frente a incendios. De manera correspondiente a esto se menciona la adición de un aditivo resistente a las llamas también sólo marginalmente en la enumeración de una multiplicidad de posibles otros coadyuvantes.

65

Objeto del documento WO 2007/048538 A1 son polímeros modificados con α -etoxisilano, en cuyo curado se libera poco metanol y que presentan una velocidad de curado aceptable. Como posible base polimérica se mencionan además de una multiplicidad de los más distintos polímeros orgánicos también resinas de silicona. Tampoco en este caso se da a conocer ninguna mezcla de polímeros, presentando un polímero una estructura principal orgánica y basándose un segundo polímero en organosiloxano. De nuevo no se habla del comportamiento frente a incendios. Únicamente en el contexto de una enumeración de aditivos opcionales se menciona la adición de distintos agentes ignífugos.

Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición una composición reticulable que formara la base para un adhesivo, sustancia obturadora y sustancia de revestimiento a base de un polímero orgánico modificado con silano, que pudiera formularse tanto en un solo componente, como en dos o más componentes, y que mostrara buena estabilidad frente a incendios.

Las ventajas de los adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento conocidos a base de polímeros modificados con silano, tales como buena capacidad de extensión y buen comportamiento de aplicación, buena adhesión sobre muchas bases, así como alta elasticidad, alta resistencia, buena resistencia a la abrasión y resistencia a la intemperie de las preparaciones curadas, lógicamente deben conservarse a este respecto. Además en lo posible debe poder prescindirse del uso de sustancias que contienen halógeno o antimonio.

Sorprendentemente se encontró que el objetivo se soluciona mediante el uso de poli(dialquilsiloxanos) especiales en composiciones curables a base de determinados poliéteres o poli(ésteres de ácido acrílico) modificados con silano.

Por tanto, el objeto de la invención es una composición curable que comprende

- a) al menos un polímero orgánico, seleccionado de poliéteres y poli(ésteres de ácido acrílico), en el que el polímero orgánico presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



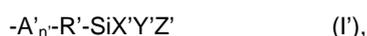
en la que

A representa una unidad de enlace divalente, seleccionada del grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato y sulfinato y el átomo de oxígeno y nitrógeno,

R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C, cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida eventualmente por un heteroátomo, y

X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C_1-C_8 , alcoxilo C_1-C_8 o aciloxilo C_1-C_8 , en los que al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C_1-C_8 o aciloxilo C_1-C_8 , y n es 0 o 1,

- b) al menos un poli(dialquilsiloxano) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I')



en la que

A' representa una unidad de enlace divalente, seleccionada del grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato y sulfinato y el átomo de oxígeno y nitrógeno,

R' es un enlace directo o un resto hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C, cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida eventualmente por un heteroátomo, y

X', Y', Z' independientemente entre sí son restos vinílicos, restos alcoxilo C_1-C_8 o aciloxilo C_1-C_8 , en los que al menos uno de los restos es un grupo vinilo y al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C_1-C_8 o aciloxilo C_1-C_8 , y n' es 0 o 1, y

- c) al menos un aditivo resistente a las llamas, seleccionado de fósforo rojo, compuestos de organofósforo, polifosfato de amonio, hidróxidos metálicos, grafito expansible, borato de cinc y sales de melamina.

Una composición de este tipo muestra propiedades de adhesión excelentes sobre los más distintos sustratos, permite adhesiones y revestimientos altamente elásticos mediante la extensibilidad muy alta tras el curado y se caracteriza en particular por un comportamiento frente a incendios excelente.

Por un comportamiento frente a incendios excelente ha de extenderse a este respecto que las composiciones curables y los productos que pueden obtenerse a partir de las mismas pueden inflamarse difícilmente y presentan propiedades de autoextinción. En particular por esto ha de entenderse que las composiciones curables y los productos curados que pueden obtenerse a partir de las mismas se inflaman sólo a temperaturas más altas y/o exposición directa a las llamas más larga y/o tras la exposición directa a las llamas hasta la inflamación y posterior eliminación de la llama se extinguen independientemente de manera más rápida que una composición curable, que

se diferencia de una composición de acuerdo con la invención mediante la sustitución del poli(dialquilsiloxano) b) por otro polímero orgánico a).

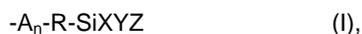
Además de la mejora notable del comportamiento frente a incendios sorprende también que las mezclas no curadas no muestran durante el almacenamiento ningún tipo de problema de estabilidad. Se sabe también que muchos polímeros de silicona clásicos no son compatibles con polímeros modificados con silano, y las mezclas de estos componentes muestran con frecuencia separación / disgregación en el cartucho u otros recipientes de almacenamiento. También es buena la miscibilidad con pastas catalizadoras, tales como se usan en adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento formulados con dos componentes a base de polímeros modificados con silano.

Por una composición curable se entiende una sustancia o una mezcla de varias sustancias que pueda curarse mediante medidas físicas o químicas. A este respecto, estas medidas químicas o físicas pueden consistir por ejemplo en la alimentación de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, sin embargo también de la manera más sencilla la puesta en contacto con humedad del aire, agua o un componente reactivo.

Por un poliéter se entiende un polímero, cuyas unidades de repetición orgánicas contienen funcionalidades éter C-O-C en la cadena principal. Entre los poliéteres no se incluyen con ello polímeros con grupos éter laterales, tales como por ejemplo los éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de viniléter. Tampoco los poliacetales tales como el polioximetileno (POM) figuran en general entre los poliéteres.

Por un poli(éster de ácido acrílico) se entiende un polímero a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que presenta por tanto como unidad de repetición el motivo estructural $-\text{CH}_2-\text{CR}^1(\text{COOR}^2)-$, en el que R^1 representa H o metilo y R^2 representa restos alquílicos lineales, ramificados, cíclicos y/o que contienen también sustituyentes funcionales. Preferentemente, R^1 representa H. R^2 representa preferentemente alquilo C_1-C_{10} eventualmente sustituido, de manera especialmente preferente representa alquilo C_1-C_4 eventualmente sustituido y de manera muy especialmente preferente representan metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxietilo.

La composición curable de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero orgánico, seleccionado de poliéteres y poli(ésteres de ácido acrílico), en el que el polímero orgánico presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



en la que A, R, X, Y, Z y n tienen los significados mencionados anteriormente. A continuación se designan estos polímeros orgánicos también como componente a) o polímero orgánico a).

A este respecto se entiende por una unidad de enlace divalente o bivalente A un grupo químico divalente que enlaza la estructura polimérica con el resto R del grupo terminal. La unidad de enlace divalente A puede formarse por ejemplo en la preparación del polímero de poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico) con alcoxisilano y/o aciloxisilano terminal, por ejemplo como grupo uretano (grupo carbamato) mediante la reacción de un poliéter funcionalizado con grupos hidroxilo con un isocianatosilano. A este respecto, la unidad de enlace bivalente tanto puede distinguirse como puede no distinguirse de características estructurales que se producen en la estructura polimérica subyacente. Esto último existe por ejemplo cuando ésta es idéntica con los puntos de enlace a las unidades de repetición de la estructura polimérica.

n es 0 o 1, es decir la unidad de enlace divalente A enlaza la estructura principal polimérica con el resto R (n = 1) o la estructura polimérica está unida o enlazada directamente con el resto R (n = 0).

