

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 261**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/71** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012 E 12730105 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2726524**

54 Título: **Polímero terminado en silano para aplicaciones de revestimientos, adhesivos, selladores y elastómeros**

30 Prioridad:

**30.06.2011 US 201161503501 P**

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

**22.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VYAKARANAM, KAMESH R.;  
KOONCE, WILLIAM A.;  
ZHANG, LING y  
ROSER, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 546 261 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**

Polímero terminado en silano para aplicaciones de revestimientos, adhesivos, selladores y elastómeros

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

- 5 Las realizaciones de la invención se refieren a polímeros terminados en silano y métodos para producir los mismos.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 Los polímeros terminados en silano reticulables (STP, del inglés silane-terminated polymers) se usan ampliamente como polímeros materia prima en materiales sellantes, adhesivos, materiales de revestimiento, elastómeros y similares (aplicaciones CASE, del inglés coatings, adhesives, sealants and elastomers) para uso en arquitectura e industrial. Los STP comprenden típicamente polioles de poliéter y grupos finales de alcoxisilano vulcanizables. Dependiendo de las aplicaciones de uso final, los requisitos de propiedades mecánicas de un STP curado varían significativamente. Un método convencional para producir un STP con propiedades mecánicas mejoradas, tales como mayor módulo secante y resistencia a la tracción, es aumentar la funcionalidad del poliol de poliéter y/o reducir el peso equivalente del poliol. Sin embargo, las mejoras de módulo secante y resistencia a la tracción logradas usando métodos convencionales se produce a expensas de la pérdida de alargamiento. En consecuencia, la mejora del módulo secante lograda usando el método convencional es limitada.

15 Por lo tanto, existe una necesidad de polímeros terminados en silano reticulables y métodos para producir dichos polímeros terminados en silano con propiedades mejoradas de módulo secante y resistencia a la tracción, al tiempo que se mantienen las propiedades de alargamiento.

**20 Compendio de la invención**

25 Las realizaciones de la invención proporcionan polímeros que contienen grupo sililo reticulables que se pueden preparar usando polioles cargados con copolímero. En una realización, se proporciona un polímero terminado en silano reticulable cargado con copolímero que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula. El polímero terminado en silano reticulable cargado con copolímero es el producto de reacción de un poliol cargado con copolímero y un polímero hidrosililado rematado con isocianato. El polímero hidrosililado rematado con isocianato es el producto de reacción de al menos un isocianato y un polímero hidrosililado. El polímero hidrosililado es el producto de reacción de un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo alcohólico en cada molécula y un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula.

30 En otra realización adicional, se proporciona un método para producir una composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable cargado con copolímero que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula. El método comprende proporcionar un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5.000, añadir al polímero un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación, para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación para formar una composición que comprende polímero hidrosililado, rematar el polímero hidrosililado exponiendo el polímero hidrosililado a al menos un isocianato a un índice de isocianato entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250, para formar una composición que comprende polímeros hidrosililados rematados con isocianato, y hacer reaccionar el polímero hidrosililado rematado con isocianato con un poliol cargado con copolímero, para formar la composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable.

**40 Breve descripción de las figuras**

45 De manera que las características mencionadas previamente de la presente invención se puedan entender con detalle, puede hacerse una descripción más particular de la invención, resumida brevemente antes, por referencia a realizaciones, algunas de las cuales se ilustran en las figuras adjuntas. Sin embargo, se debe de resaltar que las figuras adjuntas ilustran sólo las realizaciones típicas de esta invención y por lo tanto no se deben de considerar limitativas de su alcance, puesto que la invención puede admitir otras realizaciones igualmente eficaces.

La Figura 1, es un diagrama en el que se compara la absorción de agua tras un ensayo de envejecimiento con agua para varios polímeros terminados en silano basados en poliol cargado con copolímero (CPP, del inglés copolymer-filled polyol) formados según las realizaciones descritas en la presente memoria frente a los poliéteres terminados en silano; y

50 la Figura 2, es un diagrama en el que se compara la absorción de agua tras un ensayo de envejecimiento con agua de varios polímeros terminados en silano basados en poliol cargado con copolímero (CPP), curado usando diferentes catalizadores según las realizaciones descritas en la presente memoria.

Para facilitar su comprensión, se han usado números de referencia idénticos, en la medida de lo posible, para designar elementos idénticos que son comunes a las figuras. Está contemplado que los elementos descritos en una

realización se puedan utilizar convenientemente en otras realizaciones sin mención específica.

### Descripción detallada

Las realizaciones de la invención proporcionan polímeros terminados en silano producidos usando polioles cargados con copolímero y métodos para producir los mismos.

5 Los polioles de copolímero (CPP) son polioles cargados que comprenden típicamente una matriz de poliol de poliéter y una fase de copolímero sólida. La fase de copolímero sólida contiene típicamente partículas finamente dispersas, por ejemplo, de estireno-acrilonitrilo, acrilonitrilo, polímeros sólidos de poliurea (PHD, del inglés polyharnstoff dispersion), y partículas de poliuretano-urea (PIPA). Se puede inyectar químicamente la fase de copolímero sólida en la cadena principal del poliéter. Los polioles de copolímeros se producen típicamente polimerizando uno o  
10 más monómeros insaturados etilénicamente disueltos o dispersos en un poliol (poliol de carga de alimentación) en presencia de un catalizador de radicales libres, para formar una dispersión estable de partículas poliméricas en el poliol. Otros posibles componentes de CPP incluyen iniciadores, agentes de transferencia de cadena, y estabilizantes

15 En las realizaciones descritas en la presente memoria, se proporcionan STP derivados de CPP y métodos para formar los mismos. El uso de polioles cargados con copolímero proporciona STP con módulo secante y resistencia a la tracción mejorados sin una pérdida sustancial de alargamiento. Comparado con el método convencional para mejorar el módulo secante y la resistencia a la tracción, las realizaciones descritas en la presente memoria extienden el rendimiento mecánico de un STP más allá del logrado actualmente. Además, el uso de polioles cargados con copolímero produce un producto final que mantiene un buen rendimiento a largo plazo en contraste con la pérdida de propiedades experimentada a largo plazo cuando se usan materiales de relleno convencionales.

