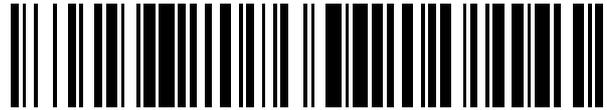


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 932**

51 Int. Cl.:

C08L 101/10 (2006.01)

C09J 201/10 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08K 5/3442 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11767952 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2625226**

54 Título: **Composición curable con sistema especial de catalizador/plastificante**

30 Prioridad:

05.10.2010 DE 102010041978

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

07.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOLTE, ANDREAS;
SPIELKAMP, NICK;
TAMCKE, THOMAS;
GAWLIK, PATRICK y
ZANDER, LARS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 565 932 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

Composición curable con sistema especial de catalizador/plastificante

- 5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones curables, tal como se usan por ejemplo en adhesivos, sellantes y materias de revestimiento. En particular la invención se refiere a composiciones curables con humedad a base de polímeros con silano terminal y propone la adición de un sistema especial de catalizador de curado/plastificante. La invención se refiere además al uso de composiciones de este tipo como adhesivo, sellante y/o materia de revestimiento.
- 10 Los adhesivos y sellantes de un solo componente, de curación con humedad desempeñan desde hace años un importante papel en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano con grupos isocianato libres y los tradicionales adhesivos y sellantes de silicona a base de dimetilpolisiloxanos se han usado últimamente también de manera aumentada los denominados adhesivos y sellantes modificados con silano.
- 15 En comparación con los adhesivos y sellantes de poliuretano, los adhesivos y sellantes modificados con silano presentan la ventaja de que éstos están libres de grupos isocianato, en particular de diisocianatos monoméricos. Además se caracterizan por un amplio espectro de adhesión en una pluralidad de sustratos sin pretratamiento de superficie mediante imprimación.
- 20 Los sistemas de polímeros que disponen de grupos sililo reactivos, se conocen por tanto en principio. En presencia de humedad del aire pueden condensarse entre sí los polímeros, que disponen de grupos sililo con sustituyentes hidrolizables, ya a temperatura ambiente con disociación de los restos hidrolizados. Dependiendo del contenido de grupos sililo con sustituyentes hidrolizables y de la estructura de estos grupos sililo se forman a este respecto polímeros principalmente de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales relativamente de malla ancha
- 25 (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (duroplásticos). Los polímeros presentan por regla general una estructura base orgánica que porta en los extremos, por ejemplo, grupos alcoxilo o aciloxisililo. En el caso de la estructura base orgánica puede tratarse por ejemplo de poliuretanos, poliésteres, poliéteres etc.
- 30 El documento EP 1 535 940 B1 describe un procedimiento para preparar masas reticulables, preparándose en una primera etapa polímeros con organiloxisililo terminal mediante reacción de polímeros con dihidroxilo terminal con silanos con funcionalidad isocianato y éstos se mezclan en una segunda etapa con catalizador de condensación de silano y eventualmente otras sustancias.
- 35 Una composición curable a base de grupos sililo que pueden reticularse mediante formación de enlaces siloxano, es también objeto del documento EP 1 930 376 A1, exponiéndose como parte constituyente adicional un compuesto de amina como catalizador de condensación de silanol.
- 40 Una composición polimérica que puede reticularse a base de polímeros con silano terminal, que presentan en la estructura principal polimérica unidades de oxialquileno mixtas, se describe en el documento WO 2005/047394 A1.
- 45 Para la mejora de las propiedades, por ejemplo de la procesabilidad, de las composiciones con silano terminal se usan entre otras cosas plastificantes. Como plastificantes son usuales, por ejemplo, los ésteres del ácido ftálico (los ftalatos) que sin embargo se consideran críticos cada vez más debido a su potencial toxicológico. Por tanto se buscan plastificantes alternativos.
- 50 El documento EP 1 041 119 A2 describe una composición curable que comprende además de un polímero orgánico con al menos un grupo sililo reactivo, otro compuesto con un grupo sililo reactivo y un catalizador de estaño también un plastificante que no contiene estructura de ftalato.
- 55 El documento WO 2010/063740 A1 tiene como objeto un adhesivo o sellante, que contiene un poliuretano, polisulfuro o poliacrilato sililado o una poliurea o poliéter sililado así como un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico.
- 60 Existe una necesidad constante de composiciones a base de polímeros sililados que bajo puntos de vista toxicológicos sean en gran parte inocuos y puedan hacer frente a todas las exigencias de un adhesivo, sellante y materia de revestimiento modernos. En particular se han demandado con frecuencia formulaciones que tras el curado dan como resultado una masa suficientemente dura que presenta al mismo tiempo buenos valores de elasticidad.
- 65 A las exigencias de un adhesivo, sellante y materia de revestimiento modernos pertenece un curado rápido, por ejemplo para acortar el tiempo necesario para la fijación de sustratos unidos entre sí. Por tanto se añaden a las formulaciones por regla general catalizadores que aceleran la condensación de silanol que conduce a la reticulación o al curado. A este respecto se trata, tal como puede deducirse de los documentos mencionados anteriormente, con frecuencia de compuestos de organoestaño. Sin embargo, muchos compuestos de organoestaño se exponen a crítica debido a consideraciones fisiológicas y ecológicas. Los catalizadores alternativos o bien han resultado no

suficientemente activos o muestran efectos secundarios indeseados, por ejemplo una tendencia marcada a la migración.

5 Muchos catalizadores no de organoestaño, de manera correspondiente a esto con su uso en composiciones a base de silano que curan con humedad, tras el curado de la composición tienden al "exudado" de los productos fabricados con esto. Por ejemplo, con el uso en sellantes de construcción debido a ello se forman en la superficie del producto una película lubricante perturbadora que por un lado puede atacar a los materiales circundantes (por ejemplo madera, metales sensibles) y por otro lado conduce a alteraciones ópticas (por ejemplo mediante absorción de suciedad). En caso del uso en adhesivos se observa con frecuencia una migración de los catalizadores en los materiales pegados, que puede conducir a alteraciones indeseadas (por ejemplo decoloración) de los materiales.

15 Por tanto, el objetivo de la presente invención es poner a disposición una composición curable, que cure rápidamente, que tras realizar la reticulación muestre buena dureza, que al mismo tiempo presente una elasticidad mejorada y pueda usarse en gran parte sin reparo en aspectos de salud. Además deben evitarse los problemas originados por la migración del catalizador, tal como la formación de la película lubricante en las superficies de sustrato o decoloración de los materiales.