El resto R es un resto de hidrocarburo divalente, que contiene eventualmente en la cadena principal de hidrocarburo un heteroátomo, con 1 a 12 átomos de carbono. Como heteroátomo puede estar contenido por ejemplo oxígeno (O) o nitrógeno (N). En el caso del resto de hidrocarburo puede tratarse por ejemplo de un resto alquileo de cadena lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. El resto de hidrocarburo puede ser saturado o insaturado.

X, Y y Z son independientemente entre sí restos alquilo C_1-C_8 , restos alcoxilo C_1-C_8 o restos aciloxilo C_1-C_8 . A este respecto, al menos uno de los restos X, Y, Z debe ser un grupo que puede hidrolizarse, es decir un resto alcoxilo C_1-C_8 o un resto aciloxilo C_1-C_8 . Como grupos que pueden hidrolizarse se seleccionan preferentemente grupos alcoxilo, en particular grupos metoxilo, etoxilo, propiloxilo y butiloxilo. Esto es ventajoso dado que durante el curado de composiciones que contienen grupos alcoxilo no se liberan sustancias que irritan las mucosas. Los alcoholes formados son inocuos en las cantidades liberadas y se evaporan. Por tanto son adecuadas tales composiciones en particular para el sector del bricolaje. Como grupos que pueden hidrolizarse pueden usarse sin embargo también grupos aciloxilo, tales como por ejemplo un grupo acetoxilo $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Preferentemente, uno de los restos X, Y y Z es un grupo alquilo y los dos restos que quedan representan respectivamente un grupo alcoxilo, o los tres restos X, Y y Z representan respectivamente un grupo alcoxilo.

Generalmente, los polímeros que contienen grupos di- o trialcóxisililo disponen de sitios de unión altamente reactivos que permiten un curado rápido, alto grado de reticulación y con ello buenas resistencias finales. La ventaja especial de grupos dialcóxisililo se encuentra en que las correspondientes composiciones tras el curado son más elásticas, más blandas y más flexibles que sistemas que contienen grupos trialcóxisililo. Éstas son adecuadas por tanto en particular para una aplicación como sustancias obturadoras. Además, éstas separan durante el curado aún menos alcohol y por tanto son especialmente interesantes cuando debe reducirse la cantidad de alcohol liberado. Con grupos trialcóxisililo por el contrario puede conseguirse un grado de reticulación más alto, lo que es especialmente ventajoso cuando tras el curado se desea una masa más dura, más sólida. Además los grupos trialcóxisililo son más reactivos, reticulan por tanto más rápidamente y reducen por consiguiente la cantidad eventualmente necesaria de catalizador y presentan ventajas durante el "flujo frío" (la estabilidad de conformación de un adhesivo correspondiente bajo la influencia de la acción de fuerza y eventualmente temperatura).

De manera especialmente preferente, X, Y y Z respectivamente son independientemente entre sí un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxilo o un grupo etoxilo. De manera especialmente preferente, X, Y y Z respectivamente son independientemente entre sí un grupo metilo o un grupo metoxilo. Los grupos metoxilo y etoxilo como grupos que pueden hidrolizarse comparativamente pequeños con bajo requerimiento estérico son muy reactivos y permiten por consiguiente un curado rápido también con bajo uso de catalizador. Por tanto son interesantes en particular para sistemas, en los que se desea un curado rápido, tal como por ejemplo en caso de adhesivos que deben presentar una alta adherencia inicial. Los compuestos con grupos alcóxisililo presentan dependiendo de la naturaleza de los restos alquilo en el átomo de oxígeno distintas reactividades en reacciones químicas. A este respecto, dentro de los grupos alcóxilo, el grupo metoxilo muestra la mayor reactividad. Puede recurrirse a grupos sililo de este tipo por tanto cuando se desea un curado especialmente rápido. Los restos alifáticos superiores tales como etoxilo producen una reactividad ya más baja del grupo alcóxisililo terminal, en comparación con grupos metoxilo, y pueden usarse ventajosamente para el desarrollo de velocidades de reticulación escalonadas. También combinaciones de los dos grupos abren posibilidades de conformación interesantes. Si se selecciona por ejemplo para X metoxilo y para Y etoxilo dentro del mismo grupo alcóxisililo, puede ajustarse la reactividad deseada de los grupos sililo terminales de manera especialmente precisa, en caso de que se consideren grupos sililo que portan exclusivamente grupos metoxilo como demasiado reactivos y se consideren los grupos sililo que portan grupos etoxilo como demasiado lentos para su fin de uso.

Además de grupos metoxilo y etoxilo pueden usarse lógicamente también restos superiores como grupos que pueden hidrolizarse, que de por sí presentan una reactividad más baja. Esto es especialmente interesante cuando por medio de la configuración de los grupos alcóxilo debe obtenerse un curado retardado.

Preferentemente, las composiciones curables de acuerdo con la invención contienen sin embargo al menos un polímero orgánico a) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I), en la que X, Y y Z respectivamente independientemente entre sí representan metilo, etilo, metoxilo o etoxilo, con la condición de que al menos dos de los restos X, Y y Z representen metoxilo o etoxilo. Se prefiere especialmente un polímero orgánico a) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I), en la que X, Y y Z representan metoxilo.

R es preferentemente un resto de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de C. También por la longitud de los restos de hidrocarburo que forman el elemento de unión entre la estructura polimérica y el resto sililo puede verse influida la velocidad de curado de la composición. En particular es R un resto metileno, etileno o 1,3-propileno. De manera especialmente preferente se usan restos metileno y 1,3-propileno. Los compuestos con alcóxisilano terminal con un grupo metileno como elemento de unión a la estructura polimérica (los denominados α -silanos) presentan una reactividad especialmente alta del grupo sililo terminal, lo que conduce a tiempos de fraguado acortados y con ello a un curado más rápido de formulaciones a base de tales polímeros. Generalmente, un alargamiento de la cadena de hidrocarburo de unión conduce a una reactividad reducida de los polímeros. En particular los γ -silanos (éstos contienen el resto propileno no ramificado como elemento de unión) presentan una relación equilibrada entre la reactividad necesaria (tiempos de curado aceptables) y el curado retardado (tiempo abierto, posibilidad de corrección tras realizar la adhesión). Mediante una combinación dirigida de módulos con α - y γ -alcóxisilano terminales puede verse influida de manera deseada por consiguiente la velocidad de curado de los sistemas.

Preferentemente, las composiciones curables de acuerdo con la invención contienen por tanto al menos un polímero orgánico a) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I), en la que R representa un resto metileno o 1,3-propileno.

A es de acuerdo con la invención un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato o sulfinato o un átomo de oxígeno o nitrógeno. La unidad de enlace A puede formarse en la preparación de los polímeros con sililo terminal, haciéndose reaccionar el polímero de estructura con un compuesto reactivo que lleva la secuencia -R-SiXYZ-. El grupo A tanto puede distinguirse como puede no distinguirse de características estructurales que se producen en la estructura polimérica subyacente. Esto último existe por ejemplo cuando éste es idéntico con los puntos de enlace a las unidades de repetición de la estructura polimérica. En este caso correspondería n al valor 0. Si la unidad de enlace A puede distinguirse de los grupos de enlace en la estructura polimérica, n corresponde al valor 1.