20 Las realizaciones descritas en la presente memoria detallan una composición nueva de polímero rematado con silano que contiene un poliol con copolímero que se puede adaptar a cualquier procedimiento que produzca STP. Un ejemplo de procedimiento es uno de tres etapas que implica (1) hidrosililar un monol alílico, (2) rematar el compuesto intermedio hidrosililado con un diisocianato y (3) acoplar el compuesto intermedio de isocianato a través de un poliol cargado con copolímero (cPP). Las composiciones que son útiles para preparar STP cargado con copolímero, o STP-cPP, son polioles, isocianatos, silanos, y polímeros alílicos cargados con copolímero (cPP)

25 Como se usa en la presente memoria, la expresión "eficacia de hidrosililación" =  $[100 \times ((\text{número de grupos de insaturación en el poliol hidrosililado})/(\text{número total de grupos de insaturación en el poliol que estaban disponibles inicialmente para la hidrosililación}))]$ , y se puede medir usando RMN de  $^1\text{H}$  o espectroscopia IR.

30 Hidrosililación:

35 En ciertas realizaciones descritas en la presente memoria, el STP cargado con copolímero se puede obtener mediante la hidrosililación de un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula. Los polímeros hidrosililados después se pueden rematar exponiendo el polímero hidrosililado a al menos un isocianato, para formar una composición que incluye polímeros hidrosililados rematados con isocianato. A continuación, los polímeros hidrosililados rematados con isocianato se pueden hacer reaccionar con un poliol cargado con copolímero para formar el STP cargado con copolímero.

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

40 El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico puede tener un peso molecular de 40 a 20.000 g/mol, más preferiblemente de 200 a 10.000 g/mol, y lo más preferiblemente de 800 a 2.000 g/mol.

45 El polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula puede tener un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5.000. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 100 a 5.000 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede partir desde un límite inferior de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1.000, 1.250, 1.500, o 1.750 hasta, independientemente, un límite superior de 1.000, 1.250, 1.500, 1.750, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000, 4.500, o 5.000.

50 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, puede ser un polímero de polioxialquileño como se describe en la solicitud de patente PCT de EE.UU. en tramitación con la presente n° 11/038065, titulada "*Methods for Producing Crosslinkable Silyl Group-Containing Polyoxalquylene Polymers*" la cual se incorpora en su totalidad en la presente invención como referencia.

55 En una realización, el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, se puede preparar sometiendo un compuesto epoxídico a una polimerización por apertura de anillo,

usando un compuesto que contiene grupo insaturado e hidrógeno activo como un iniciador de la polimerización en presencia de un catalizador. La catálisis para esta polimerización puede ser bien aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. El compuesto que contiene hidrógeno activo que se puede usar como iniciador de la polimerización no está restringido, pero puede ser cualquiera de los compuestos que se pueden aplicar en asociación con complejos de cianuro metálico doble, tales como, por ejemplo, los compuestos que incluyen un hidroxilo alcohólico, hidroxilo fenólico o grupo carboxilo.

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

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

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

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

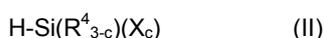
El compuesto que tiene un enlace silicio-hidrógeno y un grupo sililo reticulable en cada molécula, se puede representar mediante la fórmula general (I) mostrada a continuación:



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

El grupo hidrolizable representado por X puede ser cualquiera de los grupos hidrolizables conocidos en la técnica, por ejemplo, átomos de halógeno y grupos alcoxi, aciloxi, cetoximato, amino, amido, amida ácida, aminoxi, mercapto y alquenciloxi. Entre ellos, se prefieren los grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi, en vista de su capacidad de hidrólisis moderada y facilidad de manejo. De 1 a 3 de dichos grupos hidrolizables pueden estar unidos a un átomo de silicio y la suma ( $a+\sum b$ ) es preferiblemente de 1 a 5. Cuando hay dos o más grupos hidrolizables, estos pueden ser iguales o diferentes entre sí o unos con otros. El número de átomos de silicio en el grupo sililo reticulable puede ser de aproximadamente 1 a 30.

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



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

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

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

El catalizador de hidrosililación puede ser cualquiera de esos complejos de metales que se selecciona de entre los metales de transición del grupo VIII tales como platino, rodio, cobalto, paladio y níquel. Desde el punto de vista de la reactividad de hidrosililación, son preferidos  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , los complejos platino-divinilsiloxano, los complejos de platino-olefina, metal Pt,  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RhCl_3$ ,  $Rh/Al_2O_3$ ,  $RuCl_3$ ,  $IrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NiCl_2$ ,  $TiCl_4$  y similares, siendo más preferidos  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , los complejos platino-divinilsiloxano y los complejos de platino-olefina, siendo particularmente preferidos los complejos platino-divinilsiloxano y los complejos de platino-olefina. Los complejos de platino-vinilsiloxano denominados colectivamente compuestos que resultan de la coordinación de un siloxano que contiene vinilo intramolecular, polisiloxano o siloxano cíclico, como ligando, con un átomo de platino. Como ejemplos típicos del ligando se pueden mencionar 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y similares. Como ejemplos específicos del ligando olefina en el complejo de platino-olefina, se pueden mencionar el 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,5-ciclooctadieno. Entre los ligandos mencionados específicamente antes, se prefieren el 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinilsiloxano y 1,9-decadieno desde el punto de vista de la reactividad de hidrosililación. El catalizador de hidrosililación para usar en la práctica de la invención, se puede usar solo o se puede usar una combinación de una pluralidad de especies.

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

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

La temperatura de la reacción de hidrosililación no está particularmente restringida, pero puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0°C a 150°C, o entre el intervalo de 20°C a 100°C. Por debajo de 0°C, la velocidad de la reacción puede ser lenta en algunos casos, y por encima de 150°C, en algunos casos se pueden producir reacciones secundarias que implican el grupo hidroxilo, enlace silicio-hidrógeno y/o grupo sililo reticulable. En una realización, la temperatura de la reacción de hidrosililación es de aproximadamente 60°C.

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

hidrosililación)], y se puede medir usando RMN de  $^1\text{H}$ .

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

Rematado:

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

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

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

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

La funcionalidad del isocianato es preferiblemente superior a 1,0, más preferiblemente superior a 1,5 y lo más preferiblemente superior o igual a 2.

30 Los productos TDI adecuados están disponibles en the Dow Chemical Company con el nombre comercial VORANATE®. Los productos adecuados disponibles comercialmente de ese tipo incluyen VORANATE® T-80 que también está disponible en The Dow Chemical Company. Los productos MDI adecuados están disponibles en The Dow Chemical Company con los nombres comerciales PAPI®, VORANATE® e ISONATE®.