20 Sorprendentemente se ha mostrado que este objetivo se soluciona mediante el uso de una combinación especial de catalizador-plastificante. Por tanto es objeto de la invención una composición curable, que contiene al menos

A) al menos un polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)

$-A_n-R-SiXYZ$ (I),

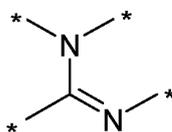
25 en la que

A es un grupo de unión divalente que contiene al menos un heteroátomo,

R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 - 12 átomos de C y

30 X, Y, Z son sustituyentes en el átomo de Si e independientemente entre sí grupos alquilo C_1-C_8 , grupos alcoxilo C_1-C_8 o grupos aciloxilo C_1-C_8 , siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C_1-C_8 o grupo aciloxilo C_1-C_8 y n es 0 o 1;

35 B) al menos un compuesto cíclico que contiene al menos un motivo estructural de fórmula (II)



(II)

como parte constituyente de la estructura de anillo; y

40 C) al menos un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C.

45 Una composición de este tipo presenta tras el curado buen parámetro de dureza Shore A y dispone además de una excelente elasticidad. Además, la composición cura rápidamente y no muestra fenómenos que puedan atribuirse a la migración de catalizador.

50 Por una "composición" se entiende en el contexto de la presente invención una mezcla de al menos dos ingredientes. El término "curable" ha de entenderse en el sentido de que la composición bajo la influencia de condiciones externas, en particular bajo la influencia de la humedad existente en el entorno y/o alimentada de manera intencionada, puede pasar de un estado relativamente blando, eventualmente que puede deformarse plásticamente a un estado más duro. Generalmente puede realizarse la reticulación mediante influencias químicas y/o físicas, además de la humedad ya mencionada por tanto por ejemplo también mediante alimentación de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, sin embargo también mediante una sencilla puesta en contacto de la composición con aire o un componente reactivo.

55 El polímero expuesto anteriormente en A) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I) es preferentemente un poliéter o un poli(éster de ácido (met)acrílico).

60 Por un poliéter se entiende un polímero cuyas unidades de repetición orgánicas contienen funcionalidades éter C-O-C en la cadena principal. A los poliéteres no pertenecen polímeros con grupos éter laterales, tales como por ejemplo los éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de viniléter. En general, tampoco pertenecen a los poliéteres los poliacetales, tal como el polioximetileno (POM).

Por un poli(éster de ácido (met)acrílico) se entiende un polímero a base de ésteres de ácido (met)acrílico, que presenta por tanto como unidad de repetición el motivo estructural $-\text{CH}_2-\text{CR}^a(\text{COOR}^b)-$, en el que R^a representa un átomo de hidrógeno (éster de ácido acrílico) o representa un grupo metilo (éster de ácido metacrílico) y R^b representa restos alquilo lineales, ramificados, cíclicos y/o también que contienen sustituyentes funcionales, por ejemplo representa restos metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxietilo.

De manera especialmente preferente, el polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I) es un poliéster. Los poliésteres presentan una estructura flexible y elástica, con la que pueden prepararse composiciones que presentan propiedades elásticas excelentes. A este respecto, los poliésteres son no sólo flexibles en su estructura base, sino que son al mismo tiempo estables. Así no se ven afectados o se descomponen los poliésteres por ejemplo por agua y bacterias, a diferencia de por ejemplo los poliésteres.

Preferentemente asciende el peso molecular promediado en número M_n del poliéster en el que se basa preferentemente el polímero a de 2.000 a 100.000 g/mol (Dalton), ascendiendo el peso molecular de manera especialmente preferente a al menos 6.000 g/mol y en particular a al menos 8.000 g/mol. Son ventajosos pesos moleculares promediados en número de al menos 2.000 g/mol para los poliésteres de la presente invención, ya que las composiciones de acuerdo con la invención a base de poliésteres con un peso molecular mínimo de este tipo presentan propiedades significativas de formación de película. Por ejemplo, el peso molecular promediado en número M_n del poliéster asciende a de 4.000 a 100.000, preferentemente de 8.000 a 50.000, de manera especialmente preferente de 10.000 a 30.000, en particular de 17.000 a 27.000 g/mol. Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, dado que las correspondientes composiciones presentan una proporción equilibrada de viscosidad (fácil procesabilidad), resistencia y elasticidad. De manera especialmente ventajosa está marcada esta combinación en un intervalo de peso molecular de 18.000 a 26.000, en particular de 20.000 a 24.000 g/mol.

Las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas pueden conseguirse cuando se usan poliésteres que tienen una estrecha distribución de masa molar y con ello baja polidispersidad. Éstos pueden prepararse por ejemplo mediante la denominada catálisis de cianuro de doble metal (catálisis DMC). Los poliésteres preparados de esta manera se caracterizan por una distribución de masa molar especialmente estrecha, por una alta masa molar promedio y por un número muy bajo de enlaces dobles en los extremos de las cadenas poliméricas. En una forma de realización especial de la presente invención, la polidispersidad máxima M_w/M_n del poliéster en el que se basa el polímero A asciende por tanto a 3, de manera especialmente preferente a 1,7 y de manera muy especialmente preferente a 1,5.

Por el peso molecular M_n se entiende el peso molecular promediado en número del polímero. Éste se determina, al igual que el peso molecular promediado en peso M_w , de acuerdo con la invención mediante cromatografía de permeación en gel (CPG, también: SEC). Este procedimiento lo conoce el experto. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares promedio M_w y M_n . Ésta se calcula como $PD = M_w/M_n$.

La proporción M_w/M_n (polidispersidad) indica la anchura de la distribución de masa molar y con ello los distintos grados de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. Para muchos polímeros y policondensados se aplica para la polidispersidad un valor de aproximadamente 2. La monodispersidad estricta estaría dada con un valor de 1. Una polidispersidad baja de por ejemplo menos de 1,5 indica una distribución de peso molecular comparativamente estrecha y con ello la configuración específica de propiedades conectadas con el peso molecular, tal como por ejemplo la viscosidad. Por tanto, en particular en el contexto de la presente invención, el poliéster en el que se basa el polímero A presenta una polidispersidad (M_w/M_n) inferior a 1,3.

El al menos un polímero de la composición curable de acuerdo con la invención presenta al menos un grupo final de fórmula general (I)



en la que A es un grupo de unión divalente que contiene al menos un heteroátomo, R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 - 12 átomos de C y X, Y, Z son sustituyentes en el átomo de Si y son independientemente entre sí grupos alquilo C_1-C_8 , grupos alcoxilo C_1-C_8 o grupos aciloxilo C_1-C_8 , siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C_1-C_8 o grupo aciloxilo C_1-C_8 , y n es 0 o 1.

A este respecto, por el grupo de unión A divalente, que contiene al menos un heteroátomo se entiende un grupo químico divalente que enlaza la estructura polimérica del polímero con alcoxisilano terminal y/o aciloxisilano terminal con el resto R del grupo final. El grupo de unión divalente A puede formarse por ejemplo en la preparación del polímero con alcoxisilano terminal y/o aciloxisilano terminal, por ejemplo como grupo amida o uretano mediante la reacción de un poliéster funcionalizado con grupos hidroxilo con un isocianatosilano. A este respecto, el grupo de unión divalente puede ser tanto distinguible como no distinguible por características de estructura que aparecen en la estructura polimérica subyacente. Esto último existe por ejemplo cuando el grupo de unión es idéntico a los puntos de enlace de las unidades de repetición de la estructura polimérica.