Se prefieren especialmente como unidad de enlace grupos carbamato (uretano) y urea que pueden obtenerse mediante reacción de determinados grupos funcionales de un prepolímero con un organosilano, que lleva otro grupo funcional. Los grupos carbamato pueden producirse por ejemplo cuando o bien la estructura polimérica contiene grupos hidroxilo terminales y como componente adicional se usan isocianatosilanos, o cuando a la inversa un polímero que presenta grupos isocianato terminales se hace reaccionar con un alcoxisilano que contiene grupos hidroxilo terminales. De manera similar pueden obtenerse grupos urea cuando se usa un grupo amino primario o secundario terminal (o bien en el silano o en el poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico)) que reacciona con un grupo isocianato terminal existente en el respectivo componente de reacción. Esto significa que se lleva a reacción o bien un aminosilano con un poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico) que presenta grupos isocianato terminales o un poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico) sustituido de manera terminal con un grupo amino con un isocianatosilano. Los grupos carbamato y urea aumentan ventajosamente la resistencia de las cadenas poliméricas y de todo el polímero reticulado, ya que pueden formar puentes de hidrógeno.

Los polímeros que contienen poliéter como estructura base presentan no sólo en los grupos terminales, sino también en la estructura principal polimérica una estructura flexible y elástica. Con ello pueden prepararse composiciones que presentan propiedades elásticas excelentes. A este respecto, los poliéteres son no sólo flexibles en su estructura base, sino al mismo tiempo estables. Así no se corroen o se descomponen por ejemplo por agua y bacterias. En el contexto de la presente invención se usan bajo aspectos de disponibilidad de manera especialmente preferente poliéteres a base de poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno) en el componente a).

Los polímeros que contienen poli(ésteres de ácido acrílico) como estructura base repercuten en el contexto de su uso en composiciones de acuerdo con la invención de manera especialmente ventajosa en el comportamiento frente a incendios de las composiciones. Se prefieren los correspondientes poli(éster alquílico C₁-C₄ de ácido acrílico), de manera especialmente preferente poli(ésteres de ácido acrílico) que pueden obtenerse mediante polimerización de éster metílico de ácido acrílico y éster butílico de ácido acrílico.

Preferentemente se usan en composiciones curables de acuerdo con la invención por tanto como polímero orgánico a) poliéteres, seleccionados de polietilenglicoles, polipropilenglicoles y copolímeros de etilenglicol-propilenglicol o poli(ésteres alquílicos C₁-C₄ de ácido acrílico). De manera especialmente preferente, la composición curable de acuerdo con la invención contiene como polímero orgánico a) un polipropilenglicol con al menos un grupo terminal de fórmula general (I).

El/los polímero(s) orgánico(s) a) presenta/presentan preferentemente al menos dos grupos terminales de fórmula general (I). Cada cadena polimérica contiene con ello al menos dos sitios de unión, en los que puede realizarse la condensación de los polímeros con separación de los restos hidrolizados en presencia de humedad del aire. De esta manera se consigue una capacidad de reticulación regular y rápida, de modo que pueden obtenerse adhesiones con buenas resistencias. Además a través de la cantidad y la estructura de los grupos que pueden hidrolizarse (por ejemplo uso de grupos di- o trialcoxisililo, grupos metoxilo o restos más largos etc.) puede controlarse la configuración de la red que puede conseguirse como sistema de cadena larga (termoplásticos), red tridimensional relativamente de malla ancha (elastómeros) o sistema altamente reticulado (duroplásticos), de modo que con ello pueden verse influidas entre otras cosas la elasticidad, la flexibilidad y la resistencia al calor de las composiciones recién reticuladas.

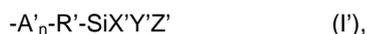
Preferentemente, el componente a) contiene al menos un poliéter con alcoxi- y/o aciloxisilano terminal que presenta un peso molecular M_n de 4.000 a 100.000 g/mol, preferentemente de 8.000 a 50.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 10.000 a 30.000 g/mol, en particular de 15.000 a 25.000 g/mol. Por el peso molecular M_n se entiende el peso molecular promediado en número del polímero. En el sentido de la presente invención se determina el peso molecular promediado en número M_n al igual que el peso molecular promediado en peso M_w mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). El experto conoce un procedimiento de este tipo. Los pesos moleculares indicados son especialmente ventajosos, dado que las correspondientes composiciones presentan una relación equilibrada de viscosidad (fácil procesabilidad), resistencia y elasticidad. De manera muy ventajosa está marcada esta combinación en un intervalo de peso molecular (M_n) de 12.000 a 20.000 g/mol, en particular de 14.000 a 18.000 g/mol.

Preferentemente está contenido en el contexto de la presente invención en el componente a) al menos un poliéter, con el que la proporción M_w/M_n es inferior a 1,5. La proporción M_w/M_n , que se designa también como polidispersidad, indica la amplitud de la distribución de masa molar y con ello el distinto grado de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. Para muchos polímeros y policondensados es válido para la polidispersidad un valor de aproximadamente 2. La fuerte monodispersidad se proporcionaría con un valor de 1. La polidispersidad preferente en el contexto de la presente invención inferior a 1,5 indica una distribución de peso molecular comparativamente estrecha y con ello la acentuación específica de propiedades que están relacionadas con el peso molecular, tales como por ejemplo la viscosidad.

El/los poliéter(es) usado(s) preferentemente en el componente a) se caracteriza(n) además preferentemente por un número bajo de dobles enlaces en los extremos de la cadena polimérica. Esta denominada insaturación terminal

5 resulta de una reacción secundaria indeseada durante la polimerización de dioles de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. En consecuencia existe una determinada proporción de mono-hidroxipoliéteres que pueden sililarse únicamente en un extremo de cadena y de manera correspondiente a esto reticulan también únicamente por un extremo de cadena. Esto tiene repercusiones negativas sobre la funcionalidad de los poliéteres y de las composiciones preparadas a partir de los mismos. Los poliéteres con número bajo de dobles enlaces terminales pueden prepararse por ejemplo mediante la denominada catálisis con cianuros de metal doble (catálisis DMC).

Además, las composiciones curables de acuerdo con la invención contienen al menos un poli(dialquilsiloxano) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I')



en la que A', R', X', Y', Z' y n' tienen los significados mencionados anteriormente. A continuación se designan éstos poli(dialquilsiloxanos) también como componente b) o poli(dialquilsiloxano) b).

Con respecto a la unidad de enlace divalente A' se aplican de manera análoga las explicaciones realizadas anteriormente con respecto a la unidad de enlace divalente A. Además de los grupos carbamato y urea mencionados anteriormente como unidades de enlace especialmente preferentes se prefieren especialmente como unidad de enlace A' sin embargo además átomos de oxígeno. De manera muy especialmente preferente, la unidad de enlace A' en la fórmula I' representa un átomo de oxígeno.

R' representa un enlace directo o un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente en la cadena principal de hidrocarburos un heteroátomo, con 1 a 12 átomos de C. Como heteroátomo puede estar contenido por ejemplo oxígeno (O), nitrógeno (N) o azufre (S). En el caso del resto de hidrocarburo puede tratarse por ejemplo de un resto alquileo de cadena lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. El resto de hidrocarburo puede ser saturado o insaturado. R' representa preferentemente un enlace directo o un resto de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de C. En particular, R' es un enlace directo, un resto metileno, etileno o 1,3-propileno. De manera especialmente preferente, R' representa un enlace directo, un resto metileno o un resto 1,3-propileno, de manera muy especialmente preferente representa un enlace directo.

