

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 561**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C09J 171/00 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 201/10 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 201/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011 E 11801968 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2640773**

54 Título: **Masa de endurecimiento rápido con buenas propiedades de adherencia**

30 Prioridad:

19.11.2010 DE 102010052016

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

20.08.2015

73 Titular/es:

**TREMCO ILLBRUCK PRODUKTION GMBH
(100.0%)**

**Werner-Haep-Strasse 1
92439 Bodenwöhr, DE**

72 Inventor/es:

**FUTSCHER, MICHAEL y
LUFT, WERNER**

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 543 561 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

Masa de endurecimiento rápido con buenas propiedades de adherencia

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a masas de endurecimiento rápido a base de polímeros modificados con silano.
- 10 **[0002]** Los polímeros modificados con silano constituyen un desarrollo innovador en el campo de los selladores. Amplían la gama de estos materiales, entre los que se cuentan masas químicamente reactivas, como siliconas, poliuretanos y polisulfuros, y masas químicamente no reactivas, como selladores butílicos, selladores con contenido en disolventes y selladores de dispersión. Los selladores han de cumplir un gran número de requisitos para obturar una junta o una abertura y en particular han de presentar también una buena adherencia a los flancos de la junta o a los sustratos. Con este fin, por regla general han de ser elásticos para poder compensar las variaciones espaciales de la junta que se producen con los cambios de temperatura. También debe estar garantizada la compatibilidad con los sustratos.
- 15 **[0003]** Los polímeros modificados con silano son masas de uno o dos componentes que se vulcanizan en frío. Se trata de polímeros, como poliéteres o poliuretanos, que presentan grupos silano terminales que se reticulan a temperatura ambiente bajo absorción de agua para formar materiales elásticos o plastoelásticos similares al caucho. En los sistemas de un componente, el agua procede habitualmente de la atmósfera. En la reacción de extensión de cadena o de reticulación se disocia alcohol de los grupos silano terminales, y en el caso de los grupos metoxi y etoxi terminales, que son los más generalizados, metanol o etanol. Una vez realizado el endurecimiento, los productos se distinguen por una buena adherencia propia sobre las más diversas superficies de materiales y por una resistencia general a los efectos de la temperatura, la luz, la atmósfera, la humedad y las sustancias químicas.
- 20 **[0004]** El endurecimiento de masas de un componente que se reticulan a temperatura ambiente bajo absorción de humedad se desarrolla con relativa lentitud, dado que el agua necesaria para la reacción ha de difundirse por el interior de la masa desde la atmósfera circundante. Por lo tanto, la velocidad de penetración del endurecimiento disminuye según avanza la reacción por el interior de la masa. Si la humedad atmosférica es baja o en caso de una relación desfavorable entre la superficie y el volumen de la masa, la reacción puede hacerse muy lenta o, por ejemplo en espacios cerrados de manera estanca al vapor, incluso llegar a detenerse por completo.
- 25 **[0005]** Las en sí múltiples posibilidades de aplicación de tales masas de polímero modificado con silano que se endurecen con la humedad atmosférica como adhesivos o selladores se ven limitadas por el lento endurecimiento, especialmente si se utilizan en la fabricación industrial. Si en las aplicaciones industriales se emplean sólo masas de endurecimiento lento, y con los tiempos de ciclo cortos deseables por motivos económicos, se hacen necesarios almacenes intermedios de gran tamaño para piezas obturadas o pegadas, con el fin de asegurar el endurecimiento. En caso dado es además necesario climatizar, humectar o airear y desairear estos almacenes intermedios. Eventualmente se fabrican de esta manera ya grandes números de piezas antes de que sea siquiera posible realizar una comprobación de las piezas acabadas en cuanto a funcionamiento y ausencia de defectos. Una pegadura de gran área entre superficies estancas a la difusión mediante masas que se endurecen con la humedad atmosférica es en la práctica tan poco realizable como la producción de cuerpos moldeados en moldes cerrados.
- 30 **[0006]** También se conocen masas de dos componentes a base de polímeros modificados con silano. Un ejemplo es el documento WO 2009/060199, que propone masas de este tipo como masas obturadoras para planchas de vidrio aislante. El endurecimiento ha de lograrse mediante la adición de un ingrediente de relleno húmedo, utilizándose en los ejemplos carbonato de calcio. Este sistema tampoco es aún óptimo bajo todo punto de vista.
- 35 **[0007]** Por el documento DE 69429565 se sabe que es posible acelerar el endurecimiento de polímeros de α,ω di(hidroxidi)organopolisiloxano mezclados con distintos agentes de reticulación, ingredientes de relleno, plastificantes, etc. si se mezclan con un 2º componente con contenido en agua. Como material de soporte para el agua se mencionan, además de zeolitas y gel de sílice, también $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Apenas un ejemplo alcanza un endurecimiento total en menos de 24 horas.
- 40 **[0008]** El documento WO 2010/131037 describe composiciones intumescientes, que se aplican como revestimiento sobre estructuras de acero para protegerlas en caso de incendio. Las composiciones intumescientes están compuestas de un primer componente de poliuretanos o poliéteres con grupos alcoxisilano terminales y un segundo componente de plastificantes y aditivos/materias primas intumescientes, una fuente de ácido, una fuente de carbono y una fuente de gas. La composición puede formularse tanto en forma de una composición mono-componente como en forma de una composición bi-componente. La aplicación ha de realizarse mediante pulverización, con lo que, desde el punto de vista de la viscosidad, la composición no puede utilizarse como sellador o adhesivo.
- 45 **[0009]** El documento EP 1 298 169 A1 describe una composición que se endurece a temperatura ambiente y que comprende un polímero de acrilato modificado con silano y comprende $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como sal con contenido en agua de cristalización.
- 50 **[0010]** El documento EP 1 102 815 A1 describe masas de silicona de endurecimiento rápido compuestas de diorganopolisiloxanos con grupos terminales al menos bifuncionales, una sal neutra ácida o básica como acelerador y un reticulante de aminosilano.
- 55 **[0011]** El documento EP 1 097 183 A1 describe una silicona de alta resistencia que se reticula por condensación.
- 60 **[0012]** El documento WO 00/05308 A1 describe una masa de silicona que contiene diorganopolisiloxanos con grupos terminales bifuncionales y contiene reticulantes de acetoxisilano para lograr un endurecimiento acelerado.
- 65 **[0013]** Sería ventajoso tener un sistema en el que la relación de mezcla entre los dos componentes pueda variarse dentro de un amplio margen, con el fin de conseguir mejores propiedades mecánicas y de adherencia. Además sería deseable poder observar la eficacia de la mezcla de los componentes mediante una diferencia de color de los dos

componentes. Además, los componentes deberían poder formularse de manera que las viscosidades sean similares o estén adaptadas unas a otras, para facilitar una buena mezcla de los dos componentes. También resulta costoso el ajuste de la humedad residual de las materias primas, en particular de los ingredientes de relleno, y sería ventajoso un sistema en el que el endurecimiento sea independiente de la humedad residual. Además sería ventajoso tener un sistema que pueda formularse libre de disolventes (compatibilidad con el medio ambiente, seguridad en el trabajo) y/o siliconas (compatibilidad con substratos).