El índice "n" corresponde a 0 (cero) o 1, es decir el grupo de unión divalente A enlaza la estructura base polimérica con el resto R (n = 1) o la estructura polimérica está directamente unida o enlazada con el resto R (n = 0).

Preferentemente, el grupo de unión divalente A en la fórmula general (I) es un átomo de oxígeno o un grupo -NR', en el que R' es un átomo de H o un resto alquilo o arilo con 1 a 12 átomos de C, o el grupo de unión divalente A contiene un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato o sulfinato. Se prefieren especialmente como grupo de unión A grupos uretano y urea, que pueden obtenerse mediante reacción de determinados grupos funcionales de un prepolímero con un organosilano, que lleva otro grupo funcional. Los grupos uretano pueden producirse por ejemplo cuando o bien la estructura polimérica contiene grupos hidroxilo terminales y como componente adicional se usan isocianatosilanos o cuando por el contrario se hace reaccionar un polímero que presenta grupos isocianato terminales con un alcoxisilano que contiene grupos hidroxilo terminales. De manera similar pueden obtenerse grupos urea cuando se usa un grupo amino primario o secundario terminal (o bien en el silano o en el polímero) que reacciona con un grupo isocianato terminal existente en el respectivo componente de reacción. Esto significa que o bien un aminosilano se lleva a reacción con un polímero que presenta grupos isocianato terminales o un polímero sustituido de manera terminal con un grupo amino se lleva a reacción con un isocianatosilano. Los grupos uretano y urea elevan ventajosamente la resistencia de las cadenas poliméricas y de todo el polímero reticulado.

El resto R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de C. En el caso del resto de hidrocarburo puede tratarse de un resto alquileo de cadena lineal, ramificado o cíclico. El resto de hidrocarburo puede ser saturado o insaturado. R es preferentemente un resto de hidrocarburo divalente con 1 bis 6 átomos de C. Por la longitud de los restos de hidrocarburo, que forman uno de los elementos de unión o el elemento de unión entre la estructura polimérica y el resto sililo, puede verse influida la velocidad de curado de la composición. De manera especialmente preferente es R un grupo metileno, etileno o n-propileno, en particular un resto metileno o n-propileno. Los compuestos con alcoxisilano terminal con un grupo metileno como elemento de unión a la estructura polimérica (los denominados α -silanos) presentan una reactividad especialmente alta del grupo sililo terminal, lo que conduce a tiempos de fraguado acortados y con ello a un curado muy rápido de formulaciones a base de tales polímeros. Generalmente, una prolongación de la cadena de hidrocarburos de unión conduce a una disminución de la reactividad de los polímeros. En particular los γ -silanos (éstos contienen el resto de propileno no ramificado como elemento de unión) presentan una proporción equilibrada entre la reactividad necesaria (tiempos de curado aceptables) y curado retardado (tiempo abierto, posibilidad de corregir tras la realizar la adhesión). Mediante una combinación intencionada de módulos con α - y γ -alcoxisilano terminal puede verse influida por consiguiente la velocidad de curado de los sistemas de acuerdo con lo deseado.

Los sustituyentes X, Y y Z unidos directamente con el átomo de Si son independientemente entre sí restos alquilo C₁-C₈, restos alcoxilo C₁-C₈ o restos aciloxilo C₁-C₈. A este respecto debe ser al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo hidrolizable, es decir un resto alcoxilo C₁-C₈ o un resto aciloxilo C₁-C₈. Como grupos hidrolizables se seleccionan preferentemente grupos alcoxilo, en particular grupos metoxilo, etoxilo, i-propiloxilo e i-butiloxilo. Esto es ventajoso dado que durante el curado de composiciones que contienen grupos alcoxilo no se liberan sustancias que irritan la mucosa. Los alcoholes formados mediante la hidrólisis de los restos son inocuos en las cantidades liberadas y se evaporan. Por tanto son adecuadas tales composiciones en particular para el sector del bricolaje. Como grupos hidrolizables pueden usarse, sin embargo, también grupos aciloxilo, tal como por ejemplo un grupo acetoxilo -OCO-CH₃.

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

Preferentemente es X un grupo alquilo e Y y Z son en cada caso independientemente entre sí un grupo alcoxilo, o X, Y y Z son en cada caso independientemente entre sí un grupo alcoxilo. Generalmente, los polímeros que contienen grupos di- o trialcóxilisilo disponen de sitios de enlace altamente reactivos que permiten un curado rápido, altos grados de reticulación y con ello buenas resistencias finales. La ventaja especial de grupos dialcoxisililo se encuentra en que las correspondientes composiciones tras el curado son más elásticas, más blandas y más flexibles que sistemas que contienen grupos trialcóxilisilo. Éstas son por tanto adecuadas en particular para una aplicación como sellantes. Además éstas disocian aún menos alcohol durante el curado y son por tanto especialmente interesantes cuando debe reducirse la cantidad de alcohol liberado. Por el contrario, con grupos trialcóxilisilo puede conseguirse un grado de reticulación más alto, lo que es especialmente ventajoso cuando tras el curado se desea una masa más dura, más resistente. Además, los grupos trialcóxilisilo son más reactivos, reticulan por tanto más rápidamente y por consiguiente reducen la cantidad necesaria de catalizador y presentan ventajas en caso del "flujo

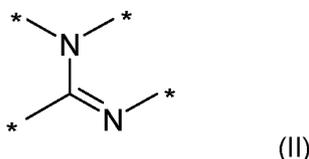
frío" (la estabilidad de forma de un correspondiente adhesivo bajo la influencia de la acción de fuerzas y eventualmente la temperatura).

De manera especialmente preferente, los restos X, Y y Z en la fórmula general (I) son en cada caso independientemente entre sí un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxilo o un grupo etoxilo, siendo al menos uno de los restos un grupo metoxilo o etoxilo. Los grupos metoxilo y etoxilo como grupos hidrolizables comparativamente pequeños con baja exigencia estérica son muy reactivos y permiten por consiguiente un curado rápido también con bajo uso de catalizador. Éstos son por tanto interesantes en particular para sistemas, en los que se desea un rápido curado, tal como por ejemplo en adhesivos que deben presentar una alta adherencia inicial. De manera especialmente preferente son X, Y y Z en cada caso independientemente entre sí un grupo metilo o un grupo metoxilo, siendo al menos uno de los restos un grupo metoxilo. Los compuestos con grupos alcoxililo presentan dependiendo de la naturaleza de los restos alquilo en el átomo de oxígeno distintas reactividades en reacciones químicas. A este respecto, dentro de los grupos alcoxilo muestra el grupo metoxilo la mayor reactividad. Por tanto puede recurrirse a grupos sililo de este tipo cuando se desea un curado especialmente rápido. Los restos alifáticos superiores como etoxilo provocan en comparación con grupos metoxilo ya una reactividad más baja del grupo alcoxililo terminal y pueden usarse ventajosamente para la configuración de velocidades de reticulación escalonadas. Las combinaciones de los dos grupos abren también interesantes posibilidades de configuración. Si se selecciona por ejemplo para X metoxilo y para Y etoxilo dentro del mismo grupo alcoxililo, puede ajustarse la reactividad deseada de los grupos sililo terminales de manera especialmente precisa, en caso de que los grupos sililo que llevan exclusivamente grupos metoxilo se consideren como demasiado reactivos y los grupos sililo que llevan grupos etoxilo se consideren como demasiado lentos para el fin de uso.

