

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 086**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011 E 11733949 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2588510**

54 Título: **Polímeros terminados en sililo libres de estaño**

30 Prioridad:

30.06.2010 US 360199 P

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

17.06.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**VYAKARANAM, KAMESWARA;
ZHANG, LING;
KOONCE, WILLIAM;
MEDINA, JUAN;
KAILASAM, GANESH;
DUGGAL, RAJAT y
WILMOT, NATHAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 538 086 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

Polímeros terminados en sililo libres de estaño

Referencia a la solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad a la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/360.199, presentada el 30 de junio de 2010.

Campo de la invención

Las realizaciones de la invención se refieren a polímeros modificados con sililo y a métodos para producirlos.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros de polialquileno que contienen grupos sililo reticulables se usan ampliamente como polímeros materia prima en materiales sellantes, adhesivos, materiales de revestimiento y similares para uso en arquitectura e industrial. Dichos polímeros de polialquileno que contienen grupos sililo reticulables se pueden producir de acuerdo con diferentes métodos, tales como hidrosililación de poliéteres terminados en vinilo, reacción de aminosilano con prepolímeros terminados en isocianato, o reacción de isocianatosilano con prepolímeros terminados en hidroxilo. Sin embargo, muchos de estos métodos se sustentan en el uso de catalizador basado en estaño, los cuales están bajo
15 escrutinio medioambiental.

Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar polímeros que contengan grupo sililo reticulable que se preparen y se curen sin usar catalizadores de estaño.

Compendio de la invención

20 Las realizaciones de la invención proporcionan métodos para formar polímeros que contienen grupo sililo reticulable que se preparan y se curan sin usar catalizadores de estaño.

En otra realización de la invención, se proporciona un método para producir una composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula. El método comprende proporcionar un polímero con al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y con un peso molecular medio numérico entre 100 y 10.000, añadir al polímero un compuesto que
25 tiene un enlace hidrógeno silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación para formar una composición que comprende polímeros de polioxialquileno hidrosililados, en donde la reacción de hidrosililación tiene una eficacia de hidrosililación de al menos 70% como se determinó según RMN de ¹H, haciendo reaccionar los polímeros de polioxialquileno hidroxilados con al menos un isocianato a un índice de isocianato entre 80 y 250 y en presencia de un primer catalizador libre de
30 estaño para formar polímeros hidrosililados hechos reaccionar con isocianato, y opcionalmente hacer reaccionar el polímero hidrosililado hecho reaccionar con isocianato, con un poliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 para formar un polímero terminado en silano reticulable hecho reaccionar con poliol.

El método puede comprender además, curar el menos uno de los polímeros hidrosililados hechos reaccionar con isocianato y el polímero terminado en silano reticulable hecho reaccionar con poliol en presencia de un segundo
35 catalizador libre de estaño.

Descripción de realizaciones de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan métodos para formar polímeros terminados en grupo sililo reticulable (STP, del inglés silyl-terminated polymers) que se preparan y se curan sin usar catalizadores de estaño. En una
40 realización de la invención, un STP se puede obtener por hidrosililación de un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. Los polímeros hidrosililados se pueden luego exponer a al menos un isocianato. Si se usa un bajo índice de isocianato, ocurre una reacción de acoplamiento que da como resultado que todos, o la mayoría de, los grupos NCO se acoplen a los grupos hidroxilo alcohólicos del polímero que tienen al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. Si se usa un alto índice de isocianato, se forman prepolímeros terminados en NCO, o polímeros rematados con NCO.
45 Tanto los polímeros acoplados como los rematados se pueden curar por humedad, sin embargo el polímero rematado se puede acoplar opcionalmente a un poliol, con el fin de terminar el poliol con grupos sililo reticulables.

El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico no está particularmente restringido, y puede incluir cualquier polímero siempre y cuando incluya al menos un grupo insaturado (tal como un doble enlace carbono-carbono o triple enlace carbono-carbono) y al menos un grupo hidroxilo alcohólico.

50 El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula puede tener un peso molecular medio numérico entre 100 y 10.000. Todos los valores individuales y los subintervalos de 100 a 10.000 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede ser de un límite inferior de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800,

900, 1.000, 1.250, 1.500, 1.750, 2.000, 2.500, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000, o 7.000 a, independientemente, un límite superior de 1.000, 1.250, 1.500, 1.750, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000, 4.500, o 5.000, 6.000, 7.000, 8.000, 9.000, o 10.000.

5 En algunas realizaciones, en las que el posterior índice de isocianato es bajo (es decir, igual o inferior a 100), el polímero con al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula puede tener un peso molecular medio numérico entre 4.000 y 10.000. En otras realizaciones, en las que el posterior índice de isocianato es alto (es decir, superior a 100), el polímero con al menos un grupo hidroxilo insaturado y al menos un grupo alcohólico en cada molécula puede tener un peso molecular medio numérico entre 100 y 5.000.