Como componente b) se prefieren por tanto poli(dialquilsiloxanos) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I'), en la que A' representa -O- y R' representa un enlace directo.

X', Y', Z' representan en la fórmula (I') independientemente entre sí restos vinílicos, restos alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, en los que al menos uno de los restos es un grupo vinilo y al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈.

En particular mediante este patrón de sustitución se garantiza que el poli(dialquilsiloxano) b) sea compatible con el polímero orgánico a) y no se produzcan problemas de estabilidad de ningún tipo durante el almacenamiento de una composición que contiene los dos polímeros.

Preferentemente, uno de los restos X', Y' y Z' representa un resto vinilo y los dos restos que quedan representan respectivamente un grupo alcoxilo C₁-C₈.

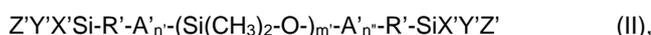
Los grupos alcoxilo C₁-C₈ preferentes son a este respecto el grupo metoxilo y etoxilo, de manera especialmente preferente el grupo metoxilo.

Los componentes b) preferentes son según esto poli(dialquilsiloxanos) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I'), en la que X' representa vinilo e Y' y Z' independientemente entre sí representan metoxilo o etoxilo.

De manera especialmente preferente, las composiciones curables de acuerdo con la invención contienen al menos un poli(dialquilsiloxano) b) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I'), en la que A' representa -O-, R' representa un enlace directo, n' representa 1, X' representa vinilo e Y' y Z' independientemente entre sí representan metoxilo o etoxilo, en particular metoxilo.

En el caso de los grupos alquilo de la estructura base polimérica de los poli(dialquilsiloxanos) b) puede tratarse por ejemplo de un alquilo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificado o cíclico. Los grupos alquilo preferentes son metilo, etilo, n-propilo y ciclohexilo. Se prefiere especialmente metilo. Preferentemente, en el caso del poli(dialquilsiloxano) b) se trata por tanto de un poli(dimetil-siloxano).

Se prefieren muy especialmente como componente b) poli(dialquilsiloxanos) de fórmula general (II),



en la que A' representa -O-,

R' representa un enlace directo,
 X' representa vinilo,
 Y' y Z' independientemente entre sí representan metoxilo o etoxilo, en particular metoxilo,
 n' representa 1,
 n" representa 0 y

5 m' representa un número entero de 2 a 5000, preferentemente de 5 a 2500, de manera especialmente preferente de 10 a 1000 y de manera muy especialmente preferente de 50 a 500.

10 Como componente c), las composiciones curables de acuerdo con la invención contienen finalmente al menos un aditivo resistente a las llamas, seleccionado de fósforo rojo, compuestos de organofósforo, polifosfato de amonio, hidróxidos metálicos, grafito expansible, borato de cinc y sales de melamina. A continuación se designan estos aditivos resistentes a las llamas también como componente c) o aditivo resistente a las llamas c).

15 Los compuestos de organofósforo preferentes son fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y ésteres de ácido fosfórico halogenados, prefiriéndose entre los ésteres de ácido fosfórico halogenados por su parte fosfato de tricloroetilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloroisopropilo) y fosfato de tris(2,3-dibromopropilo). Los hidróxidos metálicos preferentes son hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, las sales de melamina preferentes son ortofosfato de melamina, ortofosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, polifosfato de melamina y borato de melamina.

20 Eventualmente se añade óxido de antimonio como sinergista. Esto se propone en particular cuando se usa como aditivo resistente a las llamas ésteres de ácido fosfórico halogenados.

25 En determinados casos es ventajoso cuando los adhesivos, las sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento que van a usarse están libres de compuestos que contienen halógeno y antimonio. En una forma de realización especial, las composiciones curables de acuerdo con la invención están por tanto libres de compuestos que contienen halógeno y antimonio. En este caso se selecciona naturalmente también el aditivo resistente a las llamas únicamente de los compuestos que están libres de halógeno y antimonio. Por libre de compuestos que contienen halógeno y antimonio se entiende a este respecto que la cantidad total de compuestos que contienen halógeno y antimonio en la composición curable asciende a como máximo 10 ppm, preferentemente como máximo 1 ppm, con respecto al peso total de la composición curable.

35 Preferentemente, las composiciones curables de acuerdo con la invención contienen al menos un aditivo resistente a las llamas seleccionado de hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, grafito expansible y borato de cinc. De manera especialmente preferente, como aditivo resistente a las llamas está contenido hidróxido de aluminio.

40 Preferentemente, en las composiciones curables de acuerdo con la invención, la proporción en peso de la cantidad total de polímero orgánico a) con respecto a la cantidad total de poli(dialquilsiloxano) b) asciende a de 5 : 1 a 1 : 5, preferentemente de 3 : 1 a 1 : 3, de manera especialmente preferente de 2 : 1 a 1 : 2. Si la composición curable contiene varios polímeros orgánicos a) y/o varios poli(dialquilsiloxanos) b), entonces por la cantidad total ha de entenderse naturalmente la suma de la cantidad de todos los representantes de un componente, es decir la suma de la cantidad de todos los polímeros orgánicos a) o la suma de la cantidad de todos los poli(dialquilsiloxanos) b).

45 La cantidad total de aditivo resistente a las llamas c) asciende a preferentemente al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 25 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 50 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición curable. A su vez ha de entenderse por cantidad total la suma de la cantidad de todos los representantes de un componente, en este caso del componente c).

50 Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas por regla general ya como tales como adhesivos, sustancias obturadoras o sustancias de revestimiento. Éstas pueden contener además de los componentes a), b) y c) mencionados anteriormente sin embargo eventualmente aún otros coadyuvantes y aditivos, que les confieren por ejemplo propiedades elásticas mejoradas, capacidad de volver a la posición inicial mejorada y baja pegajosidad residual. A estos coadyuvantes y aditivos pertenecen agentes adhesivos, plastificantes y cargas. Además pueden preverse los catalizadores de curado habitualmente usados para composiciones curables a base de polímeros modificados con silano, tales como por ejemplo compuestos de organoestaño. Además, las composiciones pueden contener otros aditivos, por ejemplo estabilizadores, antioxidantes, diluyentes reactivos, agentes secantes, estabilizadores UV, agentes protectores frente al envejecimiento, coadyuvantes reológicos, pigmentos colorantes o pastas colorantes, fungicidas, otros agentes ignífugos y/o eventualmente también disolventes en bajo alcance.

60 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden formarse como composiciones de adhesivo, sustancia obturadora o sustancia de revestimiento que curan con humedad de un solo componente. Esto está indicado en particular para aplicaciones para el sellado de bordes o para la formación de uniones adhesivas y de obturación muy estrechas, dado que según esto no deben mezclarse componentes y el curado mediante difusión de vapor de agua desde la zona de borde o del entorno garantiza un curado suficientemente rápido. Para adhesiones o revestimientos amplios, en particular sustratos no porosos, preferirá el experto sin embargo una forma de realización de dos o más

componentes para garantizar un curado suficiente de la composición. Las composiciones de acuerdo con la invención pueden formarse correspondientemente también en dos o más componentes.

