

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 339**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/71 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009 E 09735539 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2271691**

54 Título: **Composiciones curables que contienen poliuretanos sililados a base de polímeros de bloque de poliéter**

30 Prioridad:

25.04.2008 DE 102008020980

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

19.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BACHON, THOMAS;
ZANDER, LARS;
GONZALEZ, SARA;
KUNZE, CHRISTIANE;
KLEIN, JOHANN y
BRAUN, DANIELA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 538 339 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 que contienen poliuretanos sililados a base de polímeros de bloque de poliéter

5 La presente invención se refiere a composiciones curables, de reticulación con silano, a su preparación y a su uso en adhesivos y sellantes y agentes de recubrimiento.

10 Los sistemas de polímero, que disponen de grupos alcoxisililo reactivos, son conocidos. En presencia de la humedad del aire, estos polímeros terminados con alcoxisilano, ya a temperatura ambiente, pueden condensar entre sí con la escisión de los grupos alcoxi. En función del contenido en grupos alcoxisililo y su estructura, se forman a este respecto principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de relativamente ancho de malla (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (duroplásticos).

15 Los polímeros presentan por regla general una estructura fundamental orgánica, que porta grupos alcoxisililo en los extremos. En el caso de la estructura fundamental orgánica puede tratarse por ejemplo de poliuretanos, poliésteres, poliéteres, etc.

20 Los adhesivos y sellantes de un solo componente, que curan con la humedad, desempeñan desde hace años un papel importante en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano con grupos isocianato libres y los adhesivos y sellantes de silicona tradicionales a base de dimetilpolisiloxanos, se han utilizado en los últimos tiempos también más los denominados adhesivos y sellantes de silano modificados. En el grupo mencionado en último lugar el constituyente principal del armazón de polímero es un poliéter y los grupos terminales reactivos y capaces de reticulación son grupos alcoxisililo. Con respecto a los adhesivos y sellantes de poliuretano, los adhesivos y sellantes de silano modificados presentan la ventaja de la libertad de grupos isocianato, en particular de diisocianatos monoméricos, se caracterizan además por un amplio espectro de adhesión sobre una pluralidad de sustratos sin tratamiento previo superficial mediante imprimación.

30 El documento US 4.222.925 A y el documento US 3.979.344 A describen composiciones orgánicas de sellante terminadas con siloxano, curables ya a temperatura ambiente, a base de productos de reacción de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato con 3-aminopropiltrimetoxisilano o 2-aminoetil-, 3-aminopropilmetoxisilano para dar prepolímeros terminados en siloxano libres de isocianato. Los adhesivos y sellantes a base de estos prepolímeros presentan sin embargo propiedades mecánicas poco satisfactorias, en particular con respecto a su dilatación y resistencia a la rotura por tracción.

35 Para la preparación de prepolímeros terminados con silano a base de poliéteres se han descrito ya los procedimientos expuestos a continuación:

- 40 - Copolimerización de monómeros insaturados con aquellos que presentan grupos alcoxisililo, tal como por ejemplo viniltrimetoxisilano.
- Injerto de monómeros insaturados tal como viniltrimetoxisilano sobre termoplásticos tal como polietileno.
- 45 - Poliéteres hidroxifuncionales se hacen reaccionar con compuestos de cloro insaturados, por ejemplo cloruro de alilo, en una síntesis de éter en poliéteres con dobles enlaces olefínicos terminales que, por su parte, se hacen reaccionar con compuestos de hidrosilano, que tienen grupos hidrolizables, tal como por ejemplo $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ en una reacción de hidrosililación bajo la influencia catalítica de por ejemplo compuestos de metal de transición del grupo 8 para dar poliéteres terminados con silano.
- En otro procedimiento se hacen reaccionar los poliéteres que contienen grupos olefínicamente insaturados con un mercaptosilano tal como por ejemplo 3-mercaptopropiltrialcoxisilano.
- En un procedimiento adicional se hacen reaccionar en primer lugar poliéteres que contienen grupos hidroxilo con di- o poliisocianatos, que entonces por su parte se hacen reaccionar con silanos aminofuncionales o silanos mercaptofuncionales para dar prepolímeros terminados con silano.
- 50 - Una posibilidad adicional prevé la reacción de poliéteres hidroxifuncionales con silanos isocianatofuncionales tal como por ejemplo 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

55 Este procedimiento de preparación y el uso de los prepolímeros terminados con silano mencionados anteriormente en aplicaciones de adhesivos y sellantes se mencionan por ejemplo en los siguientes documentos de patente: US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387, US-A-5990257, US-A-4960844, US-A-3979344, US-A-3632557, DE-A- 4029504, EP-A-601021 o EP-A-370464.

60 El documento EP-A-0931800 describe la preparación de poliuretanos sililados mediante reacción de un componente de polioliol con una insaturación terminal de menos de 0,02 meq/g con un diisocianato para dar un prepolímero terminado con hidroxilo, que a continuación con un isocianatosilano de fórmula $\text{OCN-R-Si}(\text{X})_m(\text{-OR}^1)_{3-m}$ en la que m es 0, 1 o 2 y cada resto R^1 es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C y R es un grupo orgánico difuncional. De acuerdo con la enseñanza de este documento, los poliuretanos sililados de este tipo presentan una combinación superior de propiedades mecánicas, que endurecen en intervalos de tiempo razonables para dar un sellante poco pegajoso, sin presentar una viscosidad excesiva.

65

El documento WO-A-2003 066701 da a conocer prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales alcoxilano y OH a base de prepolímeros de poliuretano de alto peso molecular con funcionalidad reducida para su uso como aglutinante para sellantes y adhesivos de bajo peso molecular. Para ello se hará reaccionar en primer lugar un prepolímero de poliuretano a partir de un componente de diisocianato con un contenido en NCO del 20 al 60 % y un componente de poliol, que comprende un polioxialquilendiol con un peso molecular entre 3000 y 20000 como componente principal, debiendo detenerse la reacción a una conversión del 50 al 90% de los grupos OH. Este producto de reacción se hará reaccionar adicionalmente a continuación con un compuesto que presenta grupos alcoxilano y grupos amino. Mediante estas medidas se obtendrán prepolímeros con un peso molecular medio relativamente bajo y baja viscosidad, que garantizarán alcanzar un alto nivel de propiedades.