Además de los grupos metoxilo y etoxilo pueden usarse lógicamente también restos más grandes como grupos hidrolizables, que presentan naturalmente una reactividad más baja. Esto es especialmente interesante cuando debe conseguirse también a través de la configuración de los grupos alcoxilo un curado retardado.

La proporción de la cantidad total de polímeros con al menos un grupo terminal de fórmula general (I) en la composición de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 5 % al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 50 % en peso, por ejemplo del 12 % al 35 % en peso, en particular del 15 % al 25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición curable.

La composición de acuerdo con la invención contiene B) al menos un compuesto cíclico que contiene al menos un motivo estructural de fórmula (II)



como parte constituyente de la estructura de anillo. Las posiciones caracterizadas con * en la fórmula (II) corresponden a otros átomos de anillo u otros átomos discrecionales. Por un compuesto "cíclico" se entiende un compuesto en el que al menos algunos átomos están dispuestos para dar una o varias estructuras de anillo. La característica "como parte constituyente de la estructura de anillo" ha de entenderse de modo que la secuencia N-C=N de la fórmula (II) en el contexto de la presente invención sea obligatoriamente parte constituyente de una estructura de anillo de este tipo, en caso de la cual puede tratarse de un monociclo o de una estructura bicíclica o policíclica. Los dos átomos de N así como el átomo de C de esta secuencia son por tanto átomos de anillo. Los compuestos cíclicos que contienen una estructura de acuerdo con la fórmula (II) han dado como resultado catalizadores de reticulación o catalizadores de curado especialmente adecuados.

Ejemplos de compuestos heterocíclicos de este tipo, que pueden usarse de acuerdo con la invención son 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1-etil-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1,2-dietil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1-n-propil-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1-isopropil-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1-etil-2-n-propil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina y 1-etil-2-isopropil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina; compuestos de guanidina cíclicos tales como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-etil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-n-propil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-isopropil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-n-butil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-isobutil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-terc-butil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-ciclohexil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-n-octil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-2-etilhexil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y 7-decil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno; así como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención contiene como al menos un compuesto que contiene al menos un motivo estructural de fórmula (II) como parte constituyente de la estructura de anillo 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y/o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y de manera especialmente preferente 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

La cantidad total de compuestos cíclicos, que contienen al menos un motivo estructural de fórmula (II) como parte constituyente de la estructura de anillo, asciende en la composición curable de acuerdo con la invención preferentemente a del 0,01 % al 1 % en peso, muy preferentemente del 0,02 % al 0,5 % en peso, por ejemplo del 0,03 % al 0,3 % en peso, en particular del 0,04 % al 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

Otra parte constituyente de la composición curable de acuerdo con la invención es C) al menos un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C. Por el "resto alquilo del grupo éster" se entiende el resto R" en un grupo éster de fórmula general -C(O)OR". De manera correspondiente al objeto de la presente invención, en el caso de R" se trata en cada grupo éster independientemente entre sí de un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C.

En el caso de los restos alquilo de los grupos éster se trata preferentemente en cada caso independientemente entre sí de grupos alquilo con 4 a 15 átomos de C, muy preferentemente de restos alquilo con 6 a 12 átomos de C, tal como por ejemplo grupos n-hexilo, i-hexilo, n-heptilo, i-heptilo, n-octilo, i-octilo, n-nonilo, i-nonilo, n-decilo, i-decilo, n-undecilo e i-undecilo. De manera especialmente preferente, los restos alquilo de los grupos éster son independientemente entre sí respectivamente grupos alquilo con 8 a 10 átomos de C, en particular con 9 átomos de C, por ejemplo grupos n-nonilo y grupos i-nonilo.

Preferentemente, el éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico presenta en los grupos éster idénticos restos alquilo.

Con respecto a la posición de los grupos éster en el anillo de ciclohexano son posibles tanto ésteres dialquílicos del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico como ésteres dialquílicos del ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico y ésteres dialquílicos del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, prefiriéndose ésteres dialquílicos del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, en los que los grupos éster están localizados por consiguiente en átomos de C del anillo adyacentes.

La composición curable de acuerdo con la invención contiene como al menos un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C, preferentemente éster diisononílico del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, también designado como éster del ácido diisononilciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH). Este compuesto ha resultado especialmente adecuado para conferir a las composiciones curables de la presente invención una buena procesabilidad y aplicabilidad así como propiedades elásticas excelentes y contribuye además ventajosamente a la configuración de la proporción equilibrada de dureza y elasticidad de la composición tras el curado. La proporción de la cantidad total de ésteres dialquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico, en los que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C, en la composición curable de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1 % al 45 % en peso, muy preferentemente del 10 % al 40 % en peso, por ejemplo del 15 % al 38 % en peso, en particular del 20 % al 30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición.

Se ha mostrado que con el uso de los ésteres dialquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico en unión con las sustancias cíclicas, que contienen al menos un motivo estructural de fórmula (II), no se observa el exudado o la migración de estos catalizadores N-heterocíclicos y se evitan los inconvenientes asociados con estos fenómenos. Esto es una ventaja importante de la presente invención, dado que se posibilita por consiguiente preparar y usar composiciones en gran parte inocuas toxicológica y ecológicamente, prescindiendo de ftalatos y catalizadores de organoestaño, sin embargo con mantenimiento de las propiedades técnicas ventajosas. En esta forma de realización especial de la presente invención, la composición curable está por tanto libre de ésteres de ácido ftálico y de compuestos de organoestaño.

La característica "libre de ésteres de ácido ftálico y compuestos de organoestaño" ha de entenderse en el sentido de la presente invención de modo que respectivamente sea admisible aún una proporción en peso residual de < 50 ppm, preferentemente de < 40 ppm, en particular de < 10 ppm, respectivamente con respecto al peso total de la composición curable.