El isocianato puede tener una funcionalidad que sea al menos superior a uno, preferiblemente superior a 1,2 y más preferiblemente superior a 1,8.

35 La reacción de rematado se puede llevar a cabo a un índice de isocianato entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250. Todos los valores individuales y subintervalos de 100 a 250 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de isocianato puede partir desde un límite inferior de 100, 105, 110, 125, 140, 150, 160, 170, 175, 180, 190, 200, 225, hasta, independientemente, un límite superior de 150, 175, 200, 225 o 250. En algunas realizaciones, el índice puede ser entre aproximadamente 160 y aproximadamente 200, entre aproximadamente 140 y aproximadamente 170, o entre aproximadamente 150 y aproximadamente 180.

45 Cuando, en la práctica de las realizaciones de la invención, el polímero hidrosililado se hace reaccionar con un agente de acoplamiento tal como un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato en cada molécula, no es siempre necesario usar un catalizador. En ciertas realizaciones, puede ser preferible realizar la reacción de rematado sin un catalizador (por ejemplo, libre de catalizador). Se ha encontrado que realizar la reacción de rematado sin un catalizador lleva a una reducción de subproductos (por ejemplo, alifanatos e isocianuratos) en el material de rematado. Sin embargo, se puede usar un catalizador para aumentar la velocidad de reacción o mejorar el grado de conversión. El catalizador a usar para llevar a cabo la reacción de acoplamiento usando un compuesto de poliisocianato incluye, pero no se limita a, los catalizadores mencionados, por ejemplo, en *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, parte I, tabla 30, capítulo 4, Saunders y Frisch, Interscience Publishers, Nueva York, 1963.

55 Los catalizadores de reacción para la formación de uretano usables para realizar la reacción de acoplamiento usando un compuesto de poliisocianato debido a su alta actividad son catalizadores de estaño tales como octilato estannoso, estearato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dioleilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dilauriloxicarbonildistannoxano, diacetato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, bis(o-fenilfenóxido) de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño,

bis(trietoxisilicato) de dibutilestaño, distearato de dibutilestaño, bis(isononil 3-mercaptopropionato) de dibutilestaño, bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y diversatato de dioctilestaño. Asimismo, es preferible usar catalizadores de baja actividad en contraposición a grupos sililo reticulables y, así, por ejemplo, los catalizadores de estaño que contienen átomo de azufre tales como bis(isononil 3-mercaptopropionato) de dibutilestaño y bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño son particularmente preferidos.

#### Acoplamiento

Los polímeros rematados con isocianato se pueden acoplar con un polioliol cargado con copolímero para formar los polímeros terminados en silano cargados con copolímero finales (STP-cPP).

#### Polioliol cargado con copolímero:

Los polioliolos cargados con copolímero adecuados para usar con la invención descrita en la presente memoria son bien conocidos y se usan ampliamente a escala comercial. Los polioliolos cargados con copolímero se producen típicamente, polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersos en un polioliol (polioliol de carga de alimentación) en presencia de un catalizador de radicales libres, para formar una dispersión estable de partículas poliméricas en el polioliol.

Ejemplos de polioliolos de carga de alimentación incluyen polioliolos de poliéter derivados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de tetrametileno, o combinaciones de los mismos, tales como un polioliol de óxido de propileno rematado con óxido de etileno. Se puede usar cualquier polioliol independientemente del peso molecular. El peso molecular del polioliol de poliéter está preferiblemente en un intervalo de 1.000 a 10.000 g/mol, más preferiblemente en un intervalo de 2.000 a 8.000 g/mol y lo más preferiblemente en un intervalo de 2.000 a 6.000 g/mol. La funcionalidad del polioliol está preferiblemente en un intervalo de 1,1 a 8, más preferiblemente en un intervalo de 1,5 a 6, y lo más preferiblemente en un intervalo de 2 a 4. The polioliol de carga alimentación también puede ser una combinación de dos o más polioliolos.

La fase dispersa de los polímeros copolímeros se crea mediante la polimerización *in situ* de al menos un monómero de vinilo. Los monómeros insaturados etilénicamente adecuados son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los descritos en la patente de EE.UU. n.º 3.931.092 y en la patente de EE.UU. n.º 4.521.54. Ejemplos de monómeros típicos incluyen, cloruro de vinilo, metacrilato de metilo,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, metacrilonitrilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo, acrilato de hidroxietilo, butadieno, isopreno, cloropreno y metacrilonitrilo. Los monómeros de vinilo preferidos son estireno y acrilonitrilo. Se pueden usar mezclas de monómeros de vinilo, por ejemplo, mezclas de estireno y acrilonitrilo, en relaciones en peso de 80:20 a 20:80, más preferiblemente de 70:30 a 30:70, y lo más preferiblemente de 65:35 a 35:65. Se pueden usar mezclas de monómeros de vinilo que comprenden 50 por ciento en peso o más de estireno con uno o más monómeros distintos de estireno. La cantidad de monómero o monómeros se elige generalmente para proporcionar un contenido en sólidos de 40 a 80 por ciento en peso. La distribución de tamaños de partículas de los sólidos puede ser multi-modal. El tamaño de partícula de los sólidos puede ser de 0,1 a 10 micrómetros.

La polimerización de los monómeros de vinilo se realiza generalmente con un catalizador de polimerización. Dichos catalizadores son bien conocidos en la técnica, véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.ºs 4.521.546 y 4.522.976. Preferiblemente, un iniciador de polimerización por radicales libres tal como un azobisisalquilnitrilo, por ejemplo azobis(isobutironitrilo) (AIBN), azobis(4-ácido cianovalérico), azobis(dimetil-valeronitrilo), preferiblemente AIBN; compuestos peroxi, por ejemplo, hidroperóxidos, peroxiésteres y peroxicetonas, y similares. Los catalizadores de peróxido comúnmente usados se venden bajo la marca comercial TRIGONOX en Akzo Nobel. Otros ejemplos específicos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de di(t-butilo), dietilacetato de t-butilperoxi, peroctoate de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxi-2-etil hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo; hidroperóxido de cumeno, e hidroperóxido de t-butilo. También se puede usar una combinación de catalizadores de polimerización. La cantidad de catalizador variará en función del tipo de catalizador y de la cantidad de monómeros etilénicamente insaturados.