Por el documento WO-A-2005 042605 se conocen composiciones de polieteruretano alcoxilano-funcionales que curan con la humedad, que contienen del 20 al 90 % en peso de un polieteruretano A con dos o más grupos silano reactivos y del 10 al 80 % en peso de un polieteruretano B con un grupo silano reactivo. El polieteruretano A presentará a este respecto segmentos de poliéter con un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 3000 y una insaturación de menos de 0,04 meq/g, y los grupos silano reactivos se introducirán mediante reacción de un grupo isocianato-reactivo con un compuesto de fórmula $OCN-Y-Si(X)_3$. El polieteruretano B presentará uno o varios segmentos de poliéter con un peso molecular promedio en número (M_n) de 1000 a 15000 y los grupos silano reactivos se introducirán mediante reacción de un grupo isocianato con un compuesto de fórmula $HN(R^1)-Y-Si(X)_3$. R^1 es a este respecto un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático con 1 a 12 átomos de C, X un grupo alcoxi e Y un radical lineal con 2 a 4 átomos de C o un radical ramificado con 5 a 6 átomos de C.

Para la reducción de la funcionalidad y por lo tanto de la densidad de reticulación de poliuretanos terminados con alcoxilano que curan con humedad, el documento WO-A-92/05212 propone el uso conjunto de isocianatos monofuncionales en mezcla con diisocianatos durante la síntesis. Los monoisocianatos tienen como es sabido una presión de vapor muy alta y, debido a su toxicidad, son sustancias de uso preocupantes desde el punto de vista de la higiene en el trabajo.

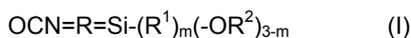
El documento EP-A-1396513 describe una composición curable a temperatura ambiente, que contiene un polímero de polioxialquileno (A) con un peso molecular de 8000 a 50000 (calculado a partir del índice de hidroxilo), que presentan grupos silicio hidrolizables de fórmula $-SiX_aR^{1}_{3-a}$. En ésta X es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, a es 1, 2, o 3 y R^1 es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} sustituido o no sustituido. La composición contendrá a este respecto tanto polímeros de polioxialquileno (A), en los que a es 1 o 2, como también aquellos en los que a es 3. Cuando está presente más de un R^1 , la pluralidad de R^1 puede ser igual o diferente, y cuando esté presente más de un X, la pluralidad de X puede ser igual o diferente. La composición que cura a temperatura ambiente podrá usarse como pasta obturadora, agente de impregnación, adhesivo o agente de recubrimiento.

El documento WO-A-2005 047394 da a conocer composiciones reticulables, que pueden prepararse con el uso de una mezcla de dos o varios polioles, para ello se utilizarán al menos dos polioxialquilenos diferentes, presentando al menos una primera unidad de oxialquileno al menos dos átomos de C entre dos átomos de oxígeno adyacentes y presentando al menos una segunda unidad de oxialquileno al menos un átomo de C más entre dos átomos de oxígeno adyacentes que la primera unidad de oxialquileno. Por ejemplo, se describe la reacción de una mezcla de polipropilenglicol y poli-THF con toluilendiisocianato y posterior reacción con isocianatopropiltrimetoxisilano para dar un polímero que cura con la humedad.

Existe además la necesidad de composiciones libres de isocianato para la preparación de adhesivos y sellantes 1K o 2K o agentes de recubrimiento, que presenten un tiempo de curado aceptable y que después del curado presenten una elasticidad y extensibilidad especialmente adecuadas. Así mismo existe el deseo de una ruta de síntesis eficiente y de composiciones que no presenten ninguna pegajosidad residual.

Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar composiciones reticulables, libres de isocianato, que presenten una alta elasticidad y una resistencia adecuada con un módulo E muy bajo. Así mismo, se desea un tiempo de curado fácil de usar.

La solución de acuerdo con la invención del objetivo se desprende de las reivindicaciones. Consiste esencialmente en la provisión de un procedimiento para la preparación de un poliuretano sililado, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de poliéter con un índice de OH de acuerdo con la norma 53783 entre 3 y 20 mg de KOH/g, que se compone de al menos dos bloques de polioxialquileno A y B, diferenciándose el número de átomos de carbono en las unidades de alquileno de los bloques A y B en al menos 1, con uno o varios isocianatosilanos de fórmula (I):



en la que m es 0, 1 o 2, cada R^2 es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cada R^1 es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, para tapar los grupos hidroxilo del compuesto de poliéter con el isocianatosilano, que se caracteriza por que el primer bloque de poliéter B contiene unidades de polioxitetrametileno y el segundo bloque A contiene unidades de polioxipropileno.

La invención se refiere también a un poliuretano sillado, que se prepara haciendo reaccionar al menos un compuesto de poliéter con un índice de OH de acuerdo con la norma 53783 entre 3 y 20 mg de KOH/g que se compone de al menos dos bloques de polioxialquileno A y B, diferenciándose el número de átomos de carbono en las unidades de alquileno de los bloques A y B en al menos 1, con uno o varios isocianatosilanos de fórmula (I):

5



10

en la que m es 0, 1 o 2, cada R² es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cada R¹ es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, para tapar los grupos hidroxilo del prepolímero con el isocianatosilano, en el que el primer bloque de poliéter B contiene unidades de polioxitetrametileno y el segundo bloque A contiene unidades de polioxipropileno, mediante lo cual se forma un poliuretano sillado, que presenta grupos alcoxisililo como grupos terminales reactivos.

15

“Poliuretanos sillados” en el sentido de esta invención son también aquellos compuestos, que presentan por molécula más de uno, pero menos de tres grupos uretano por molécula.

De manera especialmente preferente pueden utilizarse compuestos de poliéter del tipo de copolímero de bloque A-B-A.

20

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención, el compuesto de poliéter presenta un índice de OH entre 6 y 12 mg de KOH/g.

25

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención, los bloques de polioxialquileno A y B están unidos mediante enlaces éter. Esto lleva ventajosamente a una elasticidad mejorada del compuesto de poliéter y por lo tanto también del poliuretano sillado de acuerdo con la invención en comparación con un enlace a través de, por ejemplo, grupos éster o uretano. Estos dos grupos mencionados en último lugar forman enlaces de puente de hidrógeno, mediante lo cual se reduce la elasticidad de los polímeros. Por un enlace éter se entiende en el contexto de la presente invención el enlace de dos restos orgánicos a través de un átomo de oxígeno, de modo que existe un elemento estructural de forma R^b-O-R^b. En esta estructura expuesta únicamente para fines de explicación, R^b (b = cualquiera) representa un resto orgánico cualquiera.

30

35

Opcionalmente, el compuesto de poliéter, que se compone de al menos dos bloques de polioxialquileno A y B, puede hacerse reaccionar en una reacción precedente con un diisocianato con un exceso estequiométrico de los compuestos de poliál con respecto al compuesto de diisocianato para dar un prepolímero de poliuretano, que está terminado con hidroxilo. Éste se hace reaccionar entonces adicionalmente a continuación con uno o varios isocianatosilano(s) de fórmula (I) para dar un poliuretano sillado con un peso molecular muy alto.