En la forma de realización de 2 componentes de la composición curable de acuerdo con la invención puede encontrarse una de las partes constituyentes a), b) y c) separada de las otras dos en componentes distintos, de modo que no se produzca hasta el mezclado de los componentes una composición curable que contiene las partes constituyentes a), b) y c) previstas de acuerdo con la invención. Se prefiere sin embargo una forma de realización, en la que un primer componente (componente A) contiene ya las partes constituyentes a), b) y c), por tanto según esto se trata ya de una composición curable de acuerdo con la invención formada en un solo componente, y en el caso del segundo componente (componente B) se trata de un componente acelerador. Éste último se designa también como componente endurecedor. Se prefiere a este respecto un componente B que contiene al menos agua así como un agente espesante. Preferentemente, el componente B contiene del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 3 % al 15 % en peso de agua, refiriéndose esta indicación de cantidad al peso total del componente B. El agua está adsorbida a este respecto preferentemente en agentes espesantes inorgánicos o está disuelta o hinchada en agentes espesantes orgánicos. Además, el componente B puede contener un oligómero, preferentemente un polipropilenglicol, polietilenglicol o un copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno. También pueden usarse mezclas de distintos polioxialquilenos. Los pesos moleculares del o de los polioxialquilenos se encuentran preferentemente entre 1000 y 20.000, preferentemente entre 2000 y 12.000 g/mol.

Como agente espesante para la forma de realización preferente se prefieren polímeros solubles en agua o que pueden hincharse con agua o agentes espesantes inorgánicos. Los ejemplos de agentes espesantes orgánicos naturales son agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, almidón, dextrina, gelatina, caseína. Los ejemplos de agentes espesantes orgánicos completa o parcialmente sintéticos son carboximetilcelulosa, éteres de celulosa tales como por ejemplo tilosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, derivados de poli(ácido (met)acrílico), poliviniléteres, poli(alcohol vinílico), poliamidas, poliiminas. Los ejemplos de agentes espesantes inorgánicos o agentes de adsorción para el agua son poli(ácidos silícicos), ácidos silícicos altamente dispersos, pirógenos, hidrófilos, minerales de arcilla tales como montmorillonita, caolinita, haloisita, hidróxido de aluminio, oxihidrato de aluminio, silicatos de aluminio, talco, minerales de cuarzo, hidróxido de magnesio o similares.

Preferentemente, el componente B está formado de modo que el componente A se mezcle antes de la aplicación con el componente B en una proporción de 1 : 1 a 200 : 1 partes en peso para garantizar un curado rápido y completo.

En la forma de realización de dos o más componentes pueden contener tanto el componente A, como el componente B los coadyuvantes y aditivos habituales adicionales ya mencionados.

Así pueden estar contenidos uno o varios plastificantes. Por un plastificante se entiende una sustancia que reduce la viscosidad de las composiciones y con ello facilita la procesabilidad y además mejora la flexibilidad y capacidad de extensión de las composiciones.

El o los plastificantes se selecciona/se seleccionan preferentemente de un éster de ácido graso, un éster de ácido dicarboxílico, un éster de ácidos grasos que llevan grupos OH o epoxidados, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido ftálico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un plastificante de poliéter, un poliestireno, un plastificante de hidrocarburo y una parafina clorada, así como mezclas de dos o más de los mismos. Mediante la elección dirigida de uno de estos plastificantes o de una combinación específica pueden realizarse otras propiedades ventajosas de la composición de acuerdo con la invención, por ejemplo capacidad de gelificación de los polímeros, elasticidad en frío o estabilidad en frío o también propiedades antiestáticas.

Por ejemplo son adecuados del grupo de los ésteres de ácido ftálico ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo, ftalato de diisononilo o ftalato de butilbencilo, de los adipatos adipato de dioctilo, adipato de diisododecilo, además succinato de diisododecilo, sebacato de dibutilo o oleato de butilo. De los plastificantes de poliéter se usan preferentemente polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo polietilen- o polipropilenglicoldi-alkuil(C₁-C₄)-éteres, en particular los dimetil- o dietiléteres de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos. Igualmente son adecuados como plastificantes por ejemplo ésteres del ácido abiético, ésteres del ácido butírico, ésteres del ácido acético, ésteres del ácido propiónico, ésteres del ácido tiobutírico, ésteres del ácido cítrico así como ésteres a base de nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), así como mezclas de dos o más de los mismos. Son adecuados por ejemplo también los ésteres asimétricos de éster monoocílico de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Además son adecuados como plastificantes los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄-C₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o mezclas de dos o más de distintos éteres de tales alcoholes, por ejemplo dioctiléter (que puede obtenerse como Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Del grupo de los ésteres de ácido fosfórico son adecuados por ejemplo fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de (2-etilhexilo)-difenilo, fosfato de tris(2-etilhexilo) y fosfato tris(2-butoxietilo). Además de su función como plastificantes, los ésteres de ácido fosfórico orgánicos tienen también propiedades resistentes a las

llamas, de modo que éstos actúan en las composiciones de acuerdo con la invención al mismo tiempo como componente c) y como plastificante.

Igualmente en el contexto de la presente invención son adecuados como plastificantes diuretanos que pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de dioles con grupos OH terminales con isocianatos monofuncionales, seleccionándose la estequiometría de modo que reaccionen esencialmente todos los grupos OH libres. El isocianato eventualmente en exceso puede separarse finalmente por ejemplo mediante destilación de la mezcla de reacción. Otro procedimiento para la preparación de diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, reaccionando a ser posible todos los grupos NCO.

Una viscosidad demasiado alta para determinadas aplicaciones de la composición de acuerdo con la invención puede reducirse también de manera sencilla y conveniente mediante el uso al menos de un diluyente reactivo, sin que se produzcan fenómenos de disgregación (por ejemplo migración de plastificantes) en la masa curada. Preferentemente, el diluyente reactivo presenta al menos un grupo funcional que reacciona tras la aplicación por ejemplo con humedad u oxígeno del aire. Los ejemplos de grupos de este tipo son grupos sililo. Como diluyentes reactivos pueden usarse todos los compuestos que son miscibles con la composición de acuerdo con la invención con reducción de la viscosidad y disponen de al menos un grupo reactivo con el aglutinante, solos o como combinación de varios compuestos.

Para la reducción de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención pueden usarse además de o en lugar de un diluyente reactivo también disolventes. Como disolventes son adecuados hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, ésteralcoholes, cetoalcoholes, cetoéteres, cetoésteres y éter-ésteres.

La composición curable de acuerdo con la invención puede comprender además como otra parte constituyente al menos un catalizador (catalizador de condensación de silano o catalizador de reticulación o curado). Como catalizadores de reticulación para el control de la velocidad de curado de las composiciones de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo compuestos organometálicos tales como compuestos de hierro o estaño, en particular los compuestos 1,3-dicarbonílicos de hierro, tales como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), o de estaño divalente o tetravalente tales como por ejemplo bisacetilacetato de dibutilestaño, los dicarboxilatos de dialquilestaño (IV) (por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño) o los dialcoxilatos correspondientes, por ejemplo dimetóxido de dibutilestaño. Precisamente en el caso de los compuestos de organoestaño se trata de catalizadores bien probados y fácilmente accesibles con actividad excelente.

Como catalizadores de curado pueden usarse como alternativa haluros de boro tales como trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triyoduro de boro o haluros de boro mixtos. Se prefieren especialmente complejos de trifluoruro de boro tales como por ejemplo dietileterato de trifluoruro de boro que como líquidos pueden manejarse de manera más sencilla que los haluros de boro gaseosos.