Para producir una dispersión de partículas de poliuretano-urea (PIPA) o de partículas de urea (PHD) en la mezcla de polioliol, se disuelve el monómero formador de PIPA o PHD en la mezcla de polioliol. Si se desea un polioliol de polímero PHD, los monómeros formadores de PHD pueden incluir aminas, tales como amonía, anilinas y anilinas sustituidas, y aminas grasas. Los monómeros formadores de PHD también pueden incluir diaminas, tales como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, alcanolaminas, e hidrazina.

Si se desea un polioliol de polímero PIPA, los monómeros formadores de PIPA pueden incluir dioles, tales como glicol; y alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-(2-aminoetoxietanol), hidroxietilpiperazina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y mezclas de los mismos. Otras alcanolaminas que se pueden tener en cuenta incluyen N-metiletanolamina, feniletanolamina, y glicol amina. También es posible proporcionar una mezcla de monómeros formadores de PHD y PIPA para formar partículas de PHD-PIPA híbridas.

El al menos un monómero formador de PHD y/o PIPA se añaden a la mezcla en una concentración entre

aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 40% en peso, del peso total de la mezcla de polioliol, preferiblemente entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 30% en peso. Todos los valores individuales y subintervalos entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 50% en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido en sólidos puede partir desde un límite inferior de 5, 8, 10, 15, 20, 25, o 30% en peso hasta un límite superior de 20, 25, 30, 35, o 40% en peso, del peso de la mezcla de polioliol.

La composición de las partículas PIPA y/o PHD pueden no sólo depender de la estructura del monómero; la composición de la mezcla de polioliol, también puede afectar las composiciones de partículas. Los polioliolos tales como glicerol, y aminos con sólo alcoholes, tales como trietanolamina, incorporan poliuretano en las partículas; aminoalcoholes, tales como trietanolamina, incorporan poliuretano-urea en las partículas; aminos primaria y secundarias, tales como hidracina o etilendiamina, incorporan poliurea a las partículas. Otro monómero puede ser agua que forma adicionalmente enlaces polibiuret y polialofanato. Típicamente, las partículas reactivas de isocianato se obtienen sub indexando, es decir, usando una cantidad de poliisocianato inferior a la teórica necesaria para hacer reaccionar totalmente el monómero. Adicionalmente, el polímero propiamente dicho puede contener grupos reactivos, tales como, por ejemplo, poliureas, aunque estas no son tan reactivas como los hidroxilos o los restos de amina secundarias.

Adicionalmente, los catalizadores se pueden combinar con la mezcla de polioliol. Se pueden usar cantidades catalíticas de organometálicos. Los compuestos organometálicos útiles como catalizadores incluyen los de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, circonio, etc. Algunos ejemplos de estos catalizadores metálicos incluyen nitrato de bismuto, neodecanoato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, oleato de plomo, dilaurato de dibutilestaño, tributilestaño, tricloruro de butilestaño, dimetilestaño, cloruro estánnico, octoato estannoso, oleato estannoso, di(2-etilhexoato) de dibutilestaño, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, glicolatos de estaño, acetil acetonato de hierro, etc. El catalizador puede acelerar la reacción del diisocianato con los grupos hidroxilo primarios de las alcanolaminas.

Bajo agitación, se añade al menos un isocianato a la mezcla de polioliol. La agitación se puede producir en reactores de depósito agitado o usando mezcladores estáticos en serie, como es conocido en la técnica. Los isocianatos que se pueden usar en la presente invención incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifático, arilalifático y aromáticos.

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

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

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados antes y mezclas de los mismos.

El al menos un isocianato se añade a la mezcla de polioliol para obtener un índice de isocianato entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150, tal como entre aproximadamente 50 y aproximadamente 120, entre aproximadamente 60 y aproximadamente 110, o entre 60 y 90. El índice de isocianato se puede mantener por debajo de 100 con el fin de minimizar la reacción del isocianato con el polioliol. El índice de isocianato es la relación de los grupos isocianato con respecto a los átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato presentes en la formulación, y que se proporciona en porcentaje. Así, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en la formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo frente a isocianato usado en la formulación.

El al menos un monómero formador de polímero PHD y/o PIPA e isocianato se pueden hacer reaccionar con éxito sin la aplicación de calor externo y presión atmosférica, aunque también pueden ser aceptables temperaturas y presiones más elevadas. Por ejemplo, la temperatura de reacción podría variar entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 100°C, y la presión puede variar desde la atmosférica hasta aproximadamente 100 psig.

Ejemplos de polioliolos cargados con copolímero están disponibles en the Dow Chemical Company bajo el nombre comercial polioliolos SPECFLEX™ y polioliolos VORANOL™. Ejemplos comerciales de dichos polioliolos son SpecFlex® NC701, IP950S3, un polioliol con copolímero catalizado DMC experimental, y VORANOL™ PP 3039.

Los prepolímeros rematados con NCO obtenidos se expusieron a una reacción de acoplamiento, en la que los prepolímeros rematados con NCO se hicieron reaccionar con el polioliol de copolímero en presencia del catalizador

DABCO T-12 (o dineodecanoate de dimetil estaño, catalizador Metatin) a 70°C, durante 2 horas para producir el polioliol con copolímero terminado en silano.

#### Curado

5 Según las realizaciones de la invención, los polímeros terminados en silano resultantes pueden ser útiles, entre otras cosas, para hacerlos reaccionar entre sí para alargar más las cadenas moleculares para usar como selladores, adhesivos, y revestimientos, y combinaciones de los mismos. Cuando los polímeros de sililo se exponen a la humedad, por ejemplo, a la humedad de la atmósfera, los grupos hidrolizables que están unidos a los átomos de silicio se hidrolizan, siendo reemplazados por grupos hidroxilo unidos a silicio. Los grupos hidroxilo a su vez reaccionan entre sí o con otros grupos hidrolizables para formar enlaces siloxano (Si—O—Si). Mediante este procedimiento, las moléculas poliméricas de la composición de las realizaciones de la invención se unen para formar un material elastomérico infundible. Para evitar el curado prematuro, las composiciones de las realizaciones de la invención se pueden almacenar y mantener en ausencia de humedad hasta que se desee realizar el curado. Después, cuando se desea realizar el curado, el polímero se puede exponer a humedad atmosférica o de otro tipo.