10 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, puede ser un polímero de polioxialquilenos como se describe en la solicitud de patente provisional de EE.UU. en tramitación con la presente nº 61/348996, presentada el 27 de mayo de 2010, y titulada "*Methods for Producing Crosslinkable Silyl Group-Containing Polyoxyalkylene Polymers*".

15 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, se puede preparar sometiendo un compuesto epoxídico a una polimerización por apertura de anillo, usando un compuesto que contiene grupo insaturado e hidrógeno activo como un iniciador de la polimerización en presencia de un catalizador. La catálisis para esta polimerización puede ser bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. El compuesto que contiene hidrógeno activo que se puede usar como iniciador de la polimerización no está restringido, pero puede ser cualquier de los
20 compuestos que se pueden aplicar en asociación con complejos de cianuro metálico doble, tales como, por ejemplo, compuestos que incluyen un hidroxilo alcohólico, hidroxilo fenólico o grupo carboxilo.

25 El compuesto que contiene hidroxilo alcohólico puede incluir alcohol alílico, alcohol metalílico, éter monoalílico del trimetilolpropano, éter dialílico del trimetilolpropano, éter monoalílico del glicerol, éter dialílico del glicerol; aductos de óxido de etileno o aductos de óxido de propileno de los mismos y compuestos similares que contienen al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula; compuestos hidrocarbonados terminados en hidroxilo tales como polibutadieno terminado en hidroxilo; y similares. Dichos compuestos que contienen hidrógeno activo que sirven como iniciadores de la polimerización se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de los mismos en combinación.

30 El monoepóxido que se puede usar en la polimerización por apertura de anillo puede incluir, entre otros, monoepóxidos que no tienen un grupo insaturado tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de isobuteno, epíclorhidrina y óxido de estireno; y monoepóxidos que contienen grupo insaturado tales como éter de alilo y glicidilo, éter de metalilo y glicidilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, monóxido de butadieno y monóxido de ciclopentadieno. Estos se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de los mismos en combinación.

35 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, puede ser un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico entre 600 y 100, y un índice de OH entre 50 y 90.

40 El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula se puede hidrosililar haciendo reaccionar el polímero con un compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable en presencia de un catalizador de hidrosililación.

El compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable en cada molécula, se puede representar por la fórmula general (I) mostrada a continuación:



45 donde R^1 y R^2 son iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que contiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxi representado por $\text{R}^3_3\text{SiO}-$ y, cuando hay una pluralidad de grupos R^1 o R^2 pueden ser iguales o diferentes; R^3 es un grupo hidrocarbonado univalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y los tres grupos R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí; X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y, cuando hay dos o más grupos X, pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos de otros; a
50 representa 0, 1, 1,2 o 3 y b representa 0, 1, o 2; las b en los m grupos $-\text{Si}(\text{R}^1_{2-b})(\text{X}_b)\text{O}$ pueden ser iguales o diferentes entre sí o unas con otras; y m representa un número entero de 0 a 19 con la condición de que debe cumplirse la relación $a+\sum b \geq 1$.

55 El grupo hidrolizable representado por X puede ser cualquiera de los grupos hidrolizables conocidos en la técnica, por ejemplo, átomos de halógeno y grupos alcoxi, aciloxi, cetoximato, amino, amido, amida ácida, aminoxi, mercapto y alqueniloxi. Entre ellos, se prefieren grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi, en vista de su capacidad de hidrólisis moderada y facilidad de manejo. De 1 a 3 de dichos grupos hidrolizables pueden estar unidos a un átomo de silicio y la suma $(a+\sum b)$ preferiblemente es de 1 a 5. Cuando hay dos o más grupos hidrolizables,

pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos con otros. El número de átomos de silicio en el grupo sililo reticulable puede ser de 1 a 30.

En algunas realizaciones, el compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable en cada molécula, representado por la fórmula general anterior (I) puede incluir los compuestos representados por la fórmula general (II):



en donde R^4 representa un alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que contiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxi representado por $\text{R}^3_3\text{SiO-}$ y, cuando hay una pluralidad de grupos R^4 , pueden ser iguales o diferentes; R^3 es un grupo hidrocarbonado univalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y los tres grupos R pueden ser iguales o diferentes entre sí; X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y, cuando hay dos o más grupos X, pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos de otros; y c representa 1, 2 o 3.

Como ejemplos específicos del compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable en cada molécula, se pueden mencionar halogenosilanos tales como triclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, fenildiclorosilano, trimetilsiloximetilclorosilano y 1,1,3,3-tetrametil-1-bromodisiloxano; alcoxisilanos tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano y trimetilsiloxidietoxisilano; aciloxisilanos tales como metildiactoxisilano, fenildiactoxisilano, triacetoxisilano, trimetilsiloximetilacetoxisilano y trimetilsiloxidiacetoxisilano; cetoximatosilanos tales como bis(dimetil-cetoximato)metilsilano, bis(ciclohexil-cetoximato)metilsilano, bis(dietil-cetoximato)trimetilsiloxisilano, bis(metil-etil-cetoximato)metilsilano y tris(acetoximato)silano; alqueniloxisilanos tales como metilisopropeniloxisilano; y similares. Los preferidos entre ellos desde el punto de vista de la reactividad moderada y facilidad de manejo, son los alcoxisilanos tales como metildimetoxisilano, trimetoxisilano, metildietoxisilano y trietoxisilano; y halogenosilanos tales como triclorosilano y metildiclorosilano.

