

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 905**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/13** (2006.01)

**C08K 5/375** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C08L 71/02** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2012 PCT/EP2012/051529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12104287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 12702233 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2670799**

54 Título: **Composición que puede curarse con estabilizadores combinados**

30 Prioridad:

**01.02.2011 DE 102011003425**

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

**23.12.2016**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LÜCKERT, JENS;**

**KOHL, MATTHIAS y**

**PRÖBSTER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 594 905 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 que puede curarse con estabilizadores combinados

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones que pueden curarse, tal como se usan por ejemplo en adhesivos, sellantes y materias de revestimiento. En particular se refiere la invención a composiciones que pueden curarse con humedad a base de polímeros con silano terminal y propone la adición de una combinación especial de sustancias para la mejora de la estabilidad frente a la temperatura. La invención se refiere además al uso de la combinación de sustancias para la mejora de la estabilidad frente a la temperatura de composiciones que pueden curarse así como el uso de las composiciones 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. 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.

15 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 (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.

20 Se describen polímeros con grupos sililo en los extremos terminales o en una cadena lateral por ejemplo en el documento EP 1 396 513 A1. Los grupos sililo que presentan sustituyentes hidrolizables se introducen de acuerdo con el documento mediante adición de un hidrosilano a dobles enlaces terminales del polímero de estructura principal, mediante reacción de isocianatosilanos con grupos hidroxilo del polímero, mediante reacción de silanos que contienen átomos de hidrógeno activos con polímeros funcionalizados con isocianato o mediante reacción de mercaptosilanos con dobles enlaces terminales del polímero. Los polímeros son parte constituyente de composiciones que se usan como adhesivos o sellantes.

25 También el documento EP 1 535 940 A1 describe un procedimiento para la preparación de masas reticulables, en el que en una primera etapa se preparan 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.

30 Una composición que puede curarse a base de grupos sililo, que pueden reticularse mediante formación de enlace 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.

35 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.

40 Las exigencias a la estabilidad frente a la temperatura permanente de adhesivos, sellantes y materias de revestimiento se vuelven cada vez más altas. Como ejemplo se menciona la industria solar. Por consiguiente existe una necesidad constante de composiciones estables frente a la temperatura, adecuadas para su uso como adhesivo, sellante y/o materia de revestimiento, que además presentan una serie de otras propiedades necesarias en el campo de aplicación.

45 Por tanto, el objetivo de la presente invención es poner a disposición una composición que puede curarse, que pueda usarse sin reparo en gran parte bajo puntos de vista toxicológicos, que presente buenas propiedades de elasticidad y un amplio espectro de adherencia y se caracterice en particular por una estabilidad frente a la temperatura permanente muy buena tras el curado. Además debe cumplir la composición también todos los otros requerimientos habituales de un adhesivo, sellante y/o materia de revestimiento modernos.

50 Sorprendentemente se ha mostrado que este objetivo se soluciona mediante el uso de una combinación específica de determinados compuestos fenólicos en una composición a base de polímeros con sililo terminal. Por tanto es objeto de la invención una composición que puede curarse, que contiene al menos

55

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



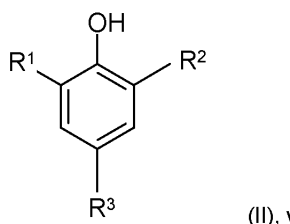
5 en la que

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

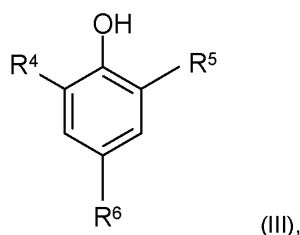
10 X, Y, Z son sustituyentes en el átomo de Si e independientemente entre sí grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o grupos aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o grupo aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y  
n es 0 o 1;

15 B) al menos un compuesto de fórmula general (II)



20 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos orgánicos que contienen al menos un heteroátomo y que comprenden al menos 10 átomos de C, estando los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> libres de grupos tioéter; y

C) al menos un compuesto de fórmula general (III)



25 en la que

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos alquilo lineales, que contienen al menos un grupo tioéter, conteniendo al menos uno de los restos R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> un resto alquilo lineal, que contiene al menos un grupo tioéter.

30 Por una "composición" se entiende en el contexto de la presente invención una mezcla de al menos dos ingredientes. El término "que puede curarse" 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.

40 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).

45 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).

50 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 -CH<sub>2</sub>-CR<sup>a</sup>(COOR<sup>b</sup>)-, en el que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno (éster de ácido acrílico) o representa un grupo metilo (éster de ácido metacrílico) y R<sup>b</sup>

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.

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

10 Preferentemente asciende el peso molecular promediado en número  $M_n$  del poliéter 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 poliéteres de la presente invención, ya que  
15 presentan propiedades significativas de formación de película. Por ejemplo, el peso molecular promediado en número  $M_n$  del poliéter 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 10.000 a 25.000 g/mol. Estos pesos moleculares son especialmente ventajosos, dado que las correspondientes composiciones presentan una proporción equilibrada de viscosidad (fácil procesabilidad), resistencia y elasticidad.

20 Las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas pueden conseguirse cuando se usan poliéteres 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 poliéteres 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 poliéter en el que se basa el polímero asciende por tanto a 3, de manera especialmente preferente a 1,7 y de manera muy especialmente preferente a 1,5.

30 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) a 23 °C usando un patrón de estireno. Este procedimiento lo conoce el experto. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares promedio  $M_w$  y  $M_n$ . Ésta se calcula como  $PD = M_w/M_n$ .