15 Asimismo, la reacción de curado del polímero con sililo se puede facilitar mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol o acelerador de curado. Los catalizadores o aceleradores de condensación de silanol son bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en la patente de EE.UU. nº 6.355.127 e incluyen los siguientes: ésteres de ácido titánico, tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetrapropilo, y similares; compuestos de organoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octilato de estaño, naftenato de estaño, dineodecanoato de dimetilestaño (catalizador Metatin), productos de reacción del óxido de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, diacetil-acetonatos de dialquilestaño, tales como bis(acetilacetato) de dibutilestaño; óxido de dialquilestaño, tales como óxido de dibutilestaño; compuestos de organoaluminio, tales como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio, y similares; productos de reacción, tales como sales de bismuto y ácidos carboxílicos orgánicos, tales como tris(2-etilhexoato) de bismuto, tri(neodeconato) de bismuto, y similares; compuestos quelato, tales como tetracetilacetato de circonio, tetracetilacetato de titanio, y similares; compuestos de amina tales como butilamina, octilamina, dibutilamina, monetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilentriamina, ciclohexilamina, bencilamina, y similares, o sus sales con ácidos carboxílicos, y similares. Estos compuestos no están limitados; se puede usar cualquier catalizador de condensación de silanoles que sea de uso general. Estos catalizadores de condensación de silanoles se pueden usar individualmente o en combinaciones. Dichos catalizadores y aceleradores incluyen titanato de tetrabutilo, dilaurato de dibutilestaño, bis(acetilacetato) de dibutilestaño, y similares. El catalizador puede estar presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1 por ciento en peso del polímero, al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso del polímero, al menos aproximadamente 1 por ciento en peso del polímero, al menos aproximadamente 1,5 por ciento en peso del polímero, o al menos aproximadamente 2 por ciento en peso del polímero y como máximo de aproximadamente 8 por ciento en peso del polímero, como máximo aproximadamente 6 por ciento en peso del polímero, como máximo aproximadamente 5 por ciento en peso del polímero, como máximo aproximadamente 4 por ciento en peso del polímero, o como máximo aproximadamente 3,5 por ciento, basado en el peso del polímero. Dichos catalizadores se pueden combinar con el polímero por medios conocidos en la técnica, durante la formulación de un sellador, revestimiento o adhesivo.

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

45 El polímero STP-cPP post-síntesis es curable a través de la reacción de hidrólisis con humedad y es por lo tanto respetuoso con el medioambiente y está libre de monómeros de isocianato. El polímero STP-cPP se puede curar con la ayuda de un catalizador o catalizadores, tales como los catalizadores basados en estaño, catalizadores ácidos libres de estaño o catalizadores de amina. El material curado final tiene mayor resistencia a la tracción y módulo secante que los sistemas equivalentes que no contienen copolímeros. También se podría añadir el beneficio, como en el caso del polímero STP-cPP terminado en silano, de que la absorción de agua del polímero curado es estadísticamente inferior a la de los sistemas preparados sin poliéteres cargados.

50 En ciertas realizaciones, el procedimiento comprende (1) una reacción de hidrosililación de un monol terminado en vinilo con un alcoxisilano en presencia de un catalizador para producir un monol terminado en alcoxisililo, (2) una reacción de rematado del monol terminado en alcoxisililo con un isocianato, tal como TDI (diisocianato de tolueno), en una secuencia de añadir el monol alcoxisililo al isocianato a una primera temperatura (por ejemplo, de 60°C) y una cierta velocidad con la adición de catalizadores. La reacción se completa a una segunda temperatura (por ejemplo, de 85°C) produciendo un prepolímero rematado con isocianato de 2,69 a 3,18% de NCO y (3) una reacción de acoplamiento obtenida al hacer reaccionar el prepolímero rematado con isocianato con el polioliol cargado con copolímero para producir el STP. En ciertas realizaciones, el monol terminado en vinilo tienen una basicidad de 0 a  $4,7 \times 10^{-3}$  mg de KOH/g, preferiblemente de 0 a  $1,9 \times 10^{-3}$  mg de KOH/g, más preferiblemente de 0 a  $1,4 \times 10^{-3}$  mg de KOH/g, y lo más preferiblemente de 0 a  $1,0 \times 10^{-3}$  mg de KOH/g.

## Ejemplos

Los objetos y ventajas de las realizaciones descritas en la presente memoria se ilustran más detalladamente mediante los siguientes ejemplos. Los materiales y cantidades particulares de los mismos, así como otras condiciones y detalles, expresados en estos ejemplos no se deben de usar para limitar las realizaciones descritas en la presente memoria. Los ejemplos de la invención se identifican mediante la letra "E" seguida del número de muestra mientras que las muestras comparativas, que no son ejemplos de la invención, se designan con la letra "C" seguida del número de muestra.

Una descripción de las materias primas usadas en los ejemplos es como sigue:

10	ACCLAIM Polioliol 4200	Un polioliol de poliéter disfuncional basado en óxido de propileno con un peso molecular de aproximadamente 4.000 y un índice de hidroxilo entre 26,5-29,5 mg de KOH/g, disponibles en Bayer Material Science.
	ACCLAIM Polioliol 6300	Un trioliol basado en óxido de propileno con un peso molecular de aproximadamente 6.000 y un índice de hidroxilo entre 26,5-29,5 mg de KOH/g, disponibles en Bayer Material Science.
15	Monol alílico	Un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un contenido alílico de 3,5% en peso (0,998 mol de insat/mol de monol), un peso molecular medio numérico de 800, y un número de OH de 70 o 2,1% en peso de OH, comercialmente disponible en the Dow Chemical Company bajo el nombre comercial UCON™ Hidrolube APPG 800.
20	DABCO T-12	Un catalizador de dilaurato de dibutilestaño, disponible en Air Products.
	DBTA	Bis(acetilacetato) de dibutilestaño, disponible en SIGMA-ALDRICH®.
	DDBSA	Ácido dodecilenosulfónico, disponible en SIGMA-ALDRICH®.
	VORANOL™ PP 3039	Un diol de poliéter injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados, comercialmente disponible en the Dow Chemical Company.
25	Catalizador de Karstedt	Platino-divinitetrametildisiloxano y xileno como disolvente vehículo, la carga de Pt en el catalizador es de 2% en peso, disponible en Gelest, Inc.
	Metildimetoxisilano	Disponible en Gelest, Inc.
	SnAcAc	Acetilacetato de estaño (II), disponible en SIGMA-ALDRICH®.
30	SPECFLEX NC701	Un polioliol trioliol de poliéter injertado que contiene estireno y acrilonitrilo copolimerizados, disponible en the Dow Chemical Company.
	TOYOCAT-DB30	Catalizador de amina terciaria bloqueada con ácido (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), disponible en Tosoh Corporation.
35	VORANATE™ T-80	Una composición de diisocianato de tolueno (80% de diisocianato de 2,4-tolueno y 20% de diisocianato de 2,6-tolueno en peso), disponible en The Dow Chemical Company.
	Octoato de Zn	Disponible en Shepherd Chemical Corporation.