Después de la reacción con un grupo insaturado en forma de hidrosililación, el o los átomos de halógeno en los halogenosilanos se pueden convertir en algún o algunos otros grupos hidrolizables por reacción con un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un ácido carboxílico, oxima, amida o hidroxilamina, o un enolato de metal alcalino derivado de cetona mediante un método adecuado conocido en la técnica.

El catalizador de hidrosililación puede ser cualquiera de esos complejos de metales que se selecciona de entre los metales de transición del grupo VIII tales como platino, rodio, cobalto, paladio y níquel. Desde el punto de vista de la reactividad de hidrosililación, son preferidos los complejos platino-divinilsiloxano $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los complejos de platino-olefina, metal Pt, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 y similares. Los complejos de platino-vinilsiloxano denominados colectivamente compuestos que resultan de la coordinación de un siloxano que contiene vinilo intramolecular, polisiloxano o siloxano cíclico, como ligando con un átomo de platino. Como ejemplos típicos del ligando se pueden mencionar 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y similares. Como ejemplos específicos del ligando olefina en el complejo de platino-olefina, se pueden mencionar el 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,5-ciclooctadieno. Entre los ligandos mencionados específicamente antes, se prefieren el 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y 1,9-decadieno desde el punto de vista de la reactividad de hidrosililación. El catalizador de hidrosililación para usar en la práctica de la invención se puede usar solo o se puede usar una combinación de una pluralidad de especies.

La cantidad de catalizador de hidrosililación que se usa no está particularmente restringida pero en general es de 0,00001 a 1 partes en peso, preferiblemente de 0,00005 a 0,05 partes en peso, más preferiblemente de 0,0001 a 0,01 partes en peso, basado en el peso del metal en el catalizador, por 100 partes en peso del polímero de polioxilquileno que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. Cuando la cantidad es menor de 0,00001 partes en peso, en algunos casos puede no obtenerse la actividad de reacción suficiente y en una cantidad superior a 1 parte en peso puede ser económicamente desventajoso o producir decoloración del polímero en algunos casos.

En la reacción anterior, el uso de un disolvente es esencialmente innecesario. Sin embargo, para disolver uniformemente el catalizador y/o sustrato, para controlar la temperatura del sistema de reacción y/o facilitar la adición del sustrato y/o los componentes del catalizador, se puede usar un disolvente. Los disolventes adecuados para estos propósitos incluyen, pero no se limitan a compuestos hidrocarbonados tales como hexano, ciclohexano, etilciclohexano, heptano, octano, dodecano, benceno, tolueno, xileno y dodecibenceno; compuestos hidrocarbonados halogenados tales como cloroformo, cloruro de metileno, clorobenceno y o-diclorobenceno; y éteres tales como éter etílico, tetrahidrofurano y éter dimetílico del etilenglicol, entre otros. Los plastificantes que se pueden usar como plastificantes para el polímero de polioxilquileno, tales como ésteres de ftalato y poliéteres, también se pueden usar como disolventes de reacción. Estos se pueden usar solos o se puede usar una pluralidad de los mismos en combinación.

La temperatura de la reacción de hidrosililación no está particularmente restringida, pero puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0°C a 150°C, o entre el intervalo de 20°C a 100°C. Por debajo de 0°C, la velocidad de la reacción

puede ser lenta en algunos casos, y por encima de 150°C, en algunos casos se pueden producir reacciones secundarias que implican el grupo hidroxilo, enlace silicio-hidrógeno y/o grupo sililo reticulable. En una realización, la temperatura de la reacción de hidrosililación es de aproximadamente 60°C.

5 En algunas realizaciones de la invención, los polímeros que tienen al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, son hidrosililados con una eficacia de hidrosililación de al menos 70%, tal como entre 70% y 100%. Todos los valores individuales y los subintervalos de 70 a 100 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la eficacia de la hidrosililación puede ser desde un límite inferior de 70, 75, 80, 90 o 92%, a, independientemente, un límite superior de 80, 85, 90, 92, 94, 95, 96, 98, 99 o 100%. Esto incluye polímeros hidrosililados con una eficacia de hidrosililación de 80 a 95% e incluye además polímeros hidrosililados rematados con una eficacia de hidrosililación de 85 a 95%. Como se usa en la presente memoria, la "eficacia de hidrosililación" = $[100 \times ((\text{número de grupos de insaturación en el poliol hidrosililado})/(\text{número total de grupos de insaturación en el poliol que estaban disponibles inicialmente para la hidrosililación}))]$, y se puede medir usando RMN de ^1H .