Sin embargo puede ser necesario añadir a la composición, para el ajuste de las propiedades elásticas y para la mejora de la procesabilidad, uno o varios plastificantes conocidos adicionales. Por un plastificante se entiende una sustancia que reduce la viscosidad de la composición y con ello facilita la procesabilidad y además mejora la flexibilidad y la capacidad de extensión de las composiciones.

El plastificante se selecciona preferentemente de un éster de ácido graso, un éster de ácido dicarboxílico (excluyendo éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico), un éster de ácidos grasos que llevan grupos OH o epoxidados, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un plastificante de poliéter, un poliestireno, un plastificante de hidrocarburo y una parafina clorada, así como mezclas de dos o más de los mismos. Mediante la selección dirigida de uno de estos plastificantes o de una combinación específica pueden realizarse

otras propiedades ventajosas de la composición de acuerdo con la invención, por ejemplo la capacidad de gelificar de los polímeros, la elasticidad en frío o la estabilidad en frío o también propiedades antiestáticas.

De los plastificantes de poliéter se usan preferentemente polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo polietilen- o polipropilenglicoldi-alkuil(C₁₋₄)éter, en particular los dimetil- o dietiléteres de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos. Igualmente como plastificantes son adecuados por ejemplo ésteres del ácido abiético, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido cítrico así como ésteres a base de nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), así como mezclas de dos o más de los mismos. Son adecuados por ejemplo también los ésteres asimétricos de éster monoocílico de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Además son adecuados como plastificantes los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o mezclas de dos o varios éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo dioctiléter (que puede obtenerse como Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Igualmente en el contexto de la presente invención son adecuados como plastificantes los diuretanos, que pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de dioles de grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, seleccionándose la estequiometría de modo que reaccionen esencialmente todos los grupos OH libres. El isocianato eventualmente en exceso puede eliminarse de la mezcla de reacción a continuación por ejemplo mediante destilación. Otro procedimiento para la preparación de diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, reaccionando a ser posible todos los grupos NCO.

Básicamente pueden usarse también ésteres de ácido ftálico como plastificantes, sin embargo éstos no se prefieren debido a su potencial toxicológico.

Una viscosidad de la composición de acuerdo con la invención demasiado alta para determinadas aplicaciones puede reducirse también usando un diluyente reactivo de manera sencilla y conveniente, sin que se produzcan fenómenos de disgregación (por ejemplo migración del plastificante) en la masa curada. Preferentemente, el diluyente reactivo presenta al menos un grupo funcional que reacciona tras la aplicación por ejemplo con la humedad o el oxígeno del aire. Ejemplos de grupos de este tipo son grupos sililo, grupos isocianato, grupos vinílicamente insaturados y sistemas poliinsaturados. Como diluyente reactivo pueden usarse todos los compuestos que sean miscibles con la composición de acuerdo con la invención con reducción de la viscosidad y dispongan de al menos un grupo reactivo con el aglutinante, solos o como combinación de varios compuestos. La viscosidad del diluyente reactivo asciende preferentemente a menos de 20.000 mPas, de manera especialmente preferente a aproximadamente 0,1-6.000 mPas, de manera muy especialmente preferente a 1-1000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, husillo 7, 10 rpm).

Como diluyente reactivo pueden usarse por ejemplo las siguientes sustancias: polialquilenglicoles que han reaccionado con isocianatosilanos (por ejemplo Synalox 100-50B, DOW), alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, como metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano así como viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoctiltrimetoxisilano (IO trimetoxi), isoctiltrietoxisilano (IO trietoxi, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos. Además pueden usarse igualmente los siguientes polímeros de Kaneka Corp. Como diluyente reactivo: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350. Además como diluyente reactivo son adecuados polímeros que pueden prepararse a partir de una estructura base orgánica mediante injerto con un vinilsilano o mediante reacción de polioli, poliisocianato y alcoxisilano.

Por un polioli se entiende un compuesto que contiene en la molécula uno o varios grupos OH. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios. A los alcoholes alifáticos adecuados pertenecen por ejemplo etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener adicionalmente otros grupos funcionales tales como por ejemplo ésteres, carbonatos, amidas. Para la preparación de un diluyente reactivo mediante reacción de polioli con poliisocianato y alcoxisilano se hace reaccionar el correspondiente componente polioli respectivamente con un isocianato al menos difuncional. Como isocianato al menos difuncional se tiene en cuenta básicamente cualquier isocianato con al menos dos grupos isocianato, por regla general se prefieren sin embargo en el contexto de la presente invención compuestos con dos a cuatro grupos isocianato, en particular con dos grupos isocianato. Entre los grupos alcoxisililo se prefieren los grupos di- y trialcóxisililo.

Como poliisocianatos para la preparación de un diluyente reactivo son adecuados por ejemplo etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,4-tetrametoxibutanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilendiisocianato, bencidindiisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) o sus derivados de

5 cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, por ejemplo MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), difenilmetano-diisocianatos sustituidos con alquilo, por ejemplo mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetanodiisocianato así como sus derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, ftalato de bis-isocianatoetil, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometileter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianato que contiene azufre, tal como pueden obtenerse mediante reacción de 2 mol de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos y triisocianatos de los ácidos grasos diméricos y triméricos, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

10 Igualmente pueden usarse como poliisocianatos isocianatos trivalentes o de valencia superior, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante oligomerización de diisocianatos, en particular mediante oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de valencia superior son los tri-isocianuratos de HDI o IPDI o sus mezclas o sus triisocianuratos mixtos así como polifenilmetilpoliisocianato, tal como puede obtenerse mediante fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

15 Para la reducción de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención pueden usarse además o en lugar de un diluyente reactivo también disolventes. Como disolventes son adecuados hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, esteralcoholes, cetoalcoholes, cetoésteres, cetoésteres y eterésteres. Sin embargo preferentemente se usan alcoholes, dado que en este caso aumenta la estabilidad de almacenamiento. Se prefieren especialmente alcoholes C₁-C₁₀, especialmente metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol.

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

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



45 como agente adherente, en la que

R¹ y R² son independientemente entre sí hidrógeno o restos alquilo C₁-C₈,
R³ es un resto de hidrocarburo divalente, que contiene eventualmente un heteroátomo, con 1 - 12 átomos de C y X, Y, Z son en cada caso independientemente entre sí restos alquilo C₁-C₈, restos alcoxilo C₁-C₈ o restos aciloxilo C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C₁-C₈ o grupo aciloxilo C₁-C₈. Los compuestos de este tipo presentan naturalmente una alta afinidad a los componentes poliméricos de unión de la composición curable de acuerdo con la invención, sin embargo también a una gran diversidad de superficies polares así como no polares y por tanto contribuyen a la formación de una adherencia especialmente estable entre la composición de adhesivo y los sustratos que van a pegarse en cada caso.

55 En el caso del grupo de unión R³ puede tratarse por ejemplo de un resto alquileo de cadena lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. Eventualmente está contenido en el mismo como heteroátomo nitrógeno (N) u oxígeno (O). Cuando X, Y y/o Z son un grupo aciloxilo, esto puede ser por ejemplo el grupo acetoxilo -OCO-CH₃.