Métodos de ensayos:

La resistencia a la tracción se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El alargamiento a la rotura se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. El módulo secante 100% se midió según el ensayo estándar de ASTM D1708. Según el ensayo estándar de ASTM D1708 se prepararon cuatro muestras de hueso de perro, y se analizaron para determinar las propiedades mecánicas. Los resultados se proporcionan como la media de las cuatro muestras con una desviación típica. El peso molecular medio numérico se determinó mediante cromatografía de permeabilidad en geles usando patrones de PEG, según el ensayo estándar de ASTM D5296. La viscosidad se midió usando un reómetro AR2000 de TA Instruments. Se dispensó aproximadamente 1 ml de muestra en una geometría de cono de 60 mm de diámetro y 60 grados y placa. Después de retirar cualquier exceso de material, se llevó a cabo el ensayo de viscosidad calentando la muestra de 20°C a 100°C a 3°C/min. La velocidad de cizalladura del ensayo se mantuvo constante a 0,1 s<sup>-1</sup>.

Hidrosililación:

Se llevó a cabo una reacción de hidrosililación cargando el éter monoalílico de polietilenglicol (343,20 g; 800 MW) en un reactor de vidrio de 4 bocas, de 250 ml, previamente secado, provisto de un agitador mecánico. Después se

añadió catalizador de Karstedt (aproximadamente 0,03 g) al reactor y se mezcló durante 2 min con una purga de nitrógeno continua. Se añadió metildimetoxisilano (50,02 g; 106 MW) en último lugar y se mezcló durante 5 min antes de calentar el reactor entero a 60°C durante 2 horas. El producto de hidrosililación (denominado en lo sucesivo poliéter hidrosililado) se analizó usando <sup>1</sup>H que mostraba una eficacia de hidrosililación >95%.

5 Síntesis de prepolímero (rematado con NCO):

Después se hizo reaccionar el poliéter hidrosililado (299,8 g) con exceso de VORANATE™ T-80 (49,00 g) a 85°C y a una velocidad de mezclamiento de 300 rpm durante un mínimo de 6 horas, para producir prepolímeros rematados con NCO.

Acoplamiento:

10 Los prepolímeros rematados con NCO obtenidos antes se expusieron a una reacción de acoplamiento, en la que los prepolímeros rematados con NCO se hicieron reaccionar con el polioliol cPP (VORANOL™ PP 3039 o SPECFLEX NC701) en presencia de catalizador DABCO T-12 a 70°C durante 2 horas para producir el polioliol cargado con copolímero terminado en silano.

Curado:

15 El curado del polioliol cargado con copolímero terminado en silano se logró mediante la adición de acetil acetato de estaño (SnAcAc), ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA), o catalizador de amina bloqueada con ácido acrílico DB-30 en presencia de humedad. Se estiraron películas de los materiales poliméricos terminados en silano sobre láminas de polipropileno a un espesor de 25 Mil y se curaron a 25°C y 50% de humedad relativa durante un mínimo de una semana. Las propiedades físicas de las películas se midieron usando una máquina INSTRON según ASTM D1708.

20

**Tabla I. Ejemplos 1-3. Controles 1-2 — Formulaciones de acoplamiento/curado:**

	E1	E2	E3	C1	C2
<b>Acoplamiento</b>					
Prepolímero con NCO (g)	34,90	34,90	34,90	40	40
Polioliol Acclaim 4200 (g)				66,42	66,42
Polioliol cargado con copolímero VORANOL PP 3039 (g)	64,97	64,97	64,97		
DABCO T-12 (µL)	20	20	20	15	15
<b>Curado</b>					
Copolímero de polioliol CPP terminado en silano (g)	10	10	10	10	10
DBTA (g)	0,1			0,1	
DDBSA (g)		0,025			0,025
DB-30 (g)			0,1		

Tabla I.

La Tabla I presenta los componentes implicados en la reacción de acoplamiento para Ejemplo 1 a Ejemplo 3 (E1, E2, y E3) y Control 1 y Control 2. Como se muestra en la Tabla I, los ejemplos 1-3 están basados en polioliol cargado con copolímero IP950-S3 y los controles 1 y 2 están basados en polioliol de poliéter Acclaim 2200.

25

**Tabla II. Ejemplos 4-5 y Control 3 —Formulaciones de acoplamiento/curado:**

	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>	<b>C3</b>
<b>Acoplamiento</b>				
Prepolímero con NCO (g)	17,3	17,3	17,3	17,3
Poliol Acclaim 6300 (g)				27,2
Poliol cargado con copolímero SPECFLEX NC701 (g)	34,4	34,4	34,4	
DABCO T-12 (g)	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Curado</b>				
Copolímero de polioli CPP terminado en silano (g)	10	10	10	10
DBTA (g)	0,1			0,1
DDBSA (g)		0,025		
DB-30 (g)			0,1	

5 La Tabla II presenta los componentes implicados en la reacción de acoplamiento para Ejemplo 4 a Ejemplo 5 (E4, E5, y E6) y Control 3 (C3). Como se muestra en la Tabla II, los ejemplos 4 y 5 están basados en polioli cargado con copolímero SPECFLEX NC701 y Control 3 está basado en polioli de poliéter Acclaim 6300.

Se prepararon muestras con forma de hueso de perro con una anchura de 2,05 cm (0,815") y una longitud de 2,07 cm (0,827") de cada uno de los elastómeros. La estabilidad hidrolítica de cada muestra se midió sumergiendo los elastómeros con forma de hueso de perro en agua hirviendo (100°C) durante un período de una semana. Los resultados se presentan en la Tabla III y Tabla IV.