40

Una forma de realización preferida de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la preparación de un poliuretano sillado, que se caracteriza por que el copolímero de bloque de poliéter o los copolímeros de bloque de poliéter se hacen reaccionar en una primera etapa con un diisocianato con un exceso estequiométrico del compuesto de poliál o de los compuestos de poliál con respecto al compuesto de diisocianato para dar un prepolímero de poliuretano, que está terminado con hidroxilo, que se hace reaccionar en una segunda etapa con uno o varios isocianatosilanos de fórmula (I):

45



50

en la que m es 0, 1 o 2, cada R² es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cada R¹ es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, para tapar el grupo hidroxilo del compuesto de poliéter con el isocianatosilano.

55

Un objeto adicional de la presente invención es una preparación de adhesivo, sellante o recubrimiento que cura con humedad y su uso, que contiene uno o varios poliuretano(s) sillado(s) del tipo mencionado anteriormente. Además de los poliuretanos sillados de acuerdo con la invención, esta preparación puede contener también plastificantes, materiales de relleno, catalizadores y otros agentes auxiliares y aditivos.

60

El compuesto de poliéter necesario para la reacción de acuerdo con la invención con isocianatosilanos se compone de al menos dos bloques de polioxialquileno A y B, preferentemente, este compuesto de poliéter tiene sin embargo una estructura de tribloque del tipo A-B-A. Puede prepararse un copolímero de bloque de polioxialquileno de este tipo a partir de un compuesto de poliéter B al menos bifuncional con dos grupos hidroxilo terminales, sobre los que se polimeriza o bien en un extremo o preferentemente en ambos extremos, el bloque de polioxialquileno A.

65

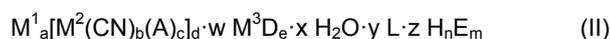
Como compuesto iniciador B son adecuados politetrametilenglicol (también denominado “poli-THF”). Sobre este polioxialquilendiol o polialquilendiol B se polimeriza entonces de manera en sí conocida óxido de propileno.

En una forma de realización preferida de la presente invención, por lo tanto dentro de una estructura de tribloque del tipo A-B-A del compuesto de poliéter, los dos bloques exteriores A se componen de poli(óxido de propileno). Los

bloques de poli(óxido de propileno) pueden construirse de manera especialmente ventajosa bajo catálisis de DMC, mediante lo cual se obtienen poliéteres con altos pesos moleculares con, al mismo tiempo, baja polidispersidad y baja insaturación terminal. Esto repercute en viscosidades relativamente bajas y por lo tanto en una buena procesabilidad de los poliuretanos sililados de acuerdo con la invención. El bloque central B se compone de polioxitetrametileno (poli-THF). Los bloques están unidos entre sí preferentemente mediante enlaces éter.

El polioli iniciador B tiene a este respecto un peso molecular medio de 500 a 10.000, preferentemente, el intervalo de peso molecular medio del bloque de iniciador B se encuentra entre 1.000 y 4.000 Dalton.

Se consiguen propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas de los poliuretanos sililados que van a prepararse, cuando los bloques de polímero de polioxiálquileno A polimerizados sobre el polioli iniciador B tienen una distribución estrecha del peso molecular y por lo tanto una baja polidispersidad. Esto puede conseguirse por ejemplo por que como catalizador de alcoxilación se usa un denominado catalizador de cianato de metal doble (catalizador de DMC). Ejemplos de catalizadores de DMC de este tipo son hexacianocobaltato de zinc (II), hexacianoferrato de zinc (III), hexacianoferrato de zinc (II), hexacianoferrato (II) de níquel (II) y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Los catalizadores de DMC de este tipo se describen por ejemplo en el documento WO 2006/100219 A1 y la bibliografía citada en el mismo. Son muy especialmente adecuados para la polimerización de acuerdo con la invención de los polímeros de bloque de polioxiálquileno A, los catalizadores de DMC conocidos por el documento US 4477589 o el documento US 4472560 con la fórmula general



en la que M^1 significa al menos un átomo de metal divalente seleccionado de Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Sn(II) o Pb(II) y M^2 es al menos uno de los metales divalentes, trivalentes, tetravalentes o pentavalentes Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV) o V(V). M^3 puede ser a este respecto M^1 y/o M^2 y A, D y E significan en cada caso un anión, que puede ser igual o distinto. L es un ligando de disolvente seleccionado de un alcohol, aldehído, cetona, éter, éster, amida, nitrilo o sulfuro o una mezcla de los mismos; a y d son números que corresponden a la valencia de M^1 y M^2 en la parte de cianuro de metal doble de fórmula general (II); b y c significan números enteros (con $b > c$), que junto con a y d dan como resultado la electroneutralidad de la parte de cianuro de metal doble de fórmula general (II); e es un número entero que corresponde a la valencia de M^3 , n y m son números enteros que dan como resultado la electroneutralidad de HE; w es un número entre 0,1 y 4, x un número hasta 20; y un número entre 0,1 y 6, y z un número entre 0,1 y 5.

Para la polimerización de acuerdo con la invención de los bloques de polímero de polioxiálquileno A son adecuados así mismo los complejos de catalizador de DMC conocidos por el documento CN1459332 de un cianuro de metal doble del tipo mencionado anteriormente, un agente de coordinación orgánico, una sal de metal soluble, un polieterpolioli y un polisiloxano orgánico.

Además de la distribución especialmente estrecha del peso molecular que puede conseguirse mediante estos catalizadores, los copolímeros de bloque producidos de este modo se caracterizan también por un alto peso molecular medio alcanzable así como por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de las cadenas de polímero. Los bloques de poliéter A polimerizables de esta manera según la invención tienen normalmente una baja polidispersidad PD (M_w/M_n) de como máximo 2,5, preferentemente como máximo 2,0 y de manera especialmente preferente entre 1,01 y 1,5, por ejemplo entre aproximadamente 1,08 y 1,14. Además, los productos se caracterizan por su baja insaturación terminal, que puede determinarse mediante el método ASTM D4671, que se encuentra por debajo de 0,04 meq/g, en particular por debajo de 0,02 meq/g y preferentemente en 0,01 meq/g.

Los copolímeros de bloque del tipo A-B o preferentemente del tipo A-B-A que van a utilizarse según la invención tienen pesos moleculares entre 4.000 y 40.000 g/mol (Dalton), el intervalo preferido de los pesos moleculares se encuentra entre 6.000 y 20.000 Dalton, en particular entre 8.000 y 19.000 Dalton y muy especialmente entre 10.000 y 18.000 Dalton.