[0014] Por lo tanto, el problema que sirve de base a la invención consistía en poner a disposición una masa para la preparación de selladores y/o adhesivos que pueda endurecerse independientemente de la humedad atmosférica ambiente. El proceso de endurecimiento de la masa debe ser también independiente de la humedad residual de los ingredientes de relleno y otras materias primas y realizarse sin la adición de agua líquida. Al mismo tiempo, además de las características típicas de los vulcanizados conocidos hasta la fecha, deben conservarse la adherencia propia sobre distintos materiales, las propiedades mecánicas y la resistencia a temperaturas y sustancias químicas y debe alcanzarse la cortabilidad en combinación con la sequedad al tacto de la superficie en poco tiempo, es decir preferentemente en un espacio de tiempo de unos minutos a unas pocas horas, o sea que la masa debe poder endurecerse rápidamente.

[0015] Se descubrió entonces que las mezclas de polímeros modificados con silano con sales ácidas o básicas con contenido en agua de cristalización y con agentes promotores de adhesión amínicos, pudiendo las masas contener en caso dado plastificantes, ingredientes de relleno, catalizadores, pigmentos, otros agentes promotores de adhesión, colorantes, aditivos habituales y disolventes, solucionan los problemas mencionados.

[0016] La invención se refiere por lo tanto a una masa endurecible que puede obtenerse como una mezcla de al menos dos componentes a almacenar por separado, comprendiendo un componente un polímero modificado con silano, comprendiendo dicho componente o un segundo componente una sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización y estando contenido en al menos uno de los dos componentes un agente promotor de adhesión amínico, con la reserva de que ningún componente contenga las tres sustancias. La invención se refiere además a un procedimiento para acelerar el endurecimiento de masas a base de polímeros modificados con silano, en el que se ponen a disposición un polímero modificado con silano reticulable con agua, una sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización y un agente promotor de adhesión amínico repartidos entre al menos dos componentes de tal manera que ningún componente contenga las tres sustancias, y se mezclan los componentes para el endurecimiento.

[0017] Las masas según la invención se ponen a disposición en forma de mezclas de al menos dos componentes. De acuerdo con el uso previsto, las masas se ajustan, de forma en sí conocida, de manera que sean pastosas o líquidas, preferentemente pastosas. El empleo de las sales ácidas o básicas con contenido en agua de cristalización como componente acelerador lleva, tras la mezcla de los componentes, a un endurecimiento acelerado, preferentemente un endurecimiento rápido, en relación con los sistemas de 1 componente, es decir a una consecución rápida de la cortabilidad y una rápida sequedad al tacto de las superficies de las masas.

[0018] Rápidamente endurecible significa que en el plazo de unos minutos, por ejemplo 5, 15, 30 o 60 minutos, a unas pocas horas, por ejemplo 1, 2, 3 o 4 horas, se produce un endurecimiento tal que la masa puede cortarse. Las mezclas según la invención pueden también formularse de manera que la cortabilidad no se alcance hasta después de más de 10, 20 o 30 horas. Tales masas se prefieren en menor medida; se endurecen de forma ostensiblemente acelerada en relación con los sistemas de 1 componente, pero no son de endurecimiento rápido.

[0019] Para comprobar el endurecimiento de las masas se determina la cortabilidad de la siguiente manera. Una vez mezclados los componentes que reaccionan entre sí, o a partir de una masa a comprobar, se aplica sobre un fondo seco y plano un cordón de al menos 8 mm de altura y 8 mm de anchura. Cada 5 a 10 minutos se corta el cordón transversalmente con un cuchillo. Se indica como cortabilidad el tiempo después de la mezcla tras el cual no quedan restos pastosos en el cuchillo al cortar un cordón. Una vez alcanzada la cortabilidad de la masa, el endurecimiento total es uniforme en la medida en que el cordón esté reticulado tanto en la superficie exterior como en el interior. El momento de la cortabilidad es un valor característico que no debe equipararse a la solidez final. La solidez final no se alcanza hasta más tarde.

[0020] Como medida de la solidez final se determina la dureza Shore A según DIN 53505, 7 días después de prepararse la mezcla de los componentes o después del comienzo del contacto con el aire de una masa. Otras propiedades importantes son la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura, que se determinan según DIN EN 28339.

[0021] Las masas según la invención no tienen propiedades intumescentes, es decir que no contienen componentes que provoquen un aumento considerable del volumen a causa del calor en caso de incendio.

[0022] Los polímeros modificados con silano son en sí conocidos. Se trata de estructuras en las que una cadena polimérica, por ejemplo un poliéter o un poliuretano, presenta grupos silano terminales. Resultan particularmente adecuadas las estructuras como:



y



Alquilo representa aquí normalmente CH_3 o C_2H_5 . Pueden presentarse distintos restos alquilo, o sea por ejemplo en un Si uno o dos grupos metoxi y dos o un grupo etoxi o un grupo metilo y dos grupos etoxi. Los más generalizados son los polímeros modificados con silano en los que los grupos alquilo son iguales. X representa un grupo de unión, que enlaza/une el polímero al silano, por ejemplo un grupo alquilo, pudiendo los grupos de unión ser iguales o diferentes. Polímero representa una cadena polimérica como, preferentemente, un poliéter o un poliuretano. Se

entiende que, como es usual, las cadenas poliméricas no tienen todas la misma longitud. También es posible emplear cadenas poliméricas ramificadas. Según la invención se trata de polímeros modificados con silano al menos bifuncionales. En el sentido de la invención, las siliconas como por ejemplo el polidimetilsiloxano o las siliconas con grupos alcoxi terminales no son polímeros modificados con silano.

5 **[0023]** Los polímeros modificados con silano pueden obtenerse comercialmente bajo distintas denominaciones, como polímero MS, polímero híbrido, PUSI o SPUR. La reacción de endurecimiento se desarrolla bajo entrada de agua por disociación de alcohol de un primer polímero modificado con silano y a continuación reticulación con polímeros modificados con silano adicionales y una disociación adicional de alcohol.

10 **[0024]** Como polímeros modificados con silano resultan adecuados por ejemplo los polímeros híbridos STP-E10, STP-E15, STP-E30, STP-E35 de Wacker Chemie GmbH, los polímeros híbridos ST 61, ST 75, ST 77, ST XP 48 de hanse chemie AG, los polímeros MS SAT 010, SAX 350, S203H, S303H, SAX 400, S227 de Kaneka Corporation o los prepolímeros SPUR Desmoseal S XP 2662, XP 2458, XP 2636, XP 2749 de Bayer Material Science AG, y SPUR 1050MM, SPUR 1015LM, SPUR 3100HM, SPUR 3200MM de Momentive Performance Materials Inc., o mezclas de dos o más de los mencionados.

15 **[0025]** La proporción de polímeros modificados con silano en un componente, por ejemplo el primero, puede ser de un 100% en peso y preferentemente está entre un 3 y un 50% en peso. La proporción depende también de la relación de mezcla de los componentes y de si otros componentes también contienen polímero modificado con silano. En total, la masa mezclada a partir de todos los componentes debería contener entre un 5 y un 50% en peso, preferentemente entre un 10 y un 40% en peso, de polímero modificado con silano. Como ingredientes adicionales de este, por ejemplo primer, componente entran en consideración plastificantes, ingredientes de relleno, estabilizantes, desecantes, catalizadores, agentes promotores de adhesión y otros aditivos usuales para selladores a base de polímeros modificados con silano.