Además son adecuados para la catálisis en general aminas, heterociclos de nitrógeno y derivados de guanidina. Un catalizador especialmente adecuado de este grupo es 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-eno (DBU).

Además se usan como catalizadores preferentemente compuestos de titanio, aluminio y zirconio o mezclas de uno o varios catalizadores de uno o varios de los grupos recién mencionados. Por un lado puede evitarse también de esta manera el uso de compuestos de estaño, por otro lado puede conseguirse una mejor adhesión a superficies orgánicas que normalmente se adhieren mal, tales como por ejemplo acrilatos. Entre los catalizadores de titanio, aluminio y zirconio se usan preferentemente los catalizadores de titanio, dado que con ellos se consiguen los mejores resultados de curado.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además uno o varios agentes adhesivos. Por un agente adhesivo se entiende una sustancia que mejora las propiedades de adherencia de capas de adhesivo sobre superficies. Pueden usarse agentes adhesivos habituales, conocidos por el experto (agentes de pegajosidad) solos o como combinación de varios compuestos. Son adecuados por ejemplo resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona/indeno, resinas alifáticas, petroquímicas y resinas fenólicas modificadas. Son adecuadas en el contexto de la presente invención por ejemplo resinas de hidrocarburos, tal como se obtienen mediante polimerización de terpenos, principalmente α - o β -pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros se realiza por regla general de manera catiónica con iniciación con catalizadores de Friedel-Crafts. Entre las resinas de terpeno se incluyen también copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo estireno, α -metilestireno, isopreno y similares. Las resinas mencionadas se usan por ejemplo como agentes adhesivos para adhesivos de contacto y materiales de revestimiento. Igualmente son adecuadas las resinas de terpeno-fenol, que se preparan mediante adición catalizada por ácido de fenoles a terpenos o colofonio. Las resinas de terpeno-fenol son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y aceites y son miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Igualmente en el contexto de la presente invención como agentes adhesivos en el sentido mencionado anteriormente son adecuadas las resinas de colofonio y sus derivados, por ejemplo sus ésteres o alcoholes. Son muy adecuados además agentes adhesivos de silano, en particular aminosilanos.

En una forma de realización especial de la composición curable de acuerdo con la invención, la composición comprende un silano de fórmula general (III)



como agente adhesivo, en la que

R^2 y R^3 independientemente entre sí son hidrógeno o restos alquilo C_1-C_8 ,

R^4 es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos con 1 - 12 átomos de C, y

X^1 , Y^1 , Z^1 independientemente entre sí son restos alquilo C_1-C_8 , alcoxilo C_1-C_8 o aciloxilo C_1-C_8 , en los que al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C_1-C_8 o aciloxilo C_1-C_8 . Los compuestos de este tipo presentan naturalmente una alta afinidad con respecto a los componentes poliméricos de unión de la composición curable de acuerdo con la invención, sin embargo también con respecto a un gran espectro de superficies polares y no polares y contribuyen por tanto a la formación de una adherencia especialmente estable entre la composición de adhesivo y los sustratos que van a adherirse respectivamente. En el caso del grupo R^4 puede tratarse por ejemplo de un resto alquileno de cadena lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. Eventualmente está contenido en el mismo como heteroátomo nitrógeno (N) u oxígeno (O). Cuando X^1 , Y^1 y/o Z^1 son un grupo aciloxilo, éste puede ser por ejemplo el grupo acetoxilo $-OCO-CH_3$.

Como cargas para la composición de acuerdo con la invención son adecuadas por ejemplo creta, harina de cal, ácido silícico precipitado y/o pirógeno, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, tierra arcillosa, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, flint, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos. Además pueden usarse también cargas orgánicas, en particular hollín, grafito, fibras de madera, madera en polvo, aserraduras, celulosa, algodón, pulpa, madera troceada, paja cortada, tamo, cáscaras de nuez molidas y otros cortes pequeños de fibras. Además pueden añadirse también fibras cortas tales como fibras de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de Kevlar o también fibras de polietileno. El polvo de aluminio es igualmente adecuado como carga. Además son adecuados como cargas esferas huecas con una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Éstas pueden ser por ejemplo esferas huecas de vidrio que pueden obtenerse comercialmente con las denominaciones comerciales Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo Expancel® o Dualite®, se describen por ejemplo en el documento EP 0 520 426 B1. Éstas están compuestas de sustancias inorgánicas u orgánicas, en cada caso con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 μ m o menos. Para algunas aplicaciones se prefieren cargas que confieren a las preparaciones tixotropía. Tales cargas se describen también como coadyuvantes reológicos, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos o plásticos que pueden hincharse tales como PVC. Para que éstas puedan extraerse a presión bien de un dispositivo de dosificación adecuado (por ejemplo tubo), tales preparaciones tienen una viscosidad de 3.000 a 15.000, preferentemente de 4.000 a 8.000 mPas o también de 5.000 a 6.000 mPas.

Las cargas se usan preferentemente en una cantidad del 1 % al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Puede usarse una carga individual o una combinación de varias cargas.

Además, la composición de acuerdo con la invención puede contener uno o varios antioxidantes. Preferentemente, la proporción de los antioxidantes en la composición de acuerdo con la invención asciende a hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición. La composición de acuerdo con la invención puede contener además estabilizadores UV. Preferentemente, la proporción de los estabilizadores UV en la composición de acuerdo con la invención asciende a hasta aproximadamente el 2 % en peso, en particular aproximadamente el 1 % en peso. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los denominados estabilizadores de luz de amina impedida, *Hindered Amine Light Stabilisators* (HALS). Pueden usarse uno o varios estabilizadores UV que lleva/llevan un grupo sililo y se incorpora/incorporan en el producto final durante la reticulación o el curado. Para ello son especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Además pueden añadirse también benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos y/o fenoles estéricamente impedidos.

Con frecuencia es conveniente estabilizar las composiciones de acuerdo con la invención posteriormente frente a la humedad que se introduce, para elevar aún de manera más fuerte la capacidad de almacenamiento (*shelf-life*). Una mejora de este tipo de la capacidad de almacenamiento puede conseguirse por ejemplo mediante el uso de agentes secantes. Como agentes secantes son adecuados todos los compuestos que reaccionan con agua con formación de un grupo inerte frente a los grupos reactivos existentes en la composición y según esto experimentan modificaciones a ser posible pequeñas de su peso molecular.

Ventajosamente se usan como agente secante silanos, por ejemplo vinilsilanos tales como 3-vinilpropiltrietoxisilano, oxima-silanos tales como metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano o O,O',O",O"-butan-2-ona-tetraoximosilano (n.º CAS 022984-54-9 y 034206-40-1) o benzamidosisilanos tales como bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (n.º CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxosilano. Sin embargo es posible también el uso de metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o -etiletoxosilano. Se prefieren especialmente en este caso viniltrimetoxosilano y tetraetoxosilano en cuanto a su eficacia y costes. Igualmente como agentes secantes son

adecuados los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que éstos presenten un peso molecular (M_n) inferior a aproximadamente 5.000 g/mol y dispongan de grupos terminales cuya reactividad frente a la humedad introducida es al menos igual de grande, preferentemente mayor que la reactividad de los grupos reactivos del polímero que lleva grupos sililo de acuerdo con la invención. Finalmente pueden usarse como agentes secantes también ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo ortoformiato de metilo o etilo, ortoacetato de metilo o etilo. La composición de acuerdo con la invención contiene por regla general de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % en peso de agente secante.