Por el peso molecular M_n se entiende el peso molecular promedio en número del polímero, éste puede determinarse, al igual que el peso molecular promedio en peso M_w , mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, denominado también SEC). Este procedimiento se conoce por el experto. La polidispersidad se deriva a este respecto del cociente del peso molecular medio M_w y M_n . Se calcula como $PD = M_w/M_n$.

Para la reacción de acuerdo con la invención de los copolímeros de bloque de poliéter del tipo A-B o A-B-A con uno o varios isocianatosilanos son adecuados los isocianatosilanos expuestos a continuación:

metildimetoxisililmetilisocianato, etildimetoxisililmetilisocianato, metildietoxisililmetilisocianato, etildietoxisililmetilisocianato, metildimetoxisililetilisocianato, etildimetoxisililetilisocianato, metildietoxisililetilisocianato, etildietoxisililetilisocianato, metildimetoxisililpropilisocianato, etildimetoxisililpropilisocianato, metildietoxisililpropilisocianato, etildietoxisililpropilisocianato, metildimetoxisililbutilisocianato, etildimetoxisililbutilisocianato, metildietoxisililbutilisocianato, etildietoxisililbutilisocianato, metildimetoxisililpentilisocianato,

etildimetoxisililpentilisocianato, metildietoxisililpentilisocianato, etildietoxisililpentilisocianato, metildimetoxisililhexilisocianato, etildimetoxisililhexilisocianato, metildietoxisililhexilisocianato, etildietoxisililhexilisocianato, trimetoxisililmetilisocianato, trietoxisililmetilisocianato, trimetoxisililmetilisocianato, trietoxisililmetilisocianato, trimetoxisililpropilisocianato (por ejemplo GF 40, empresa Wacker), trietoxisililpropilisocianato, trimetoxisililbutilisocianato, trietoxisililbutilisocianato, trimetoxisililpentilisocianato, trietoxisililpentilisocianato, trimetoxisililhexilisocianato, trietoxisililhexilisocianato.

Se prefieren especialmente metildimetoxisililmetilisocianato, metildietoxisililmetilisocianato, metildimetoxisililpropilisocianato y etildimetoxisililpropilisocianato o sus análogos de trialcoxilo.

El isocianatosilano o los isocianatosilanos se utilizan a este respecto en cantidad al menos estequiométrica con respecto a los grupos hidroxilo del poliol, se prefiere sin embargo un pequeño exceso estequiométrico de los isocianatosilanos con respecto a los grupos hidroxilo del poliol. Este exceso estequiométrico asciende a entre 0,5 y 10, preferentemente entre 1,2 y 2 equivalentes de grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo.

Para la conversión del compuesto de poliéter que se compone de al menos respectivamente un bloque de polioxialquileo A y B en un prepolímero de poliuretano terminado con hidroxilo que va a utilizarse alternativamente, pueden usarse los siguientes diisocianatos:

etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,4-tetrametoxibutandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilendiisocianato, bencidindiisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililendi-isocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) así como sus mezclas isoméricas. Además se tienen en cuenta derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados del MDI, por ejemplo MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), difenilmetandiisocianatos alquilsustituídos, por ejemplo mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetandiisocianato así como sus derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetanp, éster bis-isocianatoefílico de ácido ftálico, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometil éter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianatos que contienen azufre, tal como pueden obtenerse mediante reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos de los ácidos grasos diméricos, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

Opcionalmente, en la preparación del prepolímero de poliuretano terminado con hidroxilo pueden usarse también conjuntamente compuestos monofuncionales.

Según la invención son adecuados como compuestos monofuncionales aquellos compuestos que tienen grupos reactivos frente a isocianatos con una funcionalidad de 1. En principio pueden usarse para ello todos los alcoholes monofuncionales, aminas o mercaptanos, éstos son en particular alcoholes monofuncionales con hasta 36 átomos de carbono, aminas primarias y/o monofuncionales con hasta 36 átomos de carbono o mercaptanos monofuncionales con hasta 36 átomos de carbono. En cambio, pueden usarse también mezclas de polialcoholes, poliaminas y/o polimercaptanos como compuestos monofuncionales, siempre que su funcionalidad promedio se encuentre claramente por debajo de 2.

Se prefieren especialmente por ejemplo monoalcoholes tal como alcohol bencílico, metanol, etanol, los isómeros del propanol, del butanol y del hexanol, monoéteres de etilenglicol y/o dietilenglicol, así como los alcoholes primarios que pueden obtenerse mediante reducción de ácidos grasos con 8 a 18 átomos de C tal como octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol y octadecanol, en particular en forma de mezclas técnicas de los mismos. Los monoalcoholes con 4 a 18 átomos de C se prefieren, dado que los alcoholes inferiores sólo pueden prepararse difícilmente libres de agua.

Además pueden utilizarse monoalquilpolieteralcoholes de diferente peso molecular, prefiriéndose una media numérica del peso molecular entre 1000 y 2000. Un representante preferido es por ejemplo monobutilpropilenglicol.

Pueden utilizarse también alcoholes grasos saturados con hasta 26 átomos de carbono, preferentemente aquellos con hasta 22 átomos de carbono, que se sintetizan a escala industrial mediante reducción (hidrogenación) de ésteres metílicos de ácido graso. A modo de ejemplo se mencionan: alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol pelargónico, alcohol cáprico, alcohol láurico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol gadoleílico y alcohol behenílico o los alcoholes de Guerbet 2-hexildecanol, 2-octildodecanol, 2-deciltetradecanol, 2-dodecilhexadecanol, 2-tetradeciloctadecanol, 2-hexadecileicosanol, alcohol de Guerbet de alcohol erucílico, alcohol behenílico y ocoles.

Opcionalmente pueden usarse mezclas, que resultan de la guerbetización de alcoholes grasos industriales junto con los otros alcoholes mencionados anteriormente.

El porcentaje de compuesto(s) monofuncional(es) asciende a del 0 al 40 por ciento en moles, con respecto a la mezcla de polioliol, se prefiere especialmente un porcentaje de compuesto(s) monofuncional(es) del 15 al 30 por ciento en moles.

5 El exceso estequiométrico de la suma de compuestos de polioliol y compuesto monofuncional con respecto al compuesto de diisocianato utilizado o a la mezcla de diisocianatos asciende a de 1,1 a 2,0, preferiblemente se encuentra entre 1,2 y 1,5. De este modo se garantiza que como producto de reacción de la etapa A se forme un prepolímero de poliuretano con grupos hidroxilo terminales.