20 **[0026]** La masa según la invención contiene en un componente, preferentemente en un segundo componente, sales con contenido en agua de cristalización que reaccionan de forma ácida o básica en solución acuosa. Según la invención es importante que las sales contengan agua de cristalización. El empleo de sales que presenten una humedad residual, o sea adicionalmente agua libre no ligada como agua de cristalización, es posible, pero en el marco de la invención no es necesario ni preferible. Las sales con contenido en agua de cristalización que dan como resultado soluciones acuosas ácidas o básicas, en lo que sigue denominadas también de forma abreviada "sales ácidas o básicas" o "sales", actúan de aceleradores para el endurecimiento de los polímeros modificados con silano. Por sales ácidas y básicas se entienden compuestos en los que el catión se basa en una base débil y/o el anión se basa en un ácido débil. A través de los distintos grados de disociación de los ácidos y las bases que sirven de base, las soluciones acuosas de las sales reaccionan de forma ácida o básica.

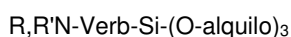
25 **[0027]** Son particularmente aptas las sales en las que el anión está seleccionado entre fosfato, sulfato, metasilicato, hidroxisulfato e hidroxifosfato, o las sales que contienen un catión de acción ácida o básica seleccionado entre cationes metálicos de metales del grupo principal III, del subgrupo VIII y amonio. Según la invención, importa que la solución acuosa de la sal presente un valor pH por encima o por debajo de 7. Esto se logra haciendo que la sal contenga al menos un ion que corresponda a un ácido débil o una base débil y por consiguiente reaccione de forma ácida o básica en solución acuosa.

30 **[0028]** Desde un punto de vista económico, se prefieren las sales disponibles comercialmente a bajo precio. También es favorable que las sales como tales sean dentro de lo posible poco tóxicas y fácilmente manejables.

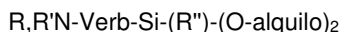
35 **[0029]** Se prefieren especialmente las sales ácidas del aluminio, especialmente el sulfato, el cloruro y el nitrato, los alumbres de aluminio del ion amonio y de los metales alcalinos, especialmente del sodio y del potasio. Además pueden mencionarse como representantes ventajosos de las sales ácidas las sales de hierro, especialmente el sulfato ferroso, el fosfato férrico, el alumbre férrico del ion amonio, y el sulfato ferroso amónico ("sal de Mohr"). Como ejemplos de sales básicas de acción aceleradora pueden mencionarse el fosfato trisódico, el alumbre de aluminio amónico, el fosfato trimagnésico y el metasilicato sódico. Las sales ácidas y básicas pueden emplearse también en combinación.

40 **[0030]** Otro ingrediente esencial de las masas según la invención son los agentes promotores de adhesión amínicos. El agente promotor de adhesión puede combinarse en un componente junto con la sal y/o bien preferentemente junto con el polímero modificado con silano. También es posible ponerlo a disposición como un tercer componente, pero esto se prefiere en menor medida. Lo importante es que en ningún componente estén contenidos el polímero modificado con silano, la sal y el agente promotor de adhesión juntos.

45 **[0031]** El agente promotor de adhesión se trata de un compuesto amínico de silano o de siloxano. Los compuestos de silano preferidos son, por ejemplo, alcoxisilanos amínicos como el aminopropiltrimetoxisilano, el aminopropiltriethoxisilano, el N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, el N-(beta-aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, con el elemento estructural



o



50 en los que alquilo representa preferentemente CH₃ o C₂H₅, Verb representa una cadena alquílica, preferentemente n-C₃H₆, y R y R' son restos orgánicos o hidrógeno y R'' es un resto orgánico. También pueden utilizarse mezclas de dos o más de estos compuestos. Los agentes promotores de adhesión amínicos pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo compuestos amínicos de siloxano con la denominación Haftmittel AMS 50, Haftmittel AMS 60, Haftmittel AMS 70 de Wacker Chemie GmbH o la denominación Y-15744 de Momentive Performance Materials Inc., y los

compuestos amínicos de silano preferidos por ejemplo con la denominación Haftmittel AMS 24, Geniosil GF93 de Wacker Chemie GmbH, Dynasytan DAMO-T de Evonik Degussa GmbH o la denominación Silquest A 1110 de Momentive Performance Materials Inc. Se emplea ventajosamente entre un 0,05 y un 10% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 5% en peso y especialmente entre un 0,5 y un 2% en peso de agente promotor de adhesión amínico, en relación con el peso del componente. La proporción de agente promotor de adhesión amínico depende también de la relación de mezcla de los componentes. La masa según la invención debería contener en total entre un 0,1 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 2% en peso, de agente promotor de adhesión amínico.

[0032] Según la invención pueden emplearse también adicionalmente agentes promotores de adhesión no amínicos, para mejorar aun más la adherencia sobre los sustratos, por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano de éster de ácido 3-metacrílico, propano-3-tioltrimetoxisilano, propano-3-tioltrietoxisilano, propano-3-tiolmetil-dimetoxisilano y otros.

[0033] Un ingrediente adicional preferido de los componentes son los plastificantes. Como plastificantes pueden mencionarse: ftalatos (por ejemplo dibutilftalatos, dioctilftalatos, dicitlohexilftalatos, diisooctilftalatos, diisododecilftalatos, dibencilftalatos, diisononilftalatos y butilbencilftalatos), ésteres de ácido ciclohexandicarboxílico (por ejemplo éster de ácido 1,2-diisononil-ciclohexandicarboxílico, abreviado DINCH), ésteres de ácidos orgánicos como los ácidos trimelítico, piromelítico, adípico, sebácico, fumárico, maleico, itacónico y cítrico, derivados de poliésteres, poliéteres, epóxidos y similares, polibutenos, aceite de ricino (*castor oil*), aceites naturales. Las proporciones están preferentemente entre un 0 y un 40% en peso y normalmente están entre un 10 y un 20% en peso. Pueden emplearse varios plastificantes.

[0034] Es ventajoso que los componentes contengan ingredientes de relleno. Un ingrediente de relleno preferido es el ácido silícico, por ejemplo ácido silícico pirógeno, en particular los tipos hidrofugados. La proporción de ácido silícico está preferentemente entre un 0 y un 30% en peso. Otros ingredientes de relleno adecuados son cretas precipitadas, tratadas y sin tratar, cretas naturales, tratadas y sin tratar, bentonitas, sulfato de bario, arcillas, óxidos e hidróxidos de aluminio, óxidos de cromo, dióxido de titanio, grafito, negro de humo (por ejemplo Printex L), preferentemente cretas, en proporciones de un 0 a un 55% en peso. Es usual, y según la invención también es posible, utilizar varios ingredientes de relleno. El empleo de ingredientes de relleno que presenten una gran humedad residual, por ejemplo cretas, es posible, pero en el marco de la invención no es necesario. Sin embargo, también puede prescindirse de un secado, y las humedades residuales típicas de las cretas, entre un 0,2 y un 0,4%, o de los ácidos silícicos, en un intervalo de <1%, no estorban. Estas pequeñas humedades residuales no tienen un efecto perceptible en el endurecimiento.