15 Los polímeros hidrosililados que tienen al menos un grupo sililo reticulable y al menos un grupo hidroxilo en cada molécula (en lo sucesivo denominados "polímero hidrosililado") producidos por el procedimiento descrito antes, pueden reaccionar con agua o humedad atmosférica para dar productos curados reticulados y por lo tanto, son útiles como materia prima o compuestos intermedios materia prima para composiciones o materiales de sellado, adhesivo, revestimiento y similares para uso en arquitectura o industrial. Sin embargo, el porcentaje de grupos hidroxilos que sigue siendo alto de este polímero que tiene al menos un grupo sililo reticulable y al menos un hidroxilo, se puede acoplar o rematar con un compuesto poliisocianato.

Entre los agentes de acoplamiento y rematado que se pueden usar en la práctica de las realizaciones de la invención, los compuestos poliisocianato, en concreto compuestos que tienen dos o más grupos isocianato en cada molécula, incluyen, pero no se limitan a isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos.

25 Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI poliméricas y monoméricas, diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de m- y p-fenileno, diisocianato de 2,4-clorofenileno, diisocianato de 4,4'-difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y diisocianato de éter difenílico y 2,4,6-trisocianatotolueno y 2,4,4'-trisocianato de éter difenílico.

30 Se pueden usar mezclas de isocianatos, tales como mezclas disponibles en el comercio de isómeros 2,4 y 2,6 de diisocianatos de tolueno. También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de las realizaciones de la invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilendifenilamina bruta. También se pueden usar mezclas de TDI/MDI.

35 Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados antes, y mezclas de los mismos.

40 La reacción de acoplamiento se puede llevar a cabo a un índice de isocianato de 100 o inferior, tal como, por ejemplo, entre 80 y 100, o entre 90 y 100. A tales índices, ambos grupos NCO de los isocianatos, se hacen reaccionar con los grupos hidroxilo del polímero hidrosililado, dando como resultado un polímero con dos grupos sililo terminales. La reacción de rematado se puede llevar a cabo a un índice de isocianato mayor de 100 a 250. Todos los valores individuales y subintervalos de 100 a menos de 250 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, el índice de isocianato puede ser desde un límite inferior por encima de 100, 110, 125, 140, 150, 160, 170, 175, 180, 190, 200, 225, a, independientemente, un límite superior de 150, 175, 200, 225 o 250. En algunas realizaciones, el índice puede ser entre 160 y 200, entre 140 y 170, o entre 150 y 180. A tales índices, al menos una porción del polímero hidrosililado será prepolímeros terminados en NCO (rematados con NCO).

45 Como se usa en la presente memoria, el índice de isocianato es la relación de los grupos isocianato con respecto a los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato presentes en la formulación, y que se proporciona en porcentaje. Así, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en la formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo frente a isocianato usado en la formulación.

50 Para aumentar la velocidad de la reacción o mejorar el grado de conversión, se puede usar un catalizador. El catalizador es un catalizador libre de estaño, tal como octoato de cinc, 1,8 diaza-biciclo (5,4,0) undeceno-7 (DBU), DBU bloqueado con ácido, tal como, por ejemplo, DBU bloqueado con ácido acrílico, catalizadores de titanio, tales como catalizadores organometálicos de titanio, o combinaciones de los mismos.

55 Los polímeros rematados con isocianato se pueden acoplar con un poliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 para formar los polímeros terminados en sililo finales. Se puede usar cualquier poliol adecuado. En una

realización, se usa un poliéter poliol. En ciertas realizaciones, se usan poliéter polioles con funcionalidades nominales entre 2 y 4. En una realización, la funcionalidad nominal es 2, y en otro 3. En ciertas realizaciones, se pueden usar poliéter polioles.

Los poliéter polioles se pueden preparar añadiendo óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno activo. La catálisis para esta polimerización puede ser bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. El iniciador se puede seleccionar del grupo que consiste en neopentilglicol; 1,2-propilenglicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarosa; glicerol; aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina; alcanodiolos tales como 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexanodiol; 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,5-hexanodiol; etilenglicol; dietilenglicol, trietilenglicol; bis-3-aminopropilmetilamina; etilendiamina; dietilendiamina; 9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-bis(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]deceno; alcohol Dimerol (diol de 36 carbonos disponible en Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-bishidroximetiloctadecanol; 1,2,6-hexanotriol y combinación de los mismos. En una realización, el iniciador es una mezcla de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol y está disponible en el comercio con el nombre comercial UNOXOL de The Dow Chemical Company, que es una mezcla aproximadamente 1:1 de (*cis*, *trans*) 1,3-ciclohexanodimetanol y (*cis*, *trans*) 1,4-ciclohexanodimetanol. Otros iniciadores incluyen compuestos lineales y cíclicos que contienen una amina. Los iniciadores poliamina de ejemplo incluyen etilendiamina, neopentildiamina, 1,6-diaminohexano; bisaminometiltriciclodecano; bisaminociclohexano; dietilendiamina; bis-3-aminopropilmetilamina; trietilendiamina, diferentes isómeros de toluenodiamina; difenilmetanodiamina; N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletanolamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, N,N-dimetildipropilendiamina, aminopropil-imidazol.