10 La siguiente reacción de la mezcla de prepolímero de poliuretano terminada en hidroxilo con el isocianatosilano para dar el poliuretano sillado tiene lugar en de manera similar a la descrita anteriormente para la reacción directa del compuesto de poliéter que se compone de al menos dos bloques de polioxialquileo A y B.

15 Una vía alternativa, libre de uretano, para dar los polímeros sillados parte de los copolímeros de bloque de poliéter descritos anteriormente con bloques A-B o A-B-A y prevé una conversión de los grupos terminales OH en grupos alilo terminales con ayuda de cloruro de alilo (síntesis de éter de acuerdo con Williamson). Estos copolímeros de bloque de poliéter terminados con alilo pueden someterse entonces de manera conocida a una reacción de hidrosililación, de modo que se generan polímeros de poliéter con grupos alcoxisilano reactivos. Se prefiere sin embargo la vía para dar los compuestos de poliuretano sillados mencionados anteriormente.

20 Las preparaciones de adhesivo y sellante de acuerdo con la invención pueden contener, además de los compuestos de poliuretano sillados mencionados anteriormente, contienen también sustancias auxiliares y aditivos adicionales, que confieren a estas preparaciones propiedades elásticas mejoradas, capacidad de recuperación mejorada, tiempo de procesamiento suficientemente largo, rápida velocidad de curado y baja pegajosidad residual. Entre estas sustancias auxiliares y aditivos figuran por ejemplo plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, materiales de relleno, diluyentes reactivos, desecantes, promotores de la adhesión y estabilizadores UV, agentes auxiliares reológicos, pigmentos de color o pastas de color y/u opcionalmente también en menor medida, disolventes.

30 Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, ésteres del ácido adípico, ésteres del ácido azelaico, ésteres del ácido benzoico, ésteres del ácido butírico, ésteres del ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores con aproximadamente 8 hasta aproximadamente 44 átomos de C, ésteres de ácidos grasos que portan grupos OH o epoxidados, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres del ácido glicólico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido ftálico de alcoholes lineales o ramificados de 1 h 12 átomos de C, ésteres del ácido propiónico, ésteres del ácido sebácico, ésteres del ácido sulfónico (por ejemplo "Mesamoll", éster fenílico del ácido alquilsulfónico, empresa Bayer), ésteres del ácido tiobutírico, ésteres del ácido trimelítico, 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 especialmente idóneos los ésteres asimétricos de éster monoocílico del ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) y también los ésteres del ácido abiético.

40 Por ejemplo, de los ésteres de ácido ftálico son adecuados, ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo (DIUP) o ftalato de butilbencilo (BBP) o sus derivados hidrogenados derivados; de los adipatos adipato de dioctilo (DOA) y adipato de diisoddecilo; succinato de diisoddecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo.

45 Así mismo son adecuados como plastificantes los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ lineales o ramificados monofuncionales, o mezclas de dos o más éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo dioctil éter (que puede obtenerse como cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

50 Se prefieren especialmente sin embargo polietilenglicoles con grupos terminales cerrados como los polietilen- o polipropilenglicoldialquil éteres, en los que el resto alquilo es de uno a cuatro átomos de C, y en particular los dimetil- y dietil éteres de dietilenglicol y dipropilenglicol así como mezclas de dos o más de los mismos. En particular, con dimetildietilenglicol se consigue un endurecimiento aceptable, incluso en condiciones de aplicación desfavorables (poca humedad del aire, baja temperatura). Para mayores detalles sobre plastificantes se remite a la correspondiente bibliografía de la química industrial.

55 Los plastificantes pueden usarse conjuntamente en las preparaciones entre el 0 y el 40, preferentemente entre el 0 y el 20 % en peso (con respecto a la composición total) en la preparación.

60 Por "estabilizadores" en el sentido de esta invención se entienden los antioxidantes, estabilizadores UV o estabilizadores frente a la hidrólisis. Como ejemplos cabe mencionar los fenoles estéricamente impedidos habituales del comercio y/o los tioéteres y/o los benzotriazoles sustituidos tal como por ejemplo Tinuvin 327 (empresa Ciba Specialty Chemicals) y/o las aminas tipo "HALS" (fotoestabilizadores de aminas impedidas) tal como por ejemplo Tinuvin 770 (empresa Ciba Specialty Chemicals). En el contexto de la presente invención se prefiere usar un estabilizador UV que lleve un grupo sililo y quede incorporado al producto final durante la reticulación o el endurecimiento. Para ello son especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Además se pueden añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre. La preparación de acuerdo con la presente invención puede

contener hasta aproximadamente el 2% en peso, preferentemente el 1% en peso, de estabilizadores. Así mismo, la preparación de acuerdo con la presente invención puede contener además hasta aproximadamente el 7% en peso, en particular hasta el 5% en peso, de antioxidantes.

5 Como catalizadores pueden utilizarse todos los compuestos conocidos capaces de catalizar la división hidrolítica de los grupos hidrolizables de las agrupaciones de silano y la subsiguiente condensación de los grupos Si-OH en agrupaciones de siloxano (reacción de reticulación o función promotora de la adhesión). Como ejemplos cabe citar titanatos como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, carboxilatos de estaño como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, tridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenato de estaño; alcóxidos de estaño como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopropóxido de dibutilestaño; óxidos de estaño tal como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, bis-acetilacetato de dibutilestaño; compuestos orgánicos de aluminio tal como tris-acetilacetato de aluminio, tris-etilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos quelados tal como tetraacetilacetato de circonio y tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos, tal como butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilaminas, monoetanolaminas, dietanolaminas, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, oleil aminas, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina, 2-etil-4-metilimidazoles y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU); una resina de poliamida de bajo peso molecular obtenida a partir de un exceso de una poliamina y de un ácido polibásico; aductos de una poliamina en exceso con un epóxido; promotores de adherencia de silano con grupos amino, tal como 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(β-aminoetil)-aminopropilmetildimetoxisilano. El catalizador, preferentemente mezclas de varios catalizadores, se usa en una cantidad del 0,01 a aproximadamente el 5% en peso respecto al peso total de la preparación.

La preparación de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente materiales de relleno. En este caso son adecuados por ejemplo creta, cal molida, sílice precipitada y/o pirogénica, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierras de diatomeas, alúminas, arcilla, talco, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos. Además pueden utilizarse también materiales de relleno orgánicos, en particular sobre todo negro de humo, grafito, fibras de madera, serrín, virutas de madera, celulosa, algodón, pulpa, algodón, escamas de madera, paja, tamo, cáscara de nuez molida y otras fibras cortadas. Además pueden agregarse fibras cortas como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbón, fibra de Kevlar e incluso fibras de polietileno. El aluminio en polvo también es adecuado como material de relleno.