[0035] Además pueden estar contenidos estabilizantes, como absorbentes de rayos ultravioleta, agentes estabilizantes frente a la luz, antioxidantes, etc., en proporciones totales de un 0 a un 2% en peso, preferentemente de un 0,2 a un 0,6% en peso. Es posible y usual emplear mezclas, por ejemplo de uno o varios absorbentes de rayos ultravioleta y antioxidantes.

[0036] Como aditivos son además típicos los desecantes: por ejemplo viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano. Las proporciones de éstos están entre un 0 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,5% en peso y un 3% en peso.

[0037] Es preferible que los ingredientes de las masas según la invención no contengan mucha humedad residual. La humedad residual debería ser menor que un 1% en peso, preferentemente menor que un 0,5% en peso y de forma muy especialmente preferente menor que un 0,1% en peso.

[0038] Pueden estar contenidos catalizadores, como compuestos de estaño, por ejemplo dibutilestaño dilaurato, dioctilestaño dilaurato y otros compuestos organoestánicos. Las proporciones habituales están entre un 0 y un 2% en peso, preferentemente entre un 0,1% en peso y un 1% en peso. En el caso de los polímeros modificados con silano basados en la tecnología del α -silano, es decir con un grupo amino -NH- en posición α con respecto al silicio del grupo alcoxisilano terminal como parte integrante del grupo de unión X, puede prescindirse del empleo de un catalizador (de estaño). En otros polímeros modificados con silano se emplea preferentemente un catalizador para lograr un endurecimiento rápido. Si se utiliza un catalizador, da buen resultado que la masa según la invención obtenida a partir de todos los componentes contenga en total entre un 0,01 y un 2% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 1% en peso, de catalizador.

[0039] Pueden estar contenidos otros aditivos, como aditivos de reología, poliisobutilenos como el Hyvis 30, ceras, pigmentos colorantes como los negros de humo, el dióxido de titanio, los óxidos de hierro, etc. Si se añaden, se utilizan en las cantidades usuales.

[0040] En una forma de realización preferida, los componentes de la masa según la invención tienen diferente color.

[0041] La adición de disolventes no es necesaria según la invención. Por razones de protección del medio ambiente, es preferible no incluir ningún disolvente. Sin embargo, por lo general no es necesario eliminar los disolventes presentes por ejemplo desde la fabricación en las sustancias utilizadas. Siempre que se desee, pueden emplearse como disolventes por ejemplo hidrocarburos alifáticos, tolueno, xilenos e isopropanol.

[0042] Las sales ácidas o básicas con contenido en agua de cristalización pueden ser el único ingrediente de un componente, por ejemplo del segundo componente. Sin embargo, preferentemente la sal se mezcla con un portador o se dispersa en un portador, con el fin de poder mezclar los componentes en forma pastosa o líquida. Como portadores se prefieren plastificantes como los arriba descritos, polímeros modificados con silano como los arriba descritos y, menos preferentemente, siliconas como los polidialquilsiloxanos con grupos hidroxilo o alquilo terminales, por ejemplo polidimetilsiloxanos con grupos metilo terminales. También pueden emplearse como portadores mezclas de plastificantes y polímeros modificados con silano o, menos preferentemente, de plastificantes y siliconas.

[0043] En esta forma de realización, el componente en el que están contenidas la o las sales ácidas o básicas con contenido en agua de cristalización contiene preferentemente entre un 10 y un 95% en peso de portador y entre un 5 y un 90% en peso de sal. La proporción de sal en el componente depende de en qué relación de pesos se mezclen los componentes. En relación con las masas obtenidas a partir de un primer componente que contiene el polímero modificado con silano y un segundo componente que contiene la sal, si la relación de mezcla de los componentes es por ejemplo de 100:10 debe elegirse una proporción alta de sal y si la relación de mezcla es de 100:100 o de 100:400 puede utilizarse una proporción menor de sal. La proporción de sal debería estar entre un 1 y un 15% en peso, preferentemente entre un 3 y un 10% en peso, en relación con la totalidad de la mezcla de la masa endurecible.

[0044] Además del o de los portadores y de la o las sales, el componente con la sal puede contener adicionalmente plastificantes, ingredientes de relleno, aditivos usuales, pigmentos, colorantes y disolventes como los arriba descritos. El segundo componente contiene preferentemente la o las sales y uno o varios portadores, así como uno o varios ingredientes de relleno, especialmente cretas y/o ácido silícico pirógeno.

[0045] Se prefieren especialmente las masas endurecibles con un primer componente que contenga polímero modificado con silano, agente promotor de adhesión amínico y en caso dado plastificantes, ingredientes de relleno, estabilizantes, desecantes, otros agentes promotores de adhesión, catalizadores y otros aditivos usuales, y con un segundo componente que contenga sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización en polímero modificado con silano y/o plastificantes y en caso dado ingredientes de relleno, aditivos usuales, pigmentos y colorantes. El primer componente contiene con especial preferencia polímero modificado con silano, plastificantes, agente(s) promotor(es) de adhesión amínico(s), en caso dado catalizador e ingredientes de relleno. El segundo componente contiene preferentemente sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización en polímero modificado con silano y/o plastificantes e ingredientes de relleno.

[0046] Otras masas preferidas tienen un primer componente de polímero modificado con silano, según el polímero con o sin catalizador y en caso dado plastificantes, ingredientes de relleno, estabilizantes, desecantes, agentes promotores de adhesión no amínicos, catalizadores y otros aditivos usuales, y un segundo componente que contiene sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización en plastificantes, agente(s) promotor(es) de adhesión amínico(s) y en caso dado ingredientes de relleno, aditivos usuales, pigmentos y colorantes. Aquí, el primer componente contiene con especial preferencia polímero modificado con silano, plastificantes, en caso dado catalizador e ingredientes de relleno. El segundo componente contiene aquí preferentemente sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización en plastificantes, agente(s) promotor(es) de adhesión amínico(s) e ingredientes de relleno.

[0047] Otras masas preferidas más tienen un primer componente de agente promotor de adhesión amínico y un segundo componente que contiene sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización en polímero modificado con silano. También aquí, uno de los componentes o los dos pueden contener plastificantes, ingredientes de relleno, estabilizantes, desecantes, otros agentes promotores de adhesión, catalizadores y otros aditivos usuales, y preferentemente contienen al menos plastificantes e ingredientes de relleno. Según el polímero modificado con silano, al menos uno de los componentes contiene en caso dado un catalizador.

[0048] La masa según la invención está preferentemente libre de disolventes, libre de silicona o libre de disolventes y de silicona en todos los componentes.

[0049] Las relaciones de mezcla (peso) preferidas de los componentes están entre 100:3 y 100:1.000, en particular entre 100:8 y 100:100, tocando al primer componente el polímero modificado con silano o la cantidad esencial del mismo y estando la sal normalmente contenida en el segundo componente.

[0050] Dentro del marco de la invención está incluido el mezclar la masa endurecible a partir de más de dos, por ejemplo tres, componentes, lo que sin embargo no es preferible.