**10 Tabla III. Ejemplos 1-3. Controles 1-2 — Resultados:**

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>
<b>Resultados de los ensayos de tracción</b>					
Resistencia a la tracción (kPa)	3.061 (450,1 psi)	1.556 (228,8 psi)	1.357 (199,6 psi)	306 (45 psi)	169 (24,9 psi)
Desviación típica	27,3	36,5	6,6	7,6	0,7
Resistencia a la tracción tras tratamiento con agua (kPa)	1.152 (169,4 psi)	804 (118,3 psi)	344 (50,6 psi)	118 (17,3 psi)	171 (25,1 psi)
Desviación típica tras tratamiento con agua	50,1	13,5	3,8	1,5	3,6
<b>Resultados de los ensayos de alargamiento</b>					
Alargamiento a la rotura (%)	74,7	214,3	165	204,9	714,9
Desviación típica	3,33	22,1	17,2	43,4	8,6
Alargamiento a la rotura tras tratamiento con agua (%)	104,4	313,5	186,1	262,1	1.002,4
Desviación típica tras tratamiento con	15,9	51,2	14,6	19,8	69

ES 2 546 261 T3

agua					
<b>Resultados de los ensayos de módulo secante</b>					
Esfuerzo @ 100 (kPa)	0 (0 psi)	528 (77,7 psi)	718 (105,6 psi)	173 (25,4 psi)	44 (6,5 psi)
Desviación típica	0	3,5	11,7	1,6	1,4
Esfuerzo @ 100 (kPa)	1.039 (152,8 psi)	182 (26,7 psi)	152 (22,4 psi)	46 (6,8 psi)	18 (2,6 psi)
Desviación típica tras tratamiento con agua	33,7	3,5	2,9	0,3	1,9

Como se demuestra en la Tabla III, los ejemplos 1-3 que se produjeron usando poliol cargado con copolímero VORANOL™ PP 3039 mostraron propiedades de tracción y de módulo secante superiores y propiedades de alargamiento comparables a las de los controles 1 y 2 que se produjeron usando poliol Acclaim 4200.

**Tabla IV. Ejemplos 4-5 y Control 3 — Resultados:**

	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>	<b>C3</b>
<b>Resultados de los ensayos de tracción</b>				
Resistencia a la tracción (kPa) 1	2.460 (361,8 psi)	1.550 (227,9 psi)	2.110 (310,3 psi)	651 (95,8 psi)
Desviación típica 1	162,5	40,1	76,5	7,6
Resistencia a la tracción lote ampliado (kPa)	2.739 (402,8 psi)			
Desviación típica lote ampliado	30,5			
Resistencia a la tracción lote de planta (kPa)	3.400 (500 psi)			
Desviación típica lote de planta	101			
Resistencia a la tracción tras tratamiento con agua (kPa)	1.134 (166,8 psi)	1.133 (196,1 psi)	1.876 (275,9 psi)	
Desviación típica tras consumo de agua	25,9	63	55	0
<b>Resultados de los ensayos de alargamiento</b>				
Alargamiento a la rotura (%)	96,6	111,1	126,1	141,1
Desviación típica	30,1	20,3	24,8	43,4
Alargamiento a la rotura lote ampliado (%)	164,9			
Desviación típica lote ampliado	4,1			
Alargamiento a la rotura lote de planta (%)	135			

Desviación típica lote de planta	19			
Alargamiento a la rotura tras tratamiento con agua (%)	114,5	117,4	156,4	0
Desviación típica tras tratamiento con agua	32,5	32	8,08	0
<b>Resultados de los ensayos de módulo secante</b>				
Esfuerzo @ 100 (kPa)	2.430 (357,4 psi)	1.268 (186,5 psi)	1.461 (214,9 psi)	481 (70,7 psi)
Desviación típica	30	3,5	29,5	1,6
Esfuerzo @ 100 lote ampliado (kPa)	1.149 (169,0 psi)			
Desviación típica lote ampliado	3,99			
Esfuerzo @ 100 lote de planta (kPa)	2.115 (311 psi)			
Desviación típica lote de planta	8			
Esfuerzo @ 100 tras tratamiento con agua (kPa)	613 (90,1 psi)	946 (139,1 psi)	1.015 (149,2 psi)	0 (0 psi)
Desviación típica tras tratamiento con agua	34,5	25,6	31,2	0

Tabla IV.

Como se demuestra en la Tabla IV, los ejemplos 4-5 que se produjeron usando poliol cargado con copolímero SPECFLEX NC701 mostraron propiedades de tracción y de módulo secante superiores y propiedades de alargamiento comparables a las de los controles 1 y 2 que se produjeron usando poliol Acclaim 6300.

5 La Figura 1, es un diagrama 100 en el que se compara la absorción de agua tras un ensayo de envejecimiento con agua de polímero terminado en silano basado en polioles cargados con copolímero VORANOL™ PP 3039 (ejemplos 1 a 3) formados según las realizaciones descritas en la presente memoria frente a poliéteres terminados en silano basados en poliol de poliéter Acclaim 4200 (controles 1 y 2). El Ejemplo 2 (curado con un catalizador ácido) y el Ejemplo 1 (curado con catalizador de estaño) muestran menor absorción de agua con respecto a los controles 1 y 2.

10 La Figura 2, es un diagrama 200 en el que se compara la absorción de agua tras un ensayo de envejecimiento con agua de polímeros terminados en silano basados en SPECFLEX NC701 (Ejemplos 4-6) formados según las realizaciones descritas en la presente memoria. Como quedó demostrado en la Figura 2, el Ejemplo 4 (curado con catalizador de estaño) y el Ejemplo 5 (curado con un catalizador ácido) muestran menores resultados de absorción de agua con respecto al Ejemplo 6 (curado con un catalizador de amina).

15 El uso de un poliol cargado con copolímero en polímeros terminados en silano permite una significativa mejora de módulo secante sin pérdidas sustanciales en otras propiedades tales como alargamiento. Además, los polioles cargados con copolímero pueden participar en la formación de la matriz del polímero, lo que proporciona una estabilidad a largo plazo superior en comparación con los materiales de relleno convencionales. El uso de un poliol cargado con copolímero en polímeros terminados en silano, también mejora la capacidad de procesamiento al eliminar la necesidad de añadir material de relleno adicional al sistema.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

un polímero terminado en silano reticulable cargado con copolímero que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula, en donde el polímero terminado en silano reticulable cargado con copolímero es el producto de reacción de:

un poliol cargado con copolímero; y

un polímero hidrosililado rematado con isocianato que comprende el producto de reacción de:

al menos un isocianato; y

un polímero hidrosililado que comprende el producto de reacción de:

un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo alcoholico en cada molécula; y

un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable en cada molécula.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde el polímero hidrosililado se hace reaccionar con el isocianato a un índice de isocianato de entre 100 y 250.

3. La composición según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el polímero hidrosililado es un producto de reacción con una eficacia de hidrosililación de al menos 70% como se determinó mediante RMN de  $^1\text{H}$ .