Las sílices pirogénicas y/o precipitadas presentan ventajosamente una superficie BET de 10 a 90 m²/g. Su empleo no produce ningún aumento adicional de la viscosidad de la preparación de acuerdo con la presente invención, pero ayuda a reforzar la preparación endurecida.

También cabe la posibilidad de utilizar como material de relleno sílices pirogénicas y/o precipitadas con mayor superficie BET, ventajosamente 100 - 250 m²/g, en particular 110 - 170 m²/g. Gracias a la mayor superficie BET se puede lograr el mismo efecto, por ejemplo refuerzo de la preparación endurecida, con menor porcentaje en peso de ácido silícico. Por lo tanto pueden utilizarse otras sustancias para mejorar la preparación de acuerdo con la invención con respecto a otros requisitos.

Así mismo sirven como materiales de relleno esferas huecas con una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Por ejemplo pueden ser esferas huecas de vidrio, que pueden adquirirse bajo la marca comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo Expancel® o Dualite®, se describen en el documento EP 0 520 426 B1. Éstas están compuestas por materiales inorgánicos u orgánicos, cada una con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 μm o menos.

Para algunas aplicaciones se prefieren materiales de relleno que confieren tixotropía a las preparaciones. Tales cargas también se describen como agentes auxiliares reológicos, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos hinchables tal como PVC. Para poder extraerlos bien a presión de un dispositivo dosificador adecuado (por ejemplo, de un tubo) estas preparaciones tendrán una viscosidad de 30.000 a 150.000, preferentemente de 40.000 a 80.000 mPas o también de 50.000 a 60.000 mPas.

Los materiales de relleno se utilizan preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, con respecto al peso total de la preparación.

Ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio, óxidos de hierro o negro de humo.

65 Con frecuencia es útil estabilizar adicionalmente las preparaciones de acuerdo con invención mediante desecantes contra la entrada de humedad, a fin de alargar adicionalmente su capacidad de almacenamiento (*shelf-life*).

Ocasionalmente también hay que rebajar la viscosidad del adhesivo o sellante de acuerdo con la invención para determinadas aplicaciones mediante el uso de un diluyente reactivo. Como diluyentes reactivos se pueden usar todos los compuestos miscibles con el adhesivo o sellante con reducción de la viscosidad y dispongan de al menos un grupo reactivo con el aglutinante.

5 Como diluyentes reactivos pueden usarse por ejemplo las siguientes sustancias: polialquilenglicoles transformados con isocianatosilanos (por ejemplo Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, así como viniltrimetoxisilano (Dynasilan VTMO, empresa Evonik o Geniosil XL 10, empresa Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO Trimetoxi), isoociltrietoxisilano (10 Trietoxilo, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, aminosilanos tal como por ejemplo 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan AMMO, empresa Evonik o Geniosil GF96, empresa Wacker) y hidrolizados parciales de los compuestos mencionados anteriormente.

Así mismo pueden utilizarse igualmente los siguientes polímeros de Kaneka Corp. como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010, y MS SAX 350.

20 Así mismo pueden usarse poliéteres modificados con silano, que se derivan por ejemplo de la reacción de isocianatosilano con tipos Synalox.

De igual manera, los prepolímeros de acuerdo con la invención pueden usarse en mezcla con polímeros o prepolímeros habituales en sí conocidos, dado el caso con el uso conjunto de los diluyentes reactivos, materiales de relleno mencionados anteriormente y sustancias auxiliares y aditivos adicionales. "Polímeros o prepolímeros habituales", pueden seleccionarse a este respecto de poliésteres, polioalquilenos, poliácridatos, polimetacrilatos o mezclas de los mismos, pudiendo estar éstos libres de grupos reactivos con grupos siloxano, pero dado el caso pueden presentar también grupos alcoxisililo o grupos hidroxilo.

30 Una pluralidad de diluyentes reactivos silanofuncionales mencionados anteriormente tienen al mismo tiempo un efecto desecante y/o promotor de la adhesión en la preparación. Estos diluyentes reactivos se utilizan en cantidades entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 5 % en peso, con respecto a la composición total de la preparación.

35 Como promotores de la adherencia son adecuados también los denominados agentes de pegajosidad, tal como resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcina o derivados de las mismas, ácidos o ésteres resínicos modificados o no modificados (derivados de ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos y copolímeros que contienen anhídrido. También la adición de resinas poliepoxicas en pequeñas cantidades puede mejorar en algunos sustratos la adherencia. Para ello se utilizan preferentemente las resinas epoxídicas sólidas con un peso molecular de más de 700 forma finamente molida. En caso de utilizarse agentes de pegajosidad como promotores de la adherencia, su tipo y cantidad depende de la composición de adhesivo / sellante, así como del sustrato sobre el que se aplica la misma. Las resinas de pegajosidad típicas (taquificantes) tal como por ejemplo resinas terpeno-fenólicas o derivados de ácido resínico se usan en concentraciones entre el 5 y el 20 % en peso, promotores de la adherencia típicos tal como poliaminas, poliaminoamidas o resinas fenólicas o derivados de resorcina se usan en el intervalo entre el 0,1 y el 10 % en peso, con respecto a la composición total de la preparación.

La elaboración de la preparación de acuerdo con la invención tiene lugar de acuerdo con procedimientos conocidos mediante mezclado íntimo de los constituyentes en aparatos de dispersión adecuados, por ejemplo mezcladores de alta velocidad, amasadoras, mezcladores planetarios, dispersores planetarios, mezcladores internos, los denominados "mezcladores Banbury", extrusoras de doble husillo y aparatos mezcladores análogos conocidos por el experto.

Una forma de realización preferida de la preparación de acuerdo con la invención puede contener:

- 55
- del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso de uno o varios compuestos de los poliuretanos sililados de acuerdo con la invención,
 - del 0 al 30 % en peso, preferentemente menos del 20 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 10 % en peso de plastificante,
 - 60 - del 0 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 55 % en peso de materiales de relleno.

Así mismo, la forma de realización puede contener sustancias auxiliares adicionales.

65 La totalidad de todos los constituyentes suma el 100 % en peso, no debiendo sumar la suma de sólo los constituyentes principales expuestos anteriormente el 100 % en peso.

Los prepolímeros de poliuretano sililados de acuerdo con la invención curan con la humedad del aire del entorno dando polímeros de bajo módulo, de modo que a partir de estos prepolímeros con las sustancias auxiliares y aditivos mencionados anteriormente, pueden prepararse preparaciones de adhesivo y sellante de bajo módulo, que curan con la humedad.