[0051] Como posibles aplicaciones de la masa de endurecimiento acelerado según la invención pueden mencionarse: el pegado de elementos como listones, paneles, etc., el pegado de tapas de caja, el pegado de elementos en la construcción de instalaciones, un pegado en combinación con superficies barnizadas (dado que está libre de siliconas), en particular de vidrio-metal, vidrio-metal revestido, vidrio-plástico, vidrio-vidrio, metal-metal, plástico-plástico. Además, las masas pueden utilizarse como sellador de vidrio aislante, especialmente para el sellado secundario, y para el sellado de juntas en las zonas del suelo, de la pared y del techo tanto en interiores como en exteriores.

[0052] La preparación y el procesamiento de las masas según la invención corresponden en sí a la técnica ya conocida para los polímeros modificados con silano y las masas de silicona y, por lo tanto, no se describirán con mayor detalle. En la práctica pueden mezclarse los dos componentes por ejemplo a partir de cartuchos *side-by-side* o coaxiales, a partir de bolsas tubulares por medio de pistolas especiales, a partir de toneles y barriles con tapa fijada por bridas, mediante unidades mezcladoras estáticas y dinámicas. La técnica de mezcla se adapta a la velocidad de endurecimiento y la aplicación específica.

[0053] A continuación se explica la invención por medio de los ejemplos siguientes, sin limitarla, no obstante, a las formas de realización descritas especialmente. Siempre que no se indique o se desprenda forzosamente del contexto algo distinto, los datos sobre porcentajes se refieren al peso, y en caso de duda al peso total de la mezcla.

[0054] La invención se refiere también a todas las combinaciones de configuraciones preferidas, en tanto éstas no se excluyan mutuamente. Las indicaciones "aproximadamente" o "aprox." en combinación con un dato numérico significan que se incluyen valores al menos un 10% mayores o menores, o valores un 5% mayores o menores y en todo caso valores un 1% mayores o menores.

Ejemplo 1

[0055] Se preparó un componente A1 mezclando las materias primas indicadas en la tabla 1 en un disolventor planetario bajo vacío.

Tabla 1

Componente A1, base STP-E	
Polímero modificado con silano Geniosil STP-E10	16%
Plastificante diisonoilftalato (DINP)	118%
Estabilizantes	10,5%
CaCO ₃ precipitado revestido	48%
CaCO ₃ natural	12%
Viniltrimetoxisilano	1,5%
Agente promotor de adhesión γ-aminopropiltrimetoxisilano	1%
Catalizador dibutilestano dilaurato	0,02%
Pasta colorante	2,98%
Suma	100%

5 [0056] El proceso de mezcla dio como resultado una masa homogénea que se endurecía lentamente desde la superficie con la humedad atmosférica. Después de 24 horas a 23 °C y una humedad relativa del aire del 50% se había formado una piel con un espesor de capa de aprox. 2,5 mm. Un cordón de 8 mm de altura y 8 mm de anchura del componente A1 se endureció por completo sólo lentamente y la cortabilidad no se alcanzó hasta después de 4 días.

10 [0057] En cada caso 100 g del componente A1 se mezclaron de forma intensiva con 10 g de diferentes sales básicas o ácidas durante 30 segundos en un agitador rápido. A continuación se determinó la cortabilidad de la mezcla y después de 7 días se midió la dureza Shore A según DIN 53505. En la tabla 2 están resumidas las sales estudiadas y los resultados.

15 Tabla 2

Sal	pH*	Cortable tras	Dureza Shore A
Na ₃ PO ₄ x 12 H ₂ O	12	30 minutos	
NH ₄ MgPO ₄ x 6 H ₂ O	8	20 horas	
Mg ₃ (PO ₄) ₂ x 8 H ₂ O	10	39 horas	
Na ₃ PO ₄ x 6 H ₂ O	12	60 minutos	
Al(OH)(PO ₄) x 12 H ₂ O	7,2	30 minutos	
Na ₃ PO ₄ x 10 H ₂ O	12	10 minutos	43
Al ₂ (SO ₄) ₃ x 16 H ₂ O	3-4	35 minutos	40
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O	1	10 minutos	35
Fe(PO ₄) x 4 H ₂ O	ácido	5 minutos	43
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	3-4	35 minutos	40
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O	3-4,5	2,5 horas	50
KAl(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O	3-3,5	2,5 horas	40
* valor pH según indicaciones del fabricante			

20 [0058] Los ejemplos prueban que las mezclas con una adición de sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización alcanzan un endurecimiento total uniforme, incluso en capas > 8 mm. En comparación con éstas, las formulaciones no aceleradas se endurecen sólo lentamente con la humedad atmosférica, lo que sucede desde la superficie. En el interior, el material mezclado aún está pastoso y queda un resto pastoso en el cuchillo. En los cordones con un espesor de capa de 8 mm, la cortabilidad no se alcanza hasta después de 4 días.

Ejemplo 2

25 [0059] En otro experimento se utilizó hidroxifosfato de aluminio x 12 H₂O no mezclado directamente con el componente A1, sino mezclado con portadores para obtener un componente B. Con este fin se mezcló en cada caso un 8% en peso del hidroxifosfato de aluminio, con un aparato de disolver de laboratorio a temperatura ambiente y bajo vacío, con un 92% en peso de diferentes portadores para obtener un componente B. La mezcla dio como resultado en cada caso una suspensión blanquecina. En la tabla 3 están resumidos los portadores utilizados y los

resultados de la medición de la cortabilidad de mezclas preparadas en un agitador rápido a partir de 100 partes en peso de componente A1 del ejemplo 1 con 100 partes en peso de este componente B.

5

Tabla 3

Portador	Cortabilidad tras
ST-61	3 horas
SPUR 1015 LM	3 horas
Desmoseal S XP2636	2 horas
Geniosil STP-E10	30 minutos
Diisononilftalato	2 horas

10 **[0060]** Estos ejemplos muestran que la sal básica con contenido en agua de cristalización mezclada con un portador produce un endurecimiento completo muy acelerado en comparación con el componente A1, que se endurece con la humedad atmosférica. La cortabilidad de un cordón de al menos 8 mm de altura y 8 mm de anchura oscila, en función del portador, entre 30 minutos y 3 horas.

Ejemplo 3

15 **[0061]** Se estudió el efecto de un almacenamiento del componente B, compuesto de un hidroxifosfato de aluminio x 12 H₂O mezclado con un portador. Para ello se almacenaron durante 6 meses mezclas de un 8% de hidroxifosfato de aluminio x 12 H₂O y un 92% de polímero modificado con silano ST-61 o de plastificante diisononilftalato. En la mezcla con diisononilftalato se habían depositado constituyentes sólidos, que se agitaron antes de la mezcla con el componente A1 del ejemplo 1. Una mezcla de 100 partes de componente A1 y 25 partes de componente B necesitó
20 90 minutos hasta la cortabilidad para el ST-61 y 100 minutos para el diisononilftalato. El ejemplo 3 prueba que el efecto de aceleración se conserva incluso durante un tiempo de almacenamiento de 6 meses. Los componentes B son inalterables al almacenamiento y únicamente es necesario agitar de nuevo los constituyentes sólidos que se hayan depositado.