4. La composición según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcoholico en cada molécula tiene un peso molecular medio numérico de entre 100 y 5.000.

5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcoholico en cada molécula es un éter nonoalílico de propilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico entre 600 y 1.000 y un índice de OH entre 50 y 90.

6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el poliol cargado con copolímero, comprende:

una matriz de poliol de poliéter; y

una fase de copolímero sólida.

7. La composición según la reivindicación 6, en donde la fase de copolímero sólida es al menos una de estireno y acrilonitrilo copolimerizados, estireno-acrilonitrilo, acrilonitrilo, polímeros sólidos de poliurea (PHD), y partículas de poliuretano-urea (PIPA).

8. Un método para producir una composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable cargado con copolímero que tiene al menos un grupo sililo reticulable en cada molécula, comprendiendo el método:

proporcionar un polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcoholico en cada molécula y que tiene un peso molecular medio numérico de entre 100 y 5.000;

añadir al polímero un compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y a grupo sililo reticulable en cada molécula y un catalizador de hidrosililación para así llevar a cabo una reacción de hidrosililación y formar una composición que comprende polímero hidrosililado;

rematar el polímero hidrosililado exponiendo el polímero hidrosililado a al menos un isocianato a un índice de isocianato de entre 100 y 250 para formar una composición que comprende polímeros hidrosililados rematados con isocianato; y

hacer reaccionar el polímero hidrosililado rematado con isocianato con un poliol cargado con copolímero para formar la composición que comprende un polímero terminado en silano reticulable .

9. El método según la reivindicación 8, en donde la reacción de hidrosililación tiene una eficacia de hidrosililación de al menos 70% como se determinó mediante RMN de  $^1\text{H}$ .

10. El método según las reivindicaciones 8 o 9, en donde el polímero que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcoholico en cada molécula tiene un peso molecular medio numérico de entre 800 y 2.000 g/mol.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el polímero que tiene al menos un

grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo alcohólico en cada molécula, comprende un éter monoalílico de propilenglicol que tiene un peso molecular medio numérico de entre 600 y 1.000, y un índice de isocianato de entre 50 y 90.

**12.** El método según la reivindicación 9, en donde la eficacia de hidrosililación es de al menos 85%.

5 **13.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde el compuesto que tiene un enlace hidrógeno-silicio y un grupo sililo reticulable comprende al menos uno de trimetoxisilano, trietoxisilano, metildietoxisilano, metildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, trimetilsiloximetilmetoxisilano y trimetilsiloxidietoxisilano.

**14.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en donde la reacción de rematado del polímero hidrosililado es una reacción libre de catalizadores.

10

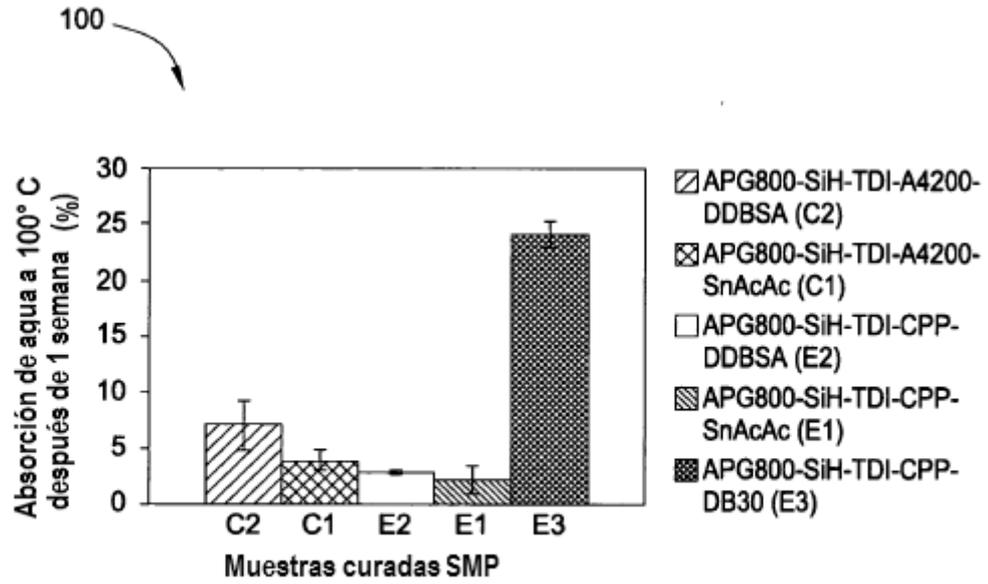


FIG. 1

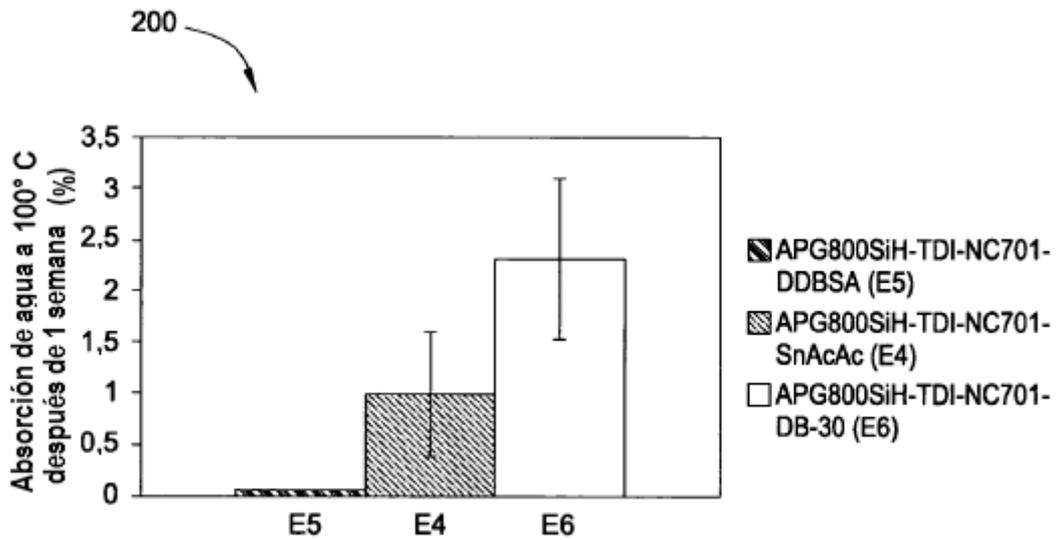


FIG. 2