La reacción de acoplamiento de los polímeros rematados con isocianato, teniendo el poliol una funcionalidad nominal de al menos 2, se puede catalizar mediante los mismos tipos de catalizadores adecuados para la reacción de acoplamiento anterior. Alternativamente, el catalizador usado en la reacción de rematado se puede trasladar y usar en la reacción de acoplamiento.

Los polímeros terminados en sililo resultantes pueden tener viscosidades que son inferiores a 50 Pa.s, tales como inferiores a 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, o 8 Pa.s.

Según las realizaciones de la invención, pueden ser útiles los polímeros terminados en sililo (que resultan, bien de la reacción de rematado con NCO o de la reacción de acoplamiento con NCO), entre otras cosas, para hacerlos reaccionar entre sí, para alargar más las cadenas moleculares para usos como materiales sellantes, adhesivos, y revestimientos, y combinaciones de los mismos. Cuando los polímeros con sililo se exponen a la humedad, por ejemplo, a la humedad de la atmósfera, los grupos hidrolizables que están unidos a los átomos de silicio son hidrolizados, siendo sustituidos por grupos hidroxilo unidos a silicio. Los grupos hidroxilo a su vez reaccionan unos con otros o con otros grupos hidrolizables para formar enlaces siloxano (Si-O-Si). Mediante este procedimiento, las moléculas de polímero de la composición de las realizaciones de la invención están unidas para formar un material elastómero infundible. Para evitar el curado prematuro, las composiciones de las realizaciones de la invención se pueden almacenar y mantener en ausencia de humedad hasta que se desee el curado. Después, cuando se desea el curado, el polímero se puede exponer a humedad atmosférica o de otro tipo.

Los polímeros terminados en sililo resultantes son estables al almacenamiento. Es decir, si se almacenan en un ambiente libre de humedad, los polímeros terminados en sililo presentarán sustancialmente el mismo perfil de viscosidad tras haber sido almacenados durante un número establecido de días, tal como, por ejemplo, durante 40 días, que presentaban antes del almacenamiento. Los polímeros terminados en sililo pueden presentar esta estabilidad de almacenamiento incluso en presencia de un catalizador de curado, tales como los descritos a continuación.

La reacción de curado del polímero terminado en sililo se puede facilitar mediante el uso de un catalizador de condensación o acelerador de curado de silanol libres de estaño. Los catalizadores de condensación o aceleradores de silanol libres de estaño incluyen los siguientes: ésteres de ácido titánico, tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetrapropilo, y similares; compuestos organoaluminicos, tales como trisacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio, y similares; productos de reacción, tales como sales de bismuto y ácidos carboxílicos orgánicos, tales como tris(2-etilhexoato) de bismuto, tri(neodeconato) de bismuto, y similares; compuestos quelato, tales como tetracetilacetato de circonio, tetracetilacetato de titanio, y similares; compuestos de amina tales como butilamina, octilamina, dibutilamina, monetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilendiamina, ciclohexilamina, bencilamina, y similares, o sus sales con ácidos carboxílicos, y similares. Otros catalizadores de condensación o aceleradores de curado incluyen catalizadores de ácido dodecibenceno sulfónico, amina terciaria bloqueada con ácido (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) tales como TOYOCAT-DB30 y TOYOCAT-DB41 disponibles de Tosoh Corporation, y complejos de trifluoruro de boro y amina tales como ANCHOR-1040 disponible en Air Products. Estos catalizadores de condensación de silanoles se pueden usar individualmente o en combinaciones. El catalizador puede estar presente en una cantidad de al menos 0,1 por ciento en peso del polímero, al menos 0,5 por ciento en peso del polímero, al menos 1 por ciento en peso del polímero, al menos 1,5

por ciento en peso del polímero, o al menos 2 por ciento en peso del polímero y como máximo 8 por ciento en peso del polímero, como máximo 6 por ciento en peso del polímero, como máximo 5 por ciento en peso del polímero, como máximo 4 por ciento en peso del polímero, o como máximo 3,5 por ciento basado en el peso del polímero. Dichos catalizadores se pueden combinar con el polímero mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica durante la formulación del material de sellado, revestimiento o adhesivo.

Los polímeros con sililo curados resultantes también son realizaciones de la invención. Igualmente, las realizaciones de la invención incluyen materiales sellantes, adhesivos y revestimientos y otros usos finales que comprenden estos polímeros o prepolímeros. Las propiedades preferidas de los polímeros con sililo pueden diferir algo para cada uso final, al igual que otros componentes que están opcionalmente presentes en las composiciones adecuadas para cada uno.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones de la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso.