25 Ejemplo 4

30 **[0062]** El componente B se espesó con ácido silícico pirógeno para impedir que se depositase sustancia sólida en la mezcla durante el tiempo de almacenamiento. Las recetas se mezclan a partir de diferentes portadores o mezclas de portadores, polímero modificado con silano SPUR 1015 LM y plastificante diisononilftalato (DINP), así como el hidroxifosfato de aluminio básico con contenido en agua de cristalización y distintas proporciones de ácido silícico pirógeno. La proporción de ácido silícico pirógeno se eligió de tal manera que se produjese una pasta homogénea ligeramente firme. Los componentes B preparados se mezclaron en un agitador rápido con el componente A1 del ejemplo 1 en distintas relaciones de mezcla y la cortabilidad se midió en un cordón de al menos 8 mm de altura y 8 mm de anchura. En la tabla 4 están resumidos los resultados.

35

Tabla 4

Componente B	Relación de pesos A:B	Cortabilidad tras
20% SPUR 1015 LM, 60% DINP 10% hidroxifosfato de aluminio x 12 H ₂ O 10% ácido silícico pirógeno	100:100	3 horas
	100:50	75 minutos
	100:25	60 minutos
79% SPUR 1015 LM 15% hidroxifosfato de aluminio x 12 H ₂ O 6% ácido silícico pirógeno	100:100	3 horas
	100:50	60 minutos
	100:25	60 minutos
90% SPUR 1015 LM 5% hidroxifosfato de aluminio x 12 H ₂ O 5% ácido silícico pirógeno	100:100	13 horas
	100:50	10 horas
	100:25	36 horas

40 **[0063]** Los ejemplos muestran que las relaciones de mezcla de componente A1:componente B pueden variarse en amplias proporciones (100:100 a 100:25) y, a pesar de ello, se logra un endurecimiento muy acelerado en relación con el endurecimiento del componente A1 sólo mediante la humedad atmosférica. Los tiempos de cortabilidad varían mucho en función de la relación de mezcla. Puede verse que una proporción sólo pequeña de sal neutra básica alarga considerablemente el tiempo hasta la cortabilidad de la mezcla. Es necesaria una cantidad mínima de sal ácida o básica para lograr un endurecimiento rápido.

45 Ejemplo comparativo 1

[0064] Con fines de comparación se probaron distintas sales que no contienen agua de cristalización, o bien cuya solución acuosa reacciona de forma neutra. Para ello se prepararon dos componentes B distintos, o sea un primer componente B, compuesto de un 78% de diisononilftalato, un 14% de ácido silícico pirógeno hidrofugado y un 8% de

sal, y un segundo componente B, compuesto de un 50% de diisonilftalato, un 10% de ácido silícico pirógeno hidrofugado y un 40% de sal. Como sal se emplearon carbonato de calcio de tipo precipitado con un 0,2% en peso de humedad residual, carbonato de calcio de tipo natural con un 0,4% de humedad residual, bicarbonato sódico, sulfato de calcio anhidro y $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$. Unas mezclas de en cada caso 25 partes en peso de estos componentes B con 100 partes del componente A1, como se describe en el ejemplo 1, no tenían cortabilidad en un plazo de 48 horas. Sólo la superficie se había solidificado. Esto demuestra que ni las sales ácidas o básicas sin agua de cristalización, ni las sales con agua de cristalización que reaccionan de forma neutra aceleran el endurecimiento.

Ejemplo comparativo 2

[0065] Se mezclan en un aparato de disolver planetario de vacío 10 partes en peso de hidróxido de calcio en polvo con 76 partes en peso de plastificante diisonilftalato y 14 partes en peso de ácido silícico pirógeno. 100 partes de la mezcla así preparada se mezclan en un agitador rápido con 100, 25 y 10 partes en peso del componente A1 del ejemplo 1. Con ninguna de las relaciones de mezcla se logra una aceleración, es decir que las tres mezclas reaccionan con una lentitud similar a la del componente A1 solo. Esto demuestra que las sales básicas sin contenido en agua de cristalización, como el hidróxido de calcio, no pueden endurecer completamente de forma acelerada los polímeros modificados con silano. Este efecto sólo puede lograrse con las sales ácidas o básicas con contenido en agua de cristalización.

Ejemplo 5

[0066] Se prepararon dos componentes B1 y B2. El componente B1 está compuesto de un 90% de SPUR 1015 LM, un 5% de hidroxifosfato de aluminio $\times 12 \text{H}_2\text{O}$ y un 5% de ácido silícico pirógeno y el componente B2 está compuesto de un 86% de polidimetilsiloxano con grupos OH terminales, un 8% de hidroxifosfato de aluminio $\times 12 \text{H}_2\text{O}$ y un 6% de ácido silícico pirógeno. El componente A1 del ejemplo 1 y en cada caso un componente B se mezclaron de forma intensiva en un agitador rápido en una relación de mezcla de 100:25 y la mezcla se utilizó para pegar piezas de ensayo de aluminio. Las dos mitades de aluminio se trataron previamente con una imprimación y se pegaron de tal manera que se obtuviese una superficie de pegadura de 15 mm x 50 mm, con una separación de las dos mitades de 1,5 mm.

[0067] Las partes así pegadas se estiraron hasta la rotura según EN 28339, procedimiento A, tras determinados intervalos de tiempo a temperatura ambiente en un ensayo de tracción en una máquina para ensayar la resistencia a la tracción, con una velocidad de estiramiento de 6 mm/min. En cada caso se midió la carga máxima y en la tabla 5 se indica el valor medio de 3 piezas de ensayo. Además se estudia si la rotura tiene lugar en la mezcla endurecida (cohesiva) o en la superficie de adherencia

[0068] (adhesiva). Adicionalmente se determinó el alargamiento de rotura después de 7 días, análogamente a DIN EN 28339, como valor medio de 3 piezas de ensayo.

Tabla 5

Tiempo	Componente B1		Componente B2	
	Fuerza máxima	Rotura	Fuerza máxima	Rotura
2 horas	0,49 N/mm ²	adhesiva/cohesiva	0,37 N/mm ²	adhesiva/cohesiva
3 horas	0,66 N/mm ²	adhesiva/cohesiva	0,55 N/mm ²	Cohesiva
5 horas	0,73 N/mm ²	cohesiva	0,76 N/mm ²	Cohesiva
8 horas	0,88 N/mm ²	cohesiva	0,87 N/mm ²	Cohesiva
24 horas	1,05 N/mm ²	cohesiva	1,04 N/mm ²	Cohesiva
7 días	1,49 N/mm ²	cohesiva	1,17 N/mm ²	Cohesiva
Alargamiento de rotura tras 7 días	370%		200%	

[0069] Este ejemplo muestra el establecimiento de la resistencia y la adherencia en el ensayo de tracción. Queda claro que dentro de la 2ª a la 8ª hora se establece el 30 al 60% de la resistencia final del vulcanizado. A partir de la 2ª hora, la fuerza es suficiente para alcanzar la funcionalidad de una adherencia. Las masas según la invención muestran el alargamiento de rotura deseado en la práctica para los selladores de al menos un 150%, incluso mejor de al menos un 200%, y para los adhesivos de al menos un 50%, incluso mejor de al menos un 100%.

[0070] El establecimiento de la adherencia al sustrato se alcanza ya dentro de las primeras 5 horas. A partir de este momento ya no se detecta en el ensayo de tracción ninguna pérdida de adherencia hasta la rotura de la pieza de ensayo, sino que la pieza de ensayo se rompe en el pegamento.