5 En los siguientes ejemplos de realización se explicará en detalle la invención, no representando la elección del ejemplo limitación alguna del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

10 En la preparación de los polioles se usaron catalizadores de acuerdo con la enseñanza del documento US 4477589 o el documento US4472560 (Método A) o de acuerdo con la enseñanza del documento CN 1459332 A (Método B). Después de prepararse los copolímeros de bloque del tipo A-B-A se mezclaron los mismos con 300 ppm de BHT para la estabilización.

15 Ejemplo 1a Preparación de p-THF 1000 PPG 8000 (Método A)

En un reactor de 2 l se dispusieron previamente 250 g de poli-THF (M_n 1000) y se dotó de 100 ppm de catalizador de DMC, de acuerdo con la enseñanza del documento US 4477589 o el documento US4472560. A continuación se extrajo en primer lugar vacío y entonces se cargó a 110°C con 1750 g de óxido de propileno y después de la adición se agitó durante media hora.

20 El producto tiene un OHZ de 13,3 y una viscosidad de 7.500 mPas

25 Ejemplo 1b Preparación de p-THF 1000 PPG 8000 (Método B)

Se procedió tal como se describió en el ejemplo 1a, sin embargo con el uso del catalizador de DMC, de acuerdo con la enseñanza del documento CN 1459332 A.

30 El producto tiene un OHZ de 13,8 y una viscosidad de 5700 mPas

Ejemplo 2a de Preparación p-THF 1000 PPG 12000 (Método A)

35 En un reactor de 2 l se dispusieron previamente 85 g de poli-THF (M_n 1000) y se dotaron con 100 ppm del catalizador de DMC, de acuerdo con la enseñanza del documento US 4477589 o el documento US4472560. A continuación se extrajo en primer lugar vacío y entonces se cargó a 110°C con 1915 g de óxido de propileno y después de la adición se agitó durante media hora.

40 El producto tiene un OHZ de 10 y una viscosidad de 6000 mPas

Ejemplo 2b Preparación de p-THF 1000 PPG 12000 (Método B)

Se procedió tal como se describió en 2a, sin embargo con el uso del catalizador de DMC, de acuerdo con la enseñanza del documento CN 1459332 A.

45 El producto tiene un OHZ de 10 y una viscosidad de 100000 mPas.

Ejemplo 3 Preparación de p-THF 2000 PPG 12000 (Método A)

50 En un reactor de 2 l se dispusieron previamente 85 g de poli-THF (M_n 2000) y se dotaron con 200 ppm del catalizador de DMC. A continuación se extrajo en primer lugar vacío y entonces se cargó a 110°C con 1915 g de óxido de propileno y después de la adición se agitó durante media hora.

55 El producto tiene un OHZ de 10 y una viscosidad de 9000 mPas.

Ejemplo 4 Preparación de PEG 1000 PPG 12000 (Método A)

60 En un reactor de 2 l se dispusieron previamente 85 g PEG (M_n 1000) y se dotaron con 200 ppm del catalizador de DMC. A continuación se extrajo en primer lugar vacío y entonces se cargó a 110°C con 1915 g de óxido de propileno y después de la adición se agitó durante media hora.

El producto tiene un OHZ de 14 y una viscosidad de 5000 mPas.

65

Sililación de los polioles preparados anteriormente con isocianatosilanos

Ejemplo 5a

300 g (25 mmol) del copolímero de bloque 2a (OHZ = 10) se secaron a vacío en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C. Bajo atmósfera de nitrógeno se agregaron a 80°C 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño. A esto se le añadieron 12,3 g (60 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 40) y se agitó durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímeros generada se enfrió y se mezcló con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla del 70 % en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y el 30 % en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvín 765). El producto se almacenó de manera estanca a la humedad bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio, antes de procesarse adicionalmente de acuerdo con las instrucciones generales para dar una composición curable.

Ejemplo 5b

Se procedió tal como se describe en el Ejemplo 5a, sin embargo se usó el copolímero de bloque del Ejemplo 2b.

Ejemplo 6

300 g (25 mmol) del copolímero de bloque (OHZ = 10) del Ejemplo 2b se secaron a vacío en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C. Bajo atmósfera de nitrógeno se agregaron a 80°C 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño. A esto se dosificaron en primer lugar 4,0 g (25 mmol) de 1-isocianatometilmetildimetoxisilano (Geniosil XL 42), se agitó posteriormente durante 10 minutos y entonces se añadieron 7,1 g (35 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 40) y se agitó durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímeros generada se enfrió y se mezcló con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla del 70 % en peso de bis(1,2,2,6,6-penta-4-piperidil)sebacato y el 30 % en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvín 765). El producto se almacenó de manera estanca a la humedad bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio, antes de procesarse adicionalmente de acuerdo con las instrucciones generales para dar una composición curable.

Ejemplo 7

Se procedió tal como se describe en el Ejemplo 5a, sin embargo se usó el copolímero de bloque del Ejemplo 3.

Ejemplo 8

Se procedió tal como se describe en el Ejemplo 6, sin embargo se usó el copolímero de bloque del Ejemplo 3.

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

300 g (38 mmol) del copolímero de bloque (OHZ = 14) del Ejemplo 4 se secaron a vacío en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C. Bajo atmósfera de nitrógeno se agregaron a 80°C 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño. A esto se le añadieron 18,5 g (90 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 40) y se agitó durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímeros generada se enfrió y se mezcló con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla del 70 % en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y el 30 % en peso de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato (Tinuvín 765). El producto se almacenó de manera estanca a la humedad bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio, antes de procesarse adicionalmente de acuerdo con las instrucciones generales para dar una composición curable.

Instrucciones generales para la preparación de las preparaciones de adhesivo / sellante curables de acuerdo con la invención.

27,40 partes en peso de la mezcla de polímero preparada en los ejemplos 5 a 9 se mezclaron íntimamente en un tanque agitador con 20 partes en peso de Mesamoll por medio de un Speedmixer durante 30 s.

En la mezcla así obtenida se introdujeron sucesivamente 45,05 partes en peso de carbonato de calcio (Omya 302, "ultrafine ground calcium carbonate"), 1,5 partes de viniltrimetoxisilano ("VTMO", Wacker Geniosil XL10), 1,0 parte en peso de 3-aminopropiltrimetoxisilano ("AMMO", Wacker Geniosil GF96) así como 0,05 partes en peso de dilaurato de dibutilestaño y se mezcló íntimamente la mezcla así generada durante 30 s en un Speedmixer.