Se usaron los siguientes materiales:

Monol alílico 1	Un éter monoalílico de propileno, y un peso molecular medio numérico de 6.238.
Monol alílico 2	Un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un contenido alílico de 3,5% en peso (0,998 mol de insat/mol de monol), un peso molecular medio numérico de 800, y un índice de OH de 70 o 2,1% en peso de OH.
Poliol ACCLAIM 8200	Un poliol de poliéter difuncional de cadena larga basado en óxido de propileno con un peso molecular de 8.000 y un índice de hidroxilo de 14 mg de KOH/g, disponible en Bayer MaterialScience.
Catalizador de Karstedt	Platino-diviniltetrametildisiloxano y xileno como disolvente vehículo, la carga de Pt en el catalizador es 2% en peso, disponible en Gelest, Inc.
Metildimetoxisilano	Disponible en Gelest, Inc.
ISONATE* 50 OP	Una mezcla de 50 por ciento de isocianato de 4,4'-metilen-difenilo, 50 por ciento de isocianato de 2,4'-metilen-difenilo que tiene una funcionalidad de 2,0 y un peso equivalente de 125 g/equivalente disponible en The Dow Chemical Company.
VORANATE* T-80	Una composición de diisocianato de tolueno (80% de diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno, en peso), disponible en The Dow Chemical Company.
DABCO T-12	Un catalizador de estaño disponible en Air Products.
DBTA	Bis(acetilacetato) de dibutylestaño, disponible en Sigma-Aldrich Co.
DBTDL	Dilaurato de dibutylestaño, disponible en Aldrich.
SnAcAc	Acetilacetato de estaño (II), disponible en Aldrich.
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, disponible en Aldrich.
Octoato de Zn	Disponible en Shepherd Chemical Corporation.
SNAPCURE 3030	Un catalizador basado en titanio, disponible en Johnson Matthey plc.
TOYOCAT-DB30	Catalizador de amina terciaria bloqueado con ácido acrílico (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) que se desbloquea a 30°C, disponible en Tosoh Corporation.
TOYOCAT-DB41	Catalizador de amina terciaria bloqueado con ácido acrílico (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)

	que se desbloquea a 60°C, disponible en Tosoh Corporation.
DDBSA	Ácido dodecibencenosulfónico. Disponible en Aldrich.
ANCHOR-1040	Un complejo de trifluoruro de boro y amina. Disponible en Air Products.
* ISONATE y VORANATE son marcas registradas de The Dow Chemical Company.	

Métodos de Ensayo

La resistencia a la tracción se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El alargamiento a la rotura se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El módulo secante 100% se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El peso molecular medio numérico se determinó por cromatografía de permeabilidad en geles usando patrones de PEG, según el ensayo estándar de ASTM D5296. La viscosidad se midió usando un reómetro AR2000 de TA Instruments. Se dispensó aproximadamente 1 ml de muestra en una geometría de cono de 60 mm de diámetro y 60 grados y placa. Después de retirar cualquier exceso de material, se llevó a cabo el ensayo de viscosidad calentando la muestra de 20°C a 100°C a 3°C/min. La velocidad de cizalladura del ensayo se mantuvo constante a 0,1 s⁻¹.

Ejemplos E1-E3 y ejemplos comparativos CE1-CE3:

Se llevó a cabo una reacción de hidrosililación cargando el monol alílico 1 (300 g) en un reactor de vidrio de 4 bocas, de 250 ml, secado previamente, provisto de un agitador mecánico. Después se añadió catalizador de Karstedt (aproximadamente 0,03 g) al reactor y se mezcló durante 2 min con una purga de nitrógeno continua. Se añadió metildimetoxisilano (5,37 g) el último y se mezcló durante 5 min antes de calentar el reactor entero a 60°C durante 2 horas. El producto de hidrosililación (denominado en lo sucesivo poliéter hidrosililado 1) se analizó usando ¹H que mostraba una eficacia de hidrosililación >82%.

Se llevaron a cabo las reacciones de acoplamiento con NCO cargando el poliéter hidrosililado 1 y catalizador en un reactor de vidrio de 4 bocas, de 250 ml, secado previamente, provisto de un agitador mecánico y relleno con nitrógeno. Se inició una purga continua a medida que se añadía ISONATE 50 OP al reactor. Las reacciones de acoplamiento con NCO se dejaron que tuvieran lugar durante 4 horas a 70°C a una velocidad de mezclado de 300 rpm.

A continuación, se usaron los poliuretanos de poliéter hidrosililados resultantes (denominados en lo sucesivo HPPU) para formar películas curadas estiradas sobre láminas de polipropileno a 25 Mil (0,064cm). Las películas se curaron luego a 25°C y humedad relativa de 50% durante dos semanas. Las cantidades de componentes usados de catalizador se proporcionan en la Tabla 1, así como las propiedades físicas del HPPU (principales picos de pesos moleculares por GPC y viscosidad a 25°C) y las películas curadas correspondientes (resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, y módulo secante). A continuación, se sumergieron las películas (ejemplos E1-E3 y Ejemplo comparativo CE2) en agua durante siete días y se midieron la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, y el módulo secante de las películas expuestas al agua.