Ejemplo 6

[0071] Con el mismo procedimiento que el componente A1 en el ejemplo 1 se prepararon unos componentes A2 y A3 con otros polímeros modificados con silano. En la tabla 6 se indican las recetas.

Tabla 6

Componente	A1	A2	A3
Geniosil STP-E 10	16%		
SPUR 1015 LM		20%	
Polímero MS S 303			33%
Diisonilftalato	18%	19%	18%
Estabilizantes	0,5%		
Antioxidantes/absorbentes de rayos ultravioleta		0,7%	0,7%
CaCO ₃ precipitado revestido	48%	42%	40%
CaCO ₃ natural	12%	14%	
Viniltrimetoxisilano	1,5%	1,3%	0,7%
Agente promotor de adhesión γ -aminopropiltrimetoxisilano	1%		
Agente promotor de adhesión Y-15744		0,8%	
Agente promotor de adhesión N- β -aminoetil- γ -aminopropil-trimetoxisilano			1%
Dibutylestano dilaurato	0,02%	0,2%	0,6%
Dióxido de titanio R-KB-2		2%	6%
Pasta colorante	2,98%		

[0072] Los componentes A2 y A3 endurecen como el componente A1, cuando tienen contacto con el aire y pueden reaccionar con la humedad atmosférica. El endurecimiento reticulante se realiza desde la superficie, o sea la superficie de contacto con el aire.

[0073] Se prepararon unos componentes B3 a B6 en un aparato de disolver planetario bajo vacío con distintas sales con contenido en agua de cristalización dispersadas. Se utilizaron distintos portadores y las proporciones de ácido silícico pirógeno se eligieron de manera que en cada caso se obtuviera una pasta homogénea ligeramente firme. En la tabla 7 se indican las recetas.

Tabla 7

Componente	B3	B4	B5
Prepolímero SPUR 1015 LM	88%		
Polidimetilsiloxano con grupos OH terminales, 20.000 mPas		86%	
Diisonilftalato			78%
Sulfato de aluminio amónico x 12 H ₂ O	8%		
Sulfato ferroso x 7 H ₂ O		8%	
Hidroxifosfato de aluminio x 12 H ₂ O			8%
Ácido silícico pirógeno, hidrofugado	4%	6%	14%

[0074] Los componentes A1, A2 y A3 se combinaron con los componentes B3, B4 y B5 en una relación de mezcla de 100:25. Se mezclaron los componentes en un agitador rápido y se midieron la cortabilidad a intervalos de 30 minutos y la dureza Shore A después de 7 días. Además, inmediatamente después de su preparación, la mezcla se aplicó en forma de cordones sobre distintos sustratos y después de 7 días se evaluó la adherencia. Si al retirar los cordones no se detecta pérdida de adherencia con respecto al sustrato, la adherencia se evalúa positivamente. En la tabla 8 están resumidos los resultados.

Tabla 8

Componentes	A1, B5	A2, B4	A3, B3
Cortable tras	3 horas	5,5 horas	1 hora
Shore A	33	20	27
Adherencia sobre:			
Aluminio	positiva	positiva	positiva
Chapa de cinc	positiva	positiva	positiva
Eloxal	positiva	positiva	positiva
Cobre	positiva	positiva	positiva
Latón	positiva	positiva	positiva
Acero fino V2A	positiva	positiva	positiva
Poliamida	positiva	positiva	positiva
Policarbonato	positiva	positiva	positiva
Poliéster (plástico reforzado con fibras de vidrio)	positiva	positiva	positiva
PCV duro		positiva	positiva
Hormigón	positiva	positiva	positiva
Azulejo vidriado, no vidriado	positiva	positiva	positiva
Vidrio	positiva	positiva	positiva
Barnices para madera		positiva	
Piedra artificial			positiva

[0075] Los ejemplos prueban que se alcanza el endurecimiento completo uniforme acelerado incluso cuando se varía el material portador en el componente B. El efecto de endurecimiento acelerado puede lograrse cuando el

material portador es igual o similar al polímero modificado con silano, como el prepolímero SPUR 1015 LM, cuando es un plastificante que se emplea en las mezclas, como el diisononilftalato, o cuando es, con menor preferencia, un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales.

5 [0076] Los ejemplos individuales mencionados se diferencian por los tiempos en los que se alcanza la cortabilidad, por la resistencia final que puede alcanzarse y por los sustratos sobre los cuales se adhiere el producto endurecido.

[0077] El experimento A1 mezclado con B5 en una relación de mezcla de 100:25 se repite después de 6 meses. Se obtiene la cortabilidad después de 90 minutos, un tiempo más corto que inmediatamente después de preparar las mezclas. El efecto de endurecimiento total acelerado puede lograrse también después del almacenamiento de este componente B.

10 [0078] En relación con el estado actual de la técnica, el procedimiento descrito tiene la ventaja de que la relación de mezcla de los componentes puede variarse dentro de amplios márgenes y los componentes pueden prepararse también en diferentes colores o con una viscosidad aproximadamente igual, para obtener una calidad de mezcla controlable.

15 [0079] En el caso de los productos con relaciones de mezcla de los componentes muy distanciadas, por ejemplo A en relación con B en un intervalo de 100:10, que se procesan mediante una unidad de mezcla y dosificación, en los sistemas bicomponente conocidos hasta la fecha la relación de mezcla ha de controlarse con exactitud. Con la invención, la relación de mezcla es mucho menos crítica por lo que se refiere a las variaciones.

[0080] Con una formulación adecuada, el establecimiento de la adherencia con respecto a los distintos sustratos se alcanza muy rápidamente, lo que aumenta la seguridad del proceso.

20 [0081] Las mezclas pueden prepararse independientemente de la humedad residual usual de los ingredientes, no requieren una adición definida de agua o de ingredientes de relleno con contenidos en agua definidos. Los contenidos en agua altos podrían incluso hacer más lento el establecimiento de la adherencia por ejemplo sobre el vidrio o influir negativamente en la reticulación. Un control de la humedad añadida en la preparación de los distintos componentes es costoso y en el procedimiento según la invención queda suprimido. La humedad residual fluctuante naturalmente, especialmente de los ingredientes de relleno, tampoco tiene una influencia decisiva en el endurecimiento total. El endurecimiento total y el establecimiento de la adherencia sobre sustratos se desarrollan aproximadamente paralelos en el tiempo. Si se utilizan los polímeros con grupos α -silano terminales, la formulación puede realizarse sin el empleo de catalizador de estaño u otros catalizadores con contenido en metal. Además, el sistema puede formularse libre de silicona, para excluir la incompatibilidad con procesos de barnizado realizados posteriormente o con vidrios o piedras naturales revestidos o con otros materiales que entren en contacto.

25 [0082] Con una adaptación adecuada de los componentes, el endurecimiento profundo tiene lugar uniformemente, incluso con cantidades aplicadas de 1 o más centímetros de espesor de capa.

30 [0083] El endurecimiento es en gran parte independiente de las condiciones meteorológicas. Gracias al rápido endurecimiento, incluso un cambio brusco e inesperado de tiempo, como una lluvia repentina, no constituye problema alguno.