Condiciones de ensayo

A partir de estas mezclas se determinaron las resistencias a la cizalladura por tracción en pegaduras de madera/madera, madera/aluminio y madera/PMMA. Las probetas pegadas se almacenaron antes del ensayo de tracción durante 7 días en condiciones climáticas normales (23°C, 50% de humedad relativa del aire).

Además se aplicaron las mezclas mencionadas anteriormente con un grosor de capa de 2 mm sobre placas de vidrio cubiertas con láminas de poliéster. De estas películas se perforaron después de 7 días de almacenamiento (23°C, 50% de humedad relativa del aire) probetas (probetas S2) y se determinaron los datos mecánicos (módulos E al 50 y

al 100% de dilatación, alargamiento de rotura, resistencia a la tracción y capacidad de recuperación) siguiendo la norma DIN EN 27389 y la norma DIN EN 28339.

5 Los resultados de las preparaciones de adhesivo / sellante preparadas de acuerdo con la invención están confrontados en la siguiente Tabla 1 a una preparación de adhesivo / sellante curable de acuerdo con estado de la técnica.

10 Tal como puede deducirse a partir de los valores de resistencia, las preparaciones de adhesivo / sellante de acuerdo con la invención, con módulos E y alargamientos de rotura comparables con respecto al ejemplo comparativo, se caracterizan por mayores resistencias a la cizalladura por tracción en particular en el pegado de diferentes sustratos (madera/aluminio o madera/PMMA)

Tabla 1

Ejemplo	10	11	12	13	14	15	16
Polímero de acuerdo con el estado de la técnica ¹⁾	27,40						
Polímero del Ejemplo 5b		27,40					
Polímero del Ejemplo 6			27,40				
Polímero del Ejemplo 5a				27,40			
Polímero del Ejemplo 7					27,40		
Polímero del Ejemplo 8						27,40	
Polímero del Ejemplo 9							27,40
Mesamoll	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Omyabond 302	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05
VTMO XL 10	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
AMMO GF 96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Catalizador Silopren 162 (DBTL)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Resultados							
Rotura en N/mm ²	2,59	2,91	2,57	2,93	3,07	2,64	2,64
Dilatación en %	102	106	113	101	110	136	105
E-50 N/mm ²	1,77	1,70	1,51	1,64	1,71	1,22	1,62
E-100 N/mm ²	2,57	2,85	2,52	2,95	2,91	2,20	2,90
Resistencias [N/mm ²]							
Madera / Madera	4,55	5,25	4,57	4,93	4,81	4,48	4,78
Madera / Aluminio	2,59	4,92	4,60	4,94	5,19	4,31	4,87
Madera / PMMA	1,80	3,59	3,72	2,35	2,74	3,20	2,80

15 Nota 1)

Polieteruretano sililado a partir de un polipropilenglicol 18000 (diol) y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un poliuretano sililado, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de poliéter con un índice de OH de acuerdo con la norma 53783 entre 3 y 20 mg de KOH/g, que se compone de al menos dos bloques de polioxialquileno A y B, diferenciándose el número de átomos de carbono en las unidades de alquileno de los bloques A y B en al menos 1, con uno o varios isocianatosilanos de fórmula (I):



en la que m es igual a 0, 1 o 2, cada R² es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cada R¹ es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, para tapar los grupos hidroxilo del compuesto de poliéter con el isocianatosilano, caracterizado por que el primer bloque de poliéter B contiene unidades de polioxitetrametileno y el segundo bloque A contiene unidades de polioxiisopropileno.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de poliéter presenta un índice de OH entre 6 y 12 mg de KOH/g.

3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el compuesto de poliéter presenta una estructura de tribloque del tipo A-B-A.

4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el copolímero de bloque de poliéter o los copolímeros de bloque de poliéter se hacen reaccionar en una primera etapa con un diisocianato con un exceso estequiométrico del compuesto de polioliol o de los compuestos de polioliol con respecto al compuesto de diisocianato para dar un prepolímero de poliuretano, que está terminado con hidroxilo, que se hace reaccionar en una segunda etapa con uno o varios isocianatosilanos de fórmula (I):



en la que m es 0, 1 o 2, cada R² es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cada R¹ es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, para tapar los grupos hidroxilo del compuesto de poliéter con el isocianatosilano.

5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R es un resto alquilo lineal o ramificado difuncional con 2 a 6 átomos de carbono y/o m es cero o uno.

6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 5, caracterizado por que la mezcla de polioliol contiene adicionalmente al menos un compuesto monofuncional con respecto a isocianatos seleccionado de monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o mezclas de los mismos y el porcentaje del compuesto monofuncional asciende a del 1 al 40 % en moles, preferentemente del 1 al 20 % en moles, de la mezcla de polioliol y del compuesto monofuncional.

7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el isocianatosilano de fórmula (I) es 3-isocianatopropil-trimetoxisilano o 3-isocianatopropil-trietoxisilano.

8. Poliuretano sililado, preparado mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de poliéter con un índice de OH de acuerdo con la norma 53783 entre 3 y 20 mg de KOH/g que se compone de al menos dos bloques de polioxialquileno A y B, diferenciándose el número de átomos de carbono en las unidades de alquileno de los bloques A y B en al menos 1, con uno o varios isocianatosilanos de fórmula (I):



en la que m es igual a 0, 1 o 2, cada R² es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cada R¹ es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional, para tapar los grupos hidroxilo del prepolímero con el isocianatosilano, caracterizado por que el primer bloque de poliéter B contiene unidades de polioxitetrametileno y el segundo bloque A contiene unidades de polioxiisopropileno.

9. Poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el compuesto de poliéter presenta un índice de OH entre 6 y 12 mg de KOH/g y/o m es cero o uno.

10. Poliuretano sililado de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 9, en el que el isocianatosilano de fórmula (I) es 3-isocianatopropil-trimetoxisilano o 3-isocianatopropil-trietoxisilano.

11. Poliuretano sililado preparado de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 7, seleccionándose el compuesto de diisocianato del grupo que consiste en 2,4-tolueno-

diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenil-metandiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), isómeros de 4,4'-dicrohexilmetandiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), y mezclas de los mismos.

5 12. Poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la mezcla de polioliol contiene adicionalmente al menos un compuesto monofuncional con respecto a isocianatos seleccionado de monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas o mezclas de los mismos y el porcentaje del compuesto monofuncional asciende a del 1 al 40 % en moles, preferentemente del 1 al 20 % en moles, de la mezcla de polioliol y del compuesto monofuncional.

10 13. Uso de una preparación que contiene uno o varios poliuretano(s) sililado(s) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 10 u 11 como adhesivo, sellante o agente de recubrimiento.