Tabla 1

	HPPU 1	HPPU 2	HPPU 3
Poliéter hidrosililado 1 (g)	100	100	100
ISONATE 50 OP (g)	2,0	2,0	2,0
Catalizador acoplante con NCO	DBTDL	DBU	Octoato de Zn
Catalizador acoplante con NCO	0,03	0,03	0,03
Principales picos de pesos moleculares por GPC	9.807,4.763	10.849,5.449	12.068,5.779
Viscosidad a 25°C(cP)	5.800	10.600	14.800

	(5·8 Pa·s)			(10·6 Pa·s)		(14·8 Pa·s)
	CE1	E1	E2	CE2	E3	CE3
HPPU	HPPU 1	HPPU 2	HPPU 2	HPPU 2	HPPU 3	HPPU 3
HPPU (g)	12	12	12	12	12	12
Catalizador de curado	SnAcAc	TOYOCAT-DB30	TOYOCAT-DB41	SnAcAc	TOYOCAT-DB41	SnAcAc
Catalizador de curado	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Módulo secante (psi)	3,9±0,6 (27±4·1 kPa)	1,9±1,2 (13±8·3 kPa)	2,3±0,8 (17±5·5 kPa)	4,3±2,2 (30±15 kPa)	1,9±0,33 (13±2·3 kPa)	6,0±1,2 (41±8·3 kPa)
Módulo secante, H ₂ O 7 días (psi)		4,4±0,7	3,4±1,1	4,1±0,6	1,8±0,7	
Alargamiento a la rotura (%)	941,1±74,5	1.168,2±115,5	1.161,9±73,9	1.139,9±132,3	1.271,4±96,5	699,7±72,7
Alargamiento a la rotura, H ₂ O 7 días (%)		1.103,5±55,1	1.224,6±62,9	1.060,2±143,5	1.255,1±120,8	
Resistencia a la tracción (psi)	44,9±17,6 (309±123 kPa)	33,6±5,1 (232±35 kPa)	31,5±3,9 (217±27 kPa)	37,0±7,4 (255±5·1 kPa)	26,5±2,6 (183±18 kPa)	34,6±4,6 (239±32 kPa)
Resistencia a la tracción, H ₂ O 7 días (psi)		45,8±3,0 (316±20 kPa)	37,1±6,9 (256±48 kPa)	37,6±2,3 (259±15 kPa)	27,8±2,9 (192±20 kPa)	

Ejemplos E4-E10 y ejemplos comparativos CE4 y CE5:

5 Se llevó a cabo una reacción de hidrosililación cargando el monol alílico 2 (343,20 g) en un reactor de vidrio de 4 bocas, de 250 ml, previamente secado, equipado con un agitador mecánico. Después se añadió catalizador de Karstedt (aproximadamente 0,03 g) al reactor y se mezcló durante 2 min con una purga de nitrógeno continua. Se añadió metildimetoxisilano (50,02 g) el último y se mezcló durante 5 min antes de calentar el reactor entero a 60°C durante 2 horas. El producto de hidrosililación (denominado en lo sucesivo poliéter hidrosililado 2) se analizó usando ¹H que mostraba una eficacia de hidrosililación >95%.

10 Después el poliéter hidrosililado 2 se hizo reaccionar con exceso de ISONATE 50 OP o VORANATE T-80 en presencia de catalizador de octoato de cinc a 70°C y velocidad de mezclado de 300 rpm durante 5 horas para producir poliéteres hidrosililados rematados con MDI o TDI, respectivamente. A continuación, los poliéteres hidrosililados rematados se hicieron reaccionar con polioli ACCLAIM 8200 a 70 °C durante 2 horas.

15 Luego, los poliuretanos de poliéteres hidrosililados resultantes se curaron a 25°C y 50% de humedad relativa durante dos semanas. Las cantidades de componentes usados y tipo de catalizador se proporcionan en la Tabla 2, así como las propiedades físicas del HPPU (principales picos de pesos moleculares por GPC y viscosidad a 25°C) y las películas curadas correspondientes (resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, y módulo secante).