Ejemplo 7

40 [0084] Se mezclaron otros componentes A y B para ilustrar cómo pueden repartirse entre éstos el polímero modificado con silano, la sal y el agente promotor de adhesión amínico. Las tablas 9A y 9B indican las composiciones y la tabla 10 ilustra los resultados.

Tabla 9A

Sustancia	Componente A4	Componente A5	Componente A6	Componente A7	Componente A8
Polímero SPUR 1015LM	20%	20%		21%	22%
Polímero STP-E10*			16,5%		
Agente prom. adh. amín. I**					1%
Dibutylestano dilaurato	0,2%			0,2%	
Plastificante DINP	18,3%	20%	15%	17,8%	15%
Creta precipitada	45%	45%	50%	43%	45%
Creta natural	13%	13,8%	15%	15%	13%
Ácido silícico hidrofug.	1%		1%		1%
Viniltrimetoxisilano	2,5%	1,2%	2,5%	3%	2,5%

Tabla 9B

Sustancia	Componente B6	Componente B7	Componente B8	Componente B9
Al(OH)(PO ₄) x 12 H ₂ O	10%	10%	10%	8%
Agente prom. adh. amín. I**	6%		6%	
Agente prom. adh. amín. II***		6%		
Dibutylestano dilaurato			1%	1%
Plastificante DINP	70%	70%	69%	79%
Ácido silícico hidrofug.	14%	14%	14%	12%

* Polímero modificado con silano con grupos -NH-

** γ -aminopropiltrimetoxisilano

*** Y-15744 de Momentive Performance Materials Inc.

Tabla 10

Mezcla de en la relación	Cortabilidad tras		
	100:100	100:50	100:25
A4 + B6	16 horas	24 horas	32 horas
A4 + B7	9 horas	16 horas	124 horas
A5 + B8	1 hora	1 hora	4 horas
A6 + B8	1 hora	1 hora	3,5 horas
A7+B6	15 horas	16 horas	23 horas
A8+B9	6 horas	7 horas	18 horas

- 5 **[0085]** Puede verse que tanto el agente promotor de adhesión amínico como el catalizador pueden incorporarse sin más al componente que contiene la sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización. No es necesario incorporarlos junto con el polímero modificado con silano.

REIVINDICACIONES

1. Masa endurecible que puede obtenerse como mezcla de al menos dos componentes a almacenar por separado, de los cuales un componente contiene un polímero modificado con silano y dicho componente o un segundo componente contiene una sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización, conteniendo uno de los componentes, o ambos, o un componente adicional, un agente promotor de adhesión amínico, siendo el agente promotor de adhesión un compuesto amínico de silano o de siloxano, con la reserva de que ningún componente contenga polímero modificado con silano y sal ácida o básica, con contenido en agua de cristalización, y agente promotor de adhesión amínico, siendo el polímero modificado con silano un poliéter modificado con silano diferente de las siliconas o un poliuretano modificado con silano o una mezcla de éstos y presentando el mismo la estructura



o



en la que X es un grupo de unión de alquileo y en la que la sal con contenido en agua de cristalización es un hidroxifosfato.

2. Masa según la reivindicación 1, caracterizada porque el catión de la sal está seleccionado entre amonio y cationes metálicos de metales del grupo principal III o del subgrupo VIII.

3. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque un componente contiene entre un 3 y un 50% en peso de polímero modificado con silano, entre un 0 y un 40% en peso de plastificante, entre un 0 y un 60% en peso de ingredientes de relleno, entre un 0 y un 2% en peso de estabilizantes, entre un 0 y un 5% en peso de desecante, entre un 0 y un 10% en peso de agente promotor de adhesión amínico y entre un 0 y un 2% en peso de catalizadores, con la reserva de que la suma de todos los ingredientes dé como resultado el 100% en peso.

4. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque un componente contiene entre un 1 y un 90% en peso de sal y entre un 10 y un 95% en peso de portador y entre un 0 y un 30% en peso de ingrediente de relleno, en particular de ácido silícico, y entre un 0 y un 50% en peso de estabilizantes, desecantes, catalizadores y otros ingredientes de relleno, con la reserva de que la suma de todos los ingredientes dé como resultado el 100% en peso.

5. Masa según la reivindicación 4, caracterizada porque el portador está seleccionado entre polímeros modificados con silano, plastificantes, polidialquilsiloxano con grupos hidroxilo terminales y polidialquilsiloxano con grupos alquilo terminales.

6. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque al menos un componente contiene plastificantes seleccionados entre ftalatos, ésteres de ácido ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácidos orgánicos, derivados de poliésteres, poliéteres, epóxidos y similares, polibutenos, aceite de ricino (*castor oil*), aceites naturales y mezclas de los mismos.

7. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque al menos un componente contiene ingredientes de relleno seleccionados entre ácido silícico, bentonita, sulfato de bario, arcilla, óxidos e hidróxidos de aluminio, óxidos de cromo, dióxido de titanio, grafito, negro de humo y mezclas de los mismos.

8. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque un primer componente contiene el polímero modificado con silano y el agente promotor de adhesión amínico, y un segundo componente contiene la sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización.

9. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque un primer componente contiene el agente promotor de adhesión amínico, y un segundo componente contiene la sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización y el polímero modificado con silano.

10. Masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque un primer componente contiene el polímero modificado con silano, y un segundo componente contiene la sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización y el agente promotor de adhesión amínico.

11. Masa según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada porque uno de los componentes o los dos componentes contiene(n) adicionalmente plastificantes, ingredientes de relleno, estabilizantes, desecantes, agentes promotores de adhesión no amínicos y/o catalizadores.

5 12. Masa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque en total contiene entre un 5 y un 50% en peso, preferentemente entre un 10 y un 40% en peso, de uno o varios polímeros modificados con silano, entre un 1 y un 15% en peso, preferentemente entre un 3 y un 10% en peso, de una o varias sales ácidas y/o básicas con contenido en agua de cristalización y entre un 0,1 y un 5% en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 2% en peso, de uno o varios agentes promotores de adhesión amínicos y entre un 0 y un 2% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 1% en peso, de uno o varios catalizadores.

10 13. Masa según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque en todos los componentes está libre de disolventes o libre de silicona o libre de disolventes y silicona.

15 14. Procedimiento para acelerar el endurecimiento de masas a base de polímero modificado con silano según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que se ponen a disposición un polímero modificado con silano reticulable con agua, que comprende un poliéter modificado con silano diferente de las siliconas o un poliuretano modificado con silano o una mezcla de los mismos según una de las reivindicaciones 1-13, una sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización, que es un hidroxifosfato, y un agente promotor de adhesión amínico, que contiene como componente de agente promotor de adhesión un compuesto amínico de silano o de siloxano, repartidos entre al menos dos componentes de tal manera que ningún componente contenga polímero modificado con silano, sal ácida o básica con contenido en agua de cristalización y agente promotor de adhesión amínico, y se mezclan los dos componentes para el endurecimiento.

20

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 2009060199 A [0006]
- DE 69429565 [0007]
- WO 2010131037 A [0008]
- EP 1298169 A1 [0009]
- EP 1102815 A1 [0010]
- EP 1097183 A1 [0011]
- WO 0005308 A1 [0012]

10