La viscosidad de la composición curable de acuerdo con la invención asciende preferentemente a menos de 1.000.000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield tipo RVDVII +, n.º de husillo 7, 10 rpm a 23 °C). De manera especialmente preferente, la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención es inferior a 500.000 mPas. En particular, la viscosidad de la composición es inferior a 250.000 mPas. Estas viscosidades permiten una buena procesabilidad de las composiciones.

Otro objeto de la presente invención es el uso de una composición curable de acuerdo con la invención como adhesivo, sustancia obturadora o sustancia de revestimiento, en particular como adhesivo para la adhesión de plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materias derivadas de la madera, papel, materias derivadas de papel, caucho y materiales textiles, como sustancia obturadora en la construcción de edificios, en particular para el llagueado en la zona de sanitarios o de la cocina, o como sustancia de revestimiento para el revestimiento de sustratos de gran superficie.

Preferentemente, se usan las composiciones curables de acuerdo con la invención para el acabado de un sustrato con un revestimiento resistente a las llamas, elástico. Debido al espectro de adhesión muy amplio de las composiciones curables de acuerdo con la invención pueden revestirse sustratos de los más distintos materiales. Preferentemente, en el caso del sustrato se trata de vidrio espumado, tal como puede obtenerse comercialmente por ejemplo con la denominación Foamglas®.

Otro objeto de la presente invención es un revestimiento, preparado mediante aplicación de una composición curable de acuerdo con la invención sobre un sustrato que va a revestirse, en particular sobre vidrio espumado, y curado de la composición. Finalmente es objeto de la invención también el uso al menos de un poli(dialquilsiloxano) b) para la mejora del comportamiento frente a incendios de una composición curable, que comprende al menos un polímero orgánico a), y preferentemente de manera adicional al menos un aditivo resistente a las llamas c). Con respecto a los poli(dialquilsiloxanos) b), los polímeros orgánicos a) y los aditivos resistentes a las llamas c) y sus configuraciones preferentes se aplican las realizaciones realizadas anteriormente en la descripción de la composición curable de acuerdo con la invención.

Básicamente pueden realizarse en la presente invención todas las características expuestas en el contexto del presente texto, en particular las formas de realización, los intervalos de proporción, partes constituyentes identificados como preferentes y/o especiales, y otras características de la composición de acuerdo con la invención y de los usos de acuerdo con la invención en todas las combinaciones posibles y no excluyentes de manera recíproca, considerándose igualmente como preferentes y/o especiales las combinaciones de características identificadas como preferentes y/o especiales.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos de realización, no representando la elección de los ejemplos ninguna limitación del alcance de los objetos de la invención.

Ejemplos

Siempre que no se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren al peso.

Ejemplo 1 y 2:

En una mezcladora rápida se mezclaron entre sí con exclusión de humedad las partes constituyentes mencionadas en la tabla 1. Las composiciones curables de acuerdo con la invención que resultan a este respecto pueden usarse como adhesivos, sustancias obturadoras y sustancias de revestimiento de un solo componente. Éstas pueden usarse sin embargo también como componente A de una composición curable de dos componentes de acuerdo con la invención. En el último caso se mezclan éstas antes de la aplicación con un componente endurecedor B. un componente endurecedor B adecuado se cita en el ejemplo 3.

Tabla 1

Ejemplo	1	2
Polímero orgánico a) ¹	14,00	14,00
Poli(dialquilsiloxano) b) ²	15,00	14,00
Al(OH) ₃	53,95	52,95

Ejemplo	1	2
Ftalato de diisoundecilo	8,10	
Ftalato de diisononilo		10,11
Pasta colorante	0,80	0,80
Agente protector frente a envejecimiento	1,40	1,40
TiO ₂	2,90	2,90
Tinuvin 328 ³	0,30	0,30
Rilanit Spezial Micro W ⁴	1,00	1,00
Viniltrimetoxisilano	1,50	1,50
3-Aminopropiltrimetoxisilano	0,50	0,50
Dynasylan 11465	0,50	0,50
Diocetilbis(acetilacetato)estaño	0,05	0,04
Total	100,00	100,00

1. Polipropilenglicol con γ -silano terminal con grupos terminales de carbamato de trimetoxisililpropilo.

2. Obtención mediante reacción de un polidimetilsiloxano con hidroxilo terminal (viscosidad a 23 °C de acuerdo con la norma DIN 53018: 20.000 mPa s; que puede obtenerse de la empresa Wacker con la denominación Polymer FD 20) con viniltrimetoxisilano en presencia de un catalizador de LiOH/MeOH.

3. Absorbedor UV: 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol.

4. Coadyuvante de reología: aceite de ricino curado.

5. Agente adhesivo: sistema de diaminosilano oligomérico, que puede obtenerse de la empresa Degussa.

Ejemplo 3:

Un componente endurecedor B se preparó mediante mezclado de las partes constituyentes expuestas en la tabla 2:

5

Tabla 2

Glicerina propoxilada (Acclaim 6300, empresa Bayer)	48,64
Carbonato de calcio	38,00
Monoetilenglicol, destilado	3,00
Metilhidroxietilcelulosa (Tylose MH, empresa Shin-Etsu)	0,36
Agua	10,00
Total	100,00

Ejemplos 4 a 5:

10 Se mezclaron respectivamente 10 partes de una composición de acuerdo con el ejemplo 1 o 2 en una mezcladora rápida con 1 parte del componente endurecedor B de acuerdo con el ejemplo 3 y las mezclas resultantes (ejemplo 4 o 5) se sometieron a estudio con respecto al comportamiento de adhesión sobre distintos sustratos, a parámetros esenciales del comportamiento de curado, a las propiedades mecánicas de los productos curados y a su comportamiento frente a incendios. Los resultados pueden deducirse de las siguientes tablas.

15

Tabla 3: adhesión

Ejemplo	4	5
Almacenamiento: NK		
Adhesión sobre aluminio anodizado	1	1
Adhesión sobre chapa de acero galvanizada a fuego	1	1
Adhesión sobre V2A 4301	1	1
Adhesión sobre aluminio 99,5	1	1
Adhesión sobre acero bruto	1	1

Adhesión sobre poliamida 66	1	1
Adhesión sobre PVC duro	1	1
Adhesión sobre resina epoxídica reforzada con fibras de vidrio	1	1
Almacenamiento: SW		
Adhesión sobre aluminio anodizado	1	1
Adhesión sobre chapa de acero galvanizada a fuego	1	4
Adhesión sobre V2A 4301	1	1
Adhesión sobre aluminio 99,5	1	1
Adhesión sobre acero bruto	1	4
Adhesión sobre poliamida 66	1	1
Adhesión sobre PVC duro	1	1
Adhesión sobre resina epoxídica reforzada con fibras de vidrio	4	4

En la tabla significan:

- 5 NK: almacenamiento durante 7 días con atmósfera normal (50 % de humedad del aire relativa, 23 °C).
 SW: almacenamiento durante 7 días con atmósfera normal (50 % de humedad del aire relativa, 23 °C) y a continuación durante 7 días con el 98 % de humedad del aire relativa y 40 °C.
 Adhesión: 1 = adhesión en orden, > 95 % de rotura cohesiva; 4 = adhesión no en orden, < 25 % de rotura cohesiva.