60 Un agente adherente o varios agentes adherentes está contenido o están contenidos preferentemente en del 0,1 % al 5 % en peso, muy preferentemente en del 0,2 % al 2 % en peso, en particular en del 0,3 % al 1 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición, en la composición curable de acuerdo con la invención.

65 Como cargas para la composición de acuerdo con la invención son adecuadas por ejemplo creta, harina de cal, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, tierras

arcillosas, arcilla, sebo, óxidos de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, flint, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos. Además pueden usarse también cargas orgánicas, en particular hollín, grafito, fibras de madera, harina de madera, aserraduras, celulosa, algodón, pulpa, recortes de madera, paja cortada, granzas, cáscaras de nuez molidas y otros cortes de fibras. Además pueden añadirse también fibras cortas tales como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar o también fibras de polietileno. Es igualmente adecuado como carga el polvo de aluminio. Además son adecuadas como cargas esferas huecas con una envuelta mineral o una envuelta de plástico. Éstas pueden ser por ejemplo esferas huecas de vidrio que pueden obtenerse comercialmente con las denominaciones comerciales Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con las denominaciones Expancel® o Dualite®. Éstas están compuestas de sustancias inorgánicas u orgánicas, en cada caso con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 µm o menos. Para algunas aplicaciones se prefieren cargas que confieren tixotropía a las preparaciones. Tales cargas se describen también como coadyuvantes reológicos, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos que pueden hincharse tales como PVC. Para que se puedan extraer a presión bien de un dispositivo dosificador adecuado (por ejemplo tubo), tienen tales preparaciones una viscosidad de 3.000 a 15.000, preferentemente de 4.000 a 8.000 mPas o también de 5.000 a 6.000 mPas. Las cargas se usan preferentemente en una cantidad del 1 % al 80 % en peso, muy preferentemente del 10 % al 70 % en peso, por ejemplo del 25 % al 60 % en peso, en particular del 35 % al 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición de acuerdo con la invención. Puede usarse una carga individual o una combinación de varias cargas.

Por ejemplo se usa como carga un ácido silícico altamente disperso con una superficie BET de 10 a 500 m²/g. Con su uso, un ácido silícico de este tipo no provoca ningún aumento esencial de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, sin embargo contribuye a un refuerzo de la preparación curada. A través de este refuerzo se mejoran por ejemplo las resistencias iniciales, resistencias a la tracción y al cizallamiento y la adhesión de los adhesivos, sellantes o materias de revestimiento, en los que se usa la composición de acuerdo con la invención. Preferentemente se usan ácidos silícicos no revestidos con una superficie BET inferior a 100, muy preferentemente inferior a 65 m²/g, y/o ácidos silícicos revestidos con una superficie BET de 100 a 400, muy preferentemente de 100 a 300, en particular de 150 a 300 y de manera muy especialmente preferente de 200 a 300 m²/g.

Como zeolitas se usan preferentemente aluminosilicatos alcalinos, por ejemplo aluminosilicato de sodio-potasio de la fórmula molecular general $aK_2O \cdot bNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ con $0 < a$, $b < 1$ y $a + b = 1$. Preferentemente, la abertura de poro de la zeolita usada o de las zeolitas usadas precisamente es suficientemente grande para absorber moléculas de agua. De manera correspondiente a esto, una abertura de poro eficaz de las zeolitas es preferentemente inferior a 0,4 nm. De manera especialmente preferente, la abertura de poro eficaz asciende a de 0,3 nm ± 0,02 nm. La zeolita o las zeolitas se usa o se usan preferentemente en forma de un polvo.

Preferentemente se usa creta como carga. Como creta pueden usarse a este respecto modificaciones cúbicas, no cúbicas, amorfas y otras modificaciones de carbonato de calcio. Preferentemente, las cretas usadas están tratadas en superficie o revestidas. Como agente de revestimiento se usan preferentemente ácidos grasos, jabones de ácidos grasos, por ejemplo ácido láurico, ácido palmítico o ácido esteárico, sales de sodio o de potasio de tales ácidos o sus ésteres alquílicos. Además se tienen en cuenta sin embargo también otras sustancias tensioactivas tales como ésteres de sulfato de alcoholes de cadena larga o ácidos alquilbencenosulfónicos o sus sales de sodio o de potasio o también reactivos de acoplamiento a base de silanos o titanatos. Con el tratamiento de superficie de las cretas está unida con frecuencia una mejora de la procesabilidad así como del poder adhesivo y también de la resistencia a la intemperie de las composiciones. El agente de revestimiento se usa habitualmente en una proporción del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de la creta bruta.

Dependiendo del perfil de propiedades pretendido pueden usarse cretas precipitadas o molidas o mezclas de las mismas. Las cretas molidas pueden prepararse por ejemplo a partir de cal natural, piedra caliza o mármol mediante molienda mecánica, pudiéndose aplicar procedimientos secos o húmedos. Dependiendo del procedimiento de molienda se obtienen fracciones con distinto tamaño de partícula promedio. Los valores de superficie específica (BET) ventajosos se encuentran entre 1,5 m²/g y 50 m²/g.

Además, la composición de acuerdo con la invención puede contener antioxidantes. Preferentemente, la proporción de los antioxidantes en la composición de acuerdo con la invención asciende a hasta el 7 % en peso, en particular a hasta el 5 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición. La composición de acuerdo con la invención puede contener además estabilizadores UV. Preferentemente, la proporción de los estabilizadores UV en la composición de acuerdo con la invención asciende a hasta el 2 % en peso, en particular a hasta el 1 % en peso. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los denominados estabilizadores de luz de amina impedida, *hindered amine light stabilisators* (HALS). Es preferente en el contexto de la presente invención cuando se usa un estabilizador UV que lleva un grupo sillo y durante la reticulación o el curado se incorpora en el producto final. Para ello son especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Además pueden añadirse también benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y / o azufre.

Con frecuencia es conveniente estabilizar la composición de acuerdo con la invención adicionalmente frente a la humedad penetrante para aumentar aún más la resistencia de almacenamiento (*shelf-life*). Una mejora de la resistencia de almacenamiento de este tipo puede conseguirse por ejemplo mediante el uso de agentes secantes. Como agente secante son adecuados todos los compuestos que reaccionan con agua con formación de un grupo inerte frente a los grupos reactivos existentes en la composición y con esto experimentan modificaciones de su peso molecular a ser posible bajas. Además, la reactividad de los agentes secantes frente a la humedad que penetra en la composición debe ser más alta que la reactividad de los grupos terminales del polímero que lleva grupos sililo de acuerdo con la invención existente en la composición. Como agente secante son adecuados por ejemplo isocianatos.