Tabla 2

	MDI HPPU					TDI HPPU			
Poliéter hidrosililado 2 (g)	56,5					299,8			
ISONATE 50 OP (g)	15,7								
VORANATE T-80						49,0			
Octoato de Zn	0,003					0,015			
ACCLAIM 8200	250,00					949,7			
Principales picos de pesos moleculares por GPC	16.414, 8.103					9.103, 5.188			
Viscosidad a 25°C(cP)	87.000 (87 Pa·s)					15.000 (15 Pa·s)			
	E4	CE4	E5	E6	E7	E8	CE5	E9	E10
HPPU	MDI HPPU	MDI HPPU	MDI HPPU	MDI HPPU	MDI HPPU	TDI HPPU	TDI HPPU	TDI HPPU	TDI HPPU
HPPU (g)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Catalizador de curado	DDBSA	SnAcAc	DB-41	DB-30	A-1040	DDBSA	SnAcAc	DB-41	DB-30
Catalizador de curado	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Módulo secante (psi)	17,6±2,9 (121±20 kPa)	13,2±1,6 (91±11 kPa)	5,9±2,0 (40±14 kPa)	3,1±0,9 (21±6·2 kPa)	2,4±3,2 (17±22 kPa)	7,9±0,6 (54±4·1 kPa)	8,0±0,8 (55±5·5 kPa)	3,9±0,7 (27±4·8 kPa)	3,9±1,6 (27±11 kPa)
Alargamiento de rotura (%)	287,1±60,5	284,2±13,2	494,2±57,3	675,3±38,7	750,2±69,2	423,2±361,9	303,7±27,4	1.123,6±46,9	885,3±488,3
Resistencia a la tracción (psi)	33,0±3,9 (227±27 kPa)	41,9±2,5 (289±17 kPa)	19,2±1,0 (132±6·8 kPa)	24,8±4,4 (860±30 kPa)	25,6±3,6 (176±25 kPa)	31,9±12,9 (220±88.9 kPa)	32,3±4,6 (223±32 kPa)	26,2±1,6 (181±11 kPa)	26,6±3,2 (183±22 kPa)
Tiempo ausencia de pegajosidad (h)	2,0	12,0	22	15	30	2,0	12,0	22	15

Aunque los anteriores ejemplos se dirigen a realizaciones preferidas de la presente invención, se pueden considerar otras realizaciones y realizaciones adicionales de la invención sin salirse del alcance básico de la invención el cual está determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.** Un método para producir una composición que comprende un polímero terminado en sililo reticulable que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula, comprendiendo el método:
- 5 proporcionar un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico entre 100 y 10.000;
- añadir al polímero un compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación, para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación para formar una composición que comprende polímeros de polioxialquileno hidrosililados, en donde la reacción de hidrosililación tiene una eficacia de hidrosililación de al menos aproximadamente 70% determinada por RMN de ¹H;
- 10 hacer reaccionar los polímeros de polioxialquileno hidrosililados con al menos un isocianato a un índice de isocianato entre 80 y 250 y en presencia de un primer catalizador libre de estaño para formar polímeros hidrosililados hechos reaccionar con isocianato; y
- hacer reaccionar opcionalmente el polímero hidrosililado hecho reaccionar con isocianato, con un polioliol que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2 para formar un polímero terminado en silano reticulable hecho reaccionar con polioliol.
- 15
- 2.** El método según la reivindicación 1, que comprende además curar el menos uno de los polímeros hidrosililados hecho reaccionar con isocianato y el polímero terminado en silano reticulable hecho reaccionar con polioliol en presencia de un segundo catalizador libre de estaño.
- 20
- 3.** El método según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo alcohólico en cada molécula, tiene un peso molecular medio numérico entre 4.000 y 10.000, y un índice de isocianato entre 80 y 100.
- 4.** El método según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo alcohólico en cada molécula, tiene un peso molecular medio numérico entre 100 y 1.000, y un índice de isocianato entre 160 y 200.
- 25
- 5.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el primer catalizador libre de estaño comprende al menos uno de octoato de cinc, 1,8 diaza-biciclo (5,4,0) undeceno-7, 1,8 diaza-biciclo (5,4,0) undeceno-7 bloqueado con ácido, un catalizador organometálico de titanio, o combinaciones de los mismos.
- 6.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en donde el segundo catalizador libre de estaño comprende al menos uno de los catalizadores de ácido dodecilbenceno sulfónico, amina terciaria bloqueada con ácido, (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), y complejos de trifluoruro de boro y amina, o combinaciones de los mismos.
- 30
- 7.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable comprende al menos uno de trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano y trimetilsiloxidietoxisilano.
- 35
- 8.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2 y 4-7, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo alcohólico en cada molécula, comprende un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico entre 600 y 1.000, y un índice de OH entre 50 y 90.
- 9.** Un artículo que comprende el polímero terminado en silano reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el polímero terminado en silano reticulable ha sido curado por humedad.
- 40
- 10.** El artículo según la reivindicación 9, en donde el artículo es un elastómero, un material sellante, un revestimiento o una combinación de los mismos.
- 11.** Una película que comprende el polímero terminado en silano reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el polímero terminado en silano reticulable ha sido curado por humedad.
- 45
- 12.** La película según la reivindicación 1, en donde la película tiene un alargamiento a la rotura medido según el ensayo estándar de ASTM D1708 de más de 300%
- 13.** La película según la reivindicación 1, en donde la película tiene un alargamiento a la rotura medido según el ensayo estándar de ASTM D1708 de más de 500%