- 10 Los resultados muestran que las composiciones de acuerdo con la invención se adhieren de manera eficaz en condiciones normalizadas sobre todos los sustratos sometidos a estudio. Incluso tras almacenamiento en condiciones ambiente muy desfavorables es excelente el comportamiento de adhesión frente a muchos sustratos. Únicamente sobre algunos sustratos conocidos como problemáticos pueden detectarse problemas en estas condiciones, pudiéndose influir positivamente mediante elección y cantidad de plastificantes sobre las composiciones de acuerdo con la invención también con respecto al comportamiento de adhesión sobre estas bases.

- 20 En la siguiente tabla 4 están resumidas las propiedades de resistencia de las composiciones de acuerdo con la invención de acuerdo con los ejemplos 4 y 5. Para ello se prepararon las mezclas mencionadas anteriormente y se procesaron para obtener placas planas con un espesor de capa de 2 mm. A partir de éstas se troquelaron tras almacenamiento de 7 días (23 °C, 50 % de humedad del aire relativa) probetas (probetas S2) y se determinaron los datos mecánicos (módulo E al 10, 25, 50 y 100 % de alargamiento, alargamiento de rotura y resistencia a la rotura) conforme a las normas DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

- 25 Tabla 4: comportamiento de curado y propiedades mecánicas

Ejemplo	4	5
tiempo de trabajo [min]	11-13	12-14
Shore- A	47	44
Mecánica de probetas S2		
10 % de módulo N/mm ²	0,16	0,08
25 % de módulo N/mm ²	0,47	0,30
50 % de módulo N/mm ²	0,96	0,64
100 % de módulo N/mm ²	1,80	1,25
resistencia a la rotura N/mm ²	2,52	2,15
% de alargamiento de rotura	156	196

- 30 Para someter a estudio el comportamiento frente a incendios se pusieron composiciones de acuerdo con la invención de acuerdo con los ejemplos 4 y 5 en un espesor de capa 2 mm sobre placas V2A (20 cm x 10 cm x 3 mm). Los revestimientos se curaron durante 7 días a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa. Para fines de comparación se preparó una correspondiente probeta usando una sustancia de revestimiento habitual en el comercio (Terostat 939 FR). Las probetas así obtenidas se hicieron arder por medio de un soplete (T > 1100 °C) en el ángulo de 90 ° durante 60 segundos. Tras 60 segundos se separó el soplete y se observó el comportamiento frente a incendios posterior de las probetas. Los resultados están citados en la tabla 5.

- 35

Tabla 5: comportamiento frente a incendios

Ejemplo	4	5	comparativo
Tiempo de combustión [s]	10	13	> 60

5 Las composiciones de acuerdo con la invención muestran un comportamiento frente a incendios claramente mejor que la sustancia de revestimiento habitual en el comercio. Todas las probetas arden posteriormente tras separar el soplete en primer lugar con llama amarilla. Mientras que las probetas a base de las composiciones de acuerdo con la invención se extinguen sin embargo tras poco tiempo por sí mismas, las probetas comparativas arden aún posteriormente también tras más de un minuto.

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que comprende

- 5 a) al menos un polímero orgánico, seleccionado de poliéteres y poli(ésteres de ácido acrílico), en el que el polímero orgánico presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



10 en la que

A representa una unidad de enlace divalente, seleccionada del grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato y sulfinato y el átomo de oxígeno y nitrógeno,

R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C, cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida eventualmente por un heteroátomo, y

- 15 X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, en los que al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, y

n es 0 o 1,

b) al menos un poli(dialquilsiloxano) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I')



en la que

A' representa una unidad de enlace divalente, seleccionada del grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato y sulfinato y el átomo de oxígeno y nitrógeno, R' es un enlace directo o un resto hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C, cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida eventualmente por un heteroátomo, y

- 25 X', Y', Z' independientemente entre sí son restos vinílicos, restos alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, en los que al menos uno de los restos es un grupo vinilo y al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, y

30 n' es 0 o 1, y

c) al menos un aditivo resistente a las llamas, seleccionado de fósforo rojo, compuestos de organofósforo, polifosfato de amonio, hidróxidos metálicos, grafito expansible, borato de cinc y sales de melamina.

- 35 2. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero orgánico presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I), en la que R representa un resto metileno o 1,3-propileno.

3. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero orgánico presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I), en la que X, Y y Z respectivamente independientemente entre sí representan metilo, etilo, metoxilo o etoxilo, con la condición de que al menos dos de los restos X, Y y Z representen metoxilo o etoxilo.

4. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el caso del polímero orgánico se trata de un poliéter, seleccionado de polietilenglicoles, polipropilenglicoles y copolímeros de etilenglicol-propilenglicol, o un poli(éster alquílico C₁-C₄ de ácido acrílico).

- 45 5. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el caso del poli(dialquilsiloxano) se trata de un poli(dimetil-siloxano).

- 50 6. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poli(dialquilsiloxano) presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I'), en la que A' representa -O- y R' representa un enlace directo.

- 55 7. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poli(dialquilsiloxano) presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I'), en la que X' representa vinilo e Y' y Z' independientemente entre sí representan metoxilo o etoxilo.

- 60 8. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el aditivo resistente a las llamas se selecciona de hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, grafito expansible y borato de cinc.

9. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada por que el aditivo resistente a las llamas es hidróxido de aluminio.

- 65 10. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción en peso de la cantidad total de polímero orgánico a) con respecto a la cantidad total de

poli(dialquilsiloxano) b) asciende a de 5 : 1 a 1 : 5, preferentemente de 3 : 1 a 1 : 3, de manera especialmente preferente de 2 : 1 a 1 : 2.

5 11. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la cantidad total de aditivo resistente a las llamas c) asciende a al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 25 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 50 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición curable.

10 12. Uso de una composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores como adhesivo, sustancia obturadora o sustancia de revestimiento.

13. Uso de una composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 para el acabado de un sustrato con un revestimiento elástico resistente a las llamas.

15 14. Revestimiento, preparado mediante aplicación de una composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre un sustrato que va revestirse y curado de la composición.

15. Uso al menos de un poli(dialquilsiloxano) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I')

20
$$-A'_n-R'-SiX'Y'Z' \quad (I')$$

en la que

A' representa una unidad de enlace divalente, seleccionada del grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato y sulfinato y el átomo de oxígeno y nitrógeno,

25 R' es un enlace directo o un resto hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C, cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida eventualmente por un heteroátomo, y

X', Y', Z' independientemente entre sí son restos vinílicos, restos alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, en los que al menos uno de los restos es un grupo vinilo y al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈,

30 y
n' es 0 o 1,

para la mejora del comportamiento frente a incendios de una composición curable, que comprende al menos un polímero orgánico, seleccionado de poliéteres y poli(ésteres de ácido acrílico), en el que el polímero orgánico presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I)

35
$$-A_n-R-SiXYZ \quad (I)$$

en la que

A representa una unidad de enlace divalente, seleccionada del grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato y sulfinato y el átomo de oxígeno y nitrógeno,

40 R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C, cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida eventualmente por un heteroátomo, y

X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, en los que al menos uno de los restos es un grupo alcoxilo C₁-C₈ o aciloxilo C₁-C₈, y

45 n es 0 o 1.