Ventajosamente se usan como agente secante también silanos, por ejemplo vinilsilanos tal como 3-vinilpropiltrióxosilano, oximosilanos tales como metil-O,O',O''-butan-2-ona-trioximosilano o O,O',O'',O'''-butan-2-onatetraoximosilano (n.º CAS 022984-54-9 y 034206-40-1) o benzoamidossilanos tales como bis(N-metilbenzoamido)metiletoxosilano (n.º CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxosilano. Sin embargo también es posible el uso de metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o tetraetiletoxosilano. Se prefieren especialmente en este caso viniltrimetoxosilano y tetraetoxosilano en cuanto a la eficacia y costes. Igualmente como agentes secantes son adecuados los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que éstos presenten un peso molecular (M_n) inferior a aproximadamente 5.000 g/mol y dispongan de grupos terminales cuya reactividad frente a la humedad penetrante sea al menos de igual magnitud, preferentemente mayor que la reactividad de los grupos reactivos del polímero que lleva grupos sililo de acuerdo con la invención. Finalmente pueden usarse como agentes secantes también ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo ortoformiato de metilo o etilo, ortoacetato de metilo o etilo. La composición de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso de agente secante, con respecto al peso total de la composición.

Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención contiene las siguientes partes constituyentes en las proporciones en peso indicadas:

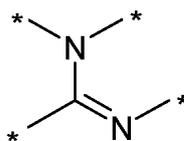
al menos un polímero de fórmula general (I)	5-75 % en peso
al menos un compuesto cíclico que contiene al menos un motivo estructural de fórmula (II) como parte constituyente de la estructura de anillo,	0,01-1 % en peso
al menos un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen en cada caso independientemente entre sí de 1 a 20 átomos de C,	1-45 % en peso
una o varias cargas	1-80 % en peso
uno o varios coadyuvantes	0-10 % en peso,

sumando las proporciones en peso el 100 % en peso y refiriéndose las proporciones en peso al peso total de la composición curable.

Como coadyuvantes puede contener la composición de acuerdo con la invención además de las partes constituyentes ya expuestas por ejemplo estabilizadores, estabilizadores UV, agentes antioxidantes, coadyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color, fungicidas, agentes ignífugos y/o eventualmente también disolventes en baja cantidad.

La preparación de la composición de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos conocidos mediante mezclado profundo de las partes constituyentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo una mezcladora rápida.

Otro objeto de la presente invención es el uso de una combinación de un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C, con un compuesto cíclico que contiene al menos un motivo estructural de fórmula general (II)



(II)

como parte constituyente de la estructura de anillo, como sistema de plastificante-catalizador de curado en composiciones curables. Es especialmente ventajoso el uso de una combinación de éster del ácido diisononilciclohexanodicarboxílico (DINCH) con 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU), como sistema de plastificante-catalizador de curado en composiciones curables, en particular en composiciones curables que contienen polímeros con silano terminal. Por un "polímero con silano terminal" se entiende a este respecto un polímero que lleva en al menos un extremo terminal un grupo sililo, que por su parte presenta al menos un sustituyente hidrolizable. Los polímeros con grupos terminales de la fórmula general (I) descrita anteriormente se encuentran lógicamente en esta definición. Se prefiere muy especialmente el uso de una combinación de éster de ácido diisononilciclohexanodicarboxílico (DINCH) con 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU), como sistema de plastificante-catalizador de curado en composiciones curables, que contienen al menos un polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)

15 $-A_n-R-SiXYZ$ (I),

en la que

A es un grupo de unión divalente que contiene al menos un heteroátomo,

R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 - 12 átomos de C y

X, Y, Z son sustituyentes en el átomo de Si e independientemente entre sí grupos alquilo C_1-C_8 , grupos alcoxilo C_1-C_8 o grupos aciloxilo C_1-C_8 , siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C_1-C_8 o grupo aciloxilo C_1-C_8 y

n es 0 o 1.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las composiciones curables de acuerdo con la invención como adhesivo, sellante y/o materia de revestimiento.

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

35 Ejemplos

Instrucciones generales para la preparación de los polímeros:

Se secaron a vacío 282 g (15 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,0) en un matraz de tres cuellos de 500 ml a 100 °C. Bajo atmósfera de nitrógeno se añadieron a 80 °C 0,1 g de catalizador (polímero 1a: dilaurato de dibutilestaño; polímero 1b: preparación de neodecanoato de bismuto (Catalyst 315 de OMG Borchers)) y a continuación se mezclaron con 7,2 g (32 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (contenido en NCO = 18,4 %). Tras agitar durante una hora a 80 °C se enfrió el polímero producido y a continuación se mezcló con 6 g de viniltrimetoxisilano y 3 g de Irganox 245.

Instrucciones generales para la preparación de las composiciones curables (cantidades y datos con respecto a la identidad de los componentes véase la siguiente tabla 1):

El respectivo polímero 1 se mezcla profundamente con el correspondiente componente 2 en una Speedmixer durante 30 s. En esta mezcla se introducen sucesivamente los respectivos componentes 3 a 9. La mezcla así producida se mezcla profundamente durante 30 s en la Speedmixer.

Procedimientos de ensayo

55 Datos mecánicos:

Las mezclas obtenidas respectivamente de acuerdo con las instrucciones mencionadas anteriormente se sometieron a prueba de acuerdo con la norma ISO 8339-A con aluminio como sustrato, determinándose el módulo y el alargamiento de rotura. Además se determinó la dureza Shore A de acuerdo con la norma ISO 868.

60

Ensayo de migración de DBU:

5 Un cordón de pegado (de aproximadamente 15 mm de ancho, de aproximadamente 5 mm de grosor, de aproximadamente 80 mm de largo) se aplica a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio y se almacena a continuación a 23 °C/50 % de humedad del aire relativa. La probeta se somete a prueba tras 7 y 28 días para determinar la presencia de fenómenos de migración en forma de una película lubricante sobre la placa de vidrio y la superficie de la probeta. Si se producen fenómenos de migración se evalúa la probeta con “nok”, de lo contrario con “ok”.

10 Ensayo de tracción y cizallamiento - medición de la carga de rotura:

15 Para poder observar temporalmente el comportamiento de curado de adhesivos y sellantes catalizados se observa el desarrollo de la carga de rotura frente al tiempo. Para ello se preparan las probetas que están constituidas por dos plaquitas de madera pegadas de manera solapante. Éstas se estiran a continuación en una máquina para ensayo de tracción hasta la rotura y se miden las fuerzas necesarias.

Preparación de las probetas para el ensayo de tracción y cizallamiento

20 Por medición se requieren tres probetas. Una plaquita de contrachapado de haya (80x40x4 mm, almacenada previamente a 23 °C, 50 % de humedad del aire relativa) se reviste en dirección longitudinal hasta la mitad (20 mm) con el adhesivo/sellante que va a someterse a prueba. Como espaciador se colocan en la película de adhesivo/sellante cuatro esferas de metal de 2 mm de grosor. Entonces se coloca una segunda plaquita de contrachapado sobre el adhesivo/sellante y se presionan conjuntamente con las manos hasta que se produce, de manera condicionada por las esferas de metal, una película de adhesivo/sellante de 2 mm de grosor entre las dos plaquitas de contrachapado. El material que sale en los lados se elimina con una espátula. Ahora se almacenan las probetas a 23 °C durante distinto tiempo. El almacenamiento se realiza en lámina de PE, cargándose cada una de las tres probetas con un peso de aproximadamente 300 g.

30 Ensayo de tracción y cizallamiento - realización de la medición

Las probetas se estiran tras 1, 2, 4, 8, 16, 24 y 48 horas en una máquina para ensayo de tracción Erichsen hasta la rotura. Se determina el valor de fuerza máximo y se forma un valor medio por unidad de tiempo a partir de las tres mediciones.

35 Tabla 1: composiciones (datos en % en peso)

N.º	Componente	ej. 1	ej. 2	ej. 3	ej. 4	ej. 5	ej. 6	ej. 7
1	polímero 1a	20	20		20	20	20	20
1	polímero 1b			20				
2	diéster de ácido diisononilciclohexano-1,2-dicarboxílico		25	25	25	25	25	25
2	ftalato de diisoundecilo	25						
3	carbonato de calcio, revestido con ácido esteárico	30	30	30	30	30	30	30
3	carbonato de calcio, no revestido	15	15	15	13,9	13,9	13,9	13,9
4	dióxido de titanio	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
5	aceite de ricino hidrogenado	4,5	4,5	4,5	5	5	5	5
6	viniltrimetoxisilano	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
7	3-aminopropiltrimetoxisilano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
8	coadyuvantes (absorbedor UV + alquilpolisiloxano)	0,5	0,5	0,5	1,1	1,1	1,1	1,1
9	DBU	0,1	0,1	0,1	0,1			
9	catalizador de Sn (Metatin Catalyst 740)					0,1		
9	catalizador de Ti (Tyzor TnBT)						0,1	
9	catalizador Zr (Vertec VEXP 0588)							0,1
Total		100	100	100	100	100	100	100
ej. = ejemplo ejemplos 1, 5, 6 y 7: no de acuerdo con la invención ejemplos 2, 3 y 4: de acuerdo con la invención								

Resultados

Tabla 2: resultados de ensayo

Parámetro	Unidad	Procedimiento	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
formación de película	min	23 °C/50 % de humedad del aire relativa	35	40	23
dureza Shore A	-	ISO 868	39	31	32
módulo 100 %	N/mm ²	ISO 8339-A (aluminio)	0,77	0,54	0,59
alargamiento de rotura	%	ISO 8339-A (aluminio)	260	535	450
migración de DBU	ok, nok	véase anteriormente	nok	ok	ok

5 Los resultados de la tabla 2 muestran claramente que las composiciones de acuerdo con la invención presentan con buenos valores de dureza propiedades elásticas claramente mejoradas (módulo, alargamiento de rotura) y además no muestran fenómenos de migración de DBU, tal como se producen en la composición no de acuerdo con la invención.

10 Ensayo de tracción y cizallamiento - resultados (véase la figura 1)

En la figura 1 están representados gráficamente los valores de la carga de rotura determinados de acuerdo con el procedimiento descrito en más detalle anteriormente dependiendo del momento de la realización de la medición, determinándose el último valor 48 h tras realizar el pegado. Las curvas de los ejemplos 6 y 7 (catalizador de titanio o zirconio) muestran que con los correspondientes catalizadores no se consigue ningún curado satisfactorio. Por el contrario, la curva obtenida para el ejemplo 4 de acuerdo con la invención muestra que con DBU se realiza una actividad catalítica que equivale a la actividad de un catalizador de estaño convencional (ejemplo 5) o supera aún a ésta.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición curable, que contiene al menos

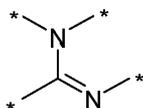
5 A) al menos un polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



en la que

10 A es un grupo de unión divalente que contiene al menos un heteroátomo,
 R es un resto de hidrocarburo divalente con 1 - 12 átomos de C y
 X, Y, Z son sustituyentes en el átomo de Si e independientemente entre sí grupos alquilo C₁-C₈, grupos alcoxilo C₁-C₈ o grupos aciloxilo C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C₁-C₈ o grupo aciloxilo C₁-C₈
 15 y
 n es 0 o 1;

B) al menos un compuesto cíclico que contiene al menos un motivo estructural de fórmula (II)



(II)

20 como parte constituyente de la estructura de anillo; correspondiendo las posiciones caracterizadas con * a otros átomos de anillo u otros átomos discretos; y

25 C) al menos un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C.

2. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el grupo de unión divalente A en la fórmula general (I)

30 es un átomo de oxígeno, un grupo -NR', en el que R' es un átomo de H o un resto alquilo o arilo con 1 a 12 átomos de C, o es un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino carbonato, sulfonato o sulfinato.

3. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada por que los restos X, Y, Z en la fórmula general (I) son en cada caso independientemente entre sí un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxilo o un grupo etoxilo, siendo al menos uno de los restos un grupo metoxilo o etoxilo.

35 4. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que R en la fórmula general (I) es un grupo metileno, etileno o n-propileno.

40 5. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico presenta en los grupos ésteres restos alquilo idénticos.

45 6. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición contiene como al menos un compuesto cíclico, que contiene al menos un motivo estructural de fórmula (II) como parte constituyente de la estructura de anillo, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) o 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU).

7. Composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición contiene las siguientes partes constituyentes en las proporciones en peso indicadas:

50	al menos un polímero de fórmula general (I)	5-75 % en peso,
	al menos un compuesto cíclico que contiene al menos	
55	un motivo de estructura de fórmula general (II) como parte constituyente de la estructura de anillo	0,01-1 % en peso,
	al menos un	
	éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico,	
	en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen en cada caso	
	independientemente entre sí de 1 a 20 átomos de C	1-45 % en peso,
60	una o varias cargas	1-80 % en peso,
	uno o varios coadyuvantes	0-10 % en peso,

sumando las proporciones en peso el 100 % en peso y refiriéndose las proporciones en peso al peso total de la composición curable.

5 8. Uso de una composición curable de acuerdo con al menos una de las siguientes reivindicaciones como adhesivo, sellante y/o materia de revestimiento.

10 9. Uso de una combinación de un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, en el que los restos alquilo de los grupos éster contienen independientemente entre sí respectivamente de 1 a 20 átomos de C, con un compuesto cíclico que contiene al menos un motivo estructural de fórmula general (II) como parte constituyente de la estructura de anillo, como sistema de plastificante-catalizador de curado en composiciones curables.

Figura 1: evaluación del ensayo de tracción y cizallamiento