35 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 poliéter en el que se basa el polímero A presenta una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) inferior a 1,3.

45 El al menos un polímero de la composición que puede curarse de acuerdo con la invención presenta al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



50 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.

55 A este respecto, por el grupo de unión A divalente o bivalente, 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 terminal. 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 poliéter 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  
60 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).

65

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 a 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  $\alpha$ -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  $\gamma$ -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  $\alpha$ - y  $\gamma$ -alcoxisilano terminal puede verse influida por consiguiente la velocidad de curado de los sistemas de acuerdo con lo deseado.

En el contexto de la presente invención es R de manera muy especialmente preferente un grupo metileno, dado que debido a la reactividad elevada de este manera de los grupos sililo terminales no se requiere ningún catalizador de curado, que pudiera estar limitado en su actividad mediante el componente que contiene azufre C).

Los sustituyentes X, Y y Z unidos directamente con el átomo de Si son independientemente entre sí restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, restos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o restos aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. A este respecto debe ser al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo hidrolizable, es decir un resto alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o un resto aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. 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-CH<sub>3</sub>.

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 hidrolizados 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 trialcoxisililo, 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 trialcoxisililo 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 trialcoxisililo. 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 trialcoxisililo 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 trialcoxisililo son más reactivos, reticulan por tanto más

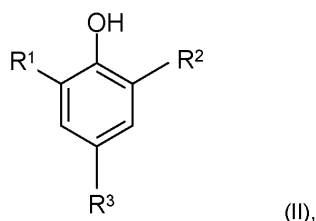
rápidamente y por consiguiente reducen la cantidad necesaria de catalizador y presentan ventajas en caso del "flujo frío" (la estabilidad dimensional de un correspondiente adhesivo bajo la influencia de la acción de fuerzas y eventualmente la temperatura).

5 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 alcoxisililo 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 alcoxisililo 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 alcoxisililo, 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 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 10 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente a del 15 % al 50 % en peso, por ejemplo a del 20 % al 45 % en peso, en particular a del 25 % al 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición que puede curarse.

La composición que puede curarse de acuerdo con la invención contiene como parte constituyente adicional al menos un compuesto de fórmula general (II)

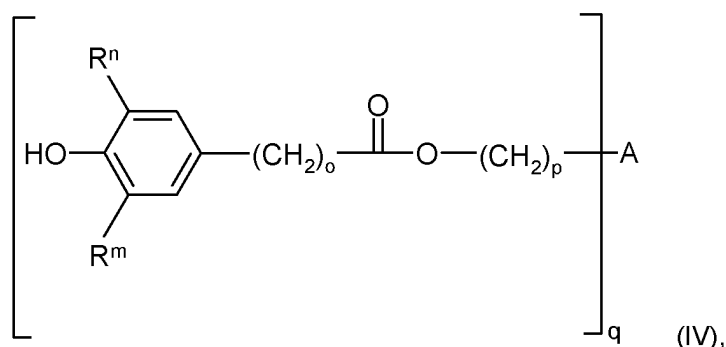


en la que

40  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos orgánicos que contienen al menos un heteroátomo y que comprenden al menos 10 átomos de C, estando los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  libres de grupos tioéter. Los restos alquilo no sustituidos son de acuerdo con la invención preferentemente restos alquilo con 1 a 6 átomos de C, de manera especialmente preferente restos metilo, etilo, i-propilo, i-butilo y terc-butilo, en particular restos metilo y terc-butilo. Preferentemente, al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es un resto orgánico que contiene al menos un heteroátomo y que comprende al menos 10 átomos de C. Como restos orgánicos que contienen al menos un heteroátomo y que comprenden al menos 10 átomos de C se prefieren restos que presentan al menos un grupo hidroxifenilo sustituido o no sustituido; por ejemplo restos con varios grupos aromáticos, que están unidos entre sí mediante puentes de alquileo, siendo al menos uno de estos grupos aromáticos un grupo hidroxifenilo sustituido o no sustituido. Un compuesto preferente que corresponde a la fórmula general (II), que contiene un resto de este tipo, es por ejemplo 3,3',3'',5,5',5''-hexa-terc-butyl- $\alpha,\alpha',\alpha''$ - (mesitilen-2,4,6,-tril)tri-p-cresol, que puede obtenerse comercialmente con la denominación "Irganox® 1330".

Igualmente de acuerdo con la invención se prefiere como compuesto de fórmula general (II) un compuesto de fórmula (IV)

55

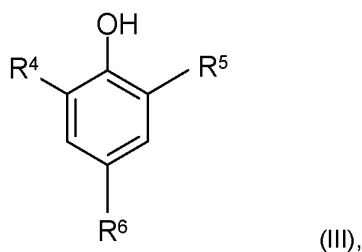


en la que

- 5  $R^n$  y  $R^m$  independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos, conteniendo al menos uno de los restos  $R^n$  y  $R^m$  al menos cuatro átomos de C; o y p independientemente entre sí son números enteros de 1 a 8; q es un número entero de 2 a 4 y A es un resto orgánico q-valente con 1 a 4 átomos de C. De manera especialmente preferente es al menos uno de los restos  $R^n$  y  $R^m$  un resto terc-butilo, o es 2 y p es 1 o 2, q es 2 o 4 y A es para q=2 un grupo  $-O-(CH_2)_2-O-$  y para q=4 un átomo de C. Los compuestos especialmente preferentes de acuerdo
- 10 con la invención de este tipo pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con las denominaciones "Irganox® 245" y "Irganox® 1010".

La composición que puede curarse de acuerdo con la invención contiene además al menos un compuesto de fórmula general (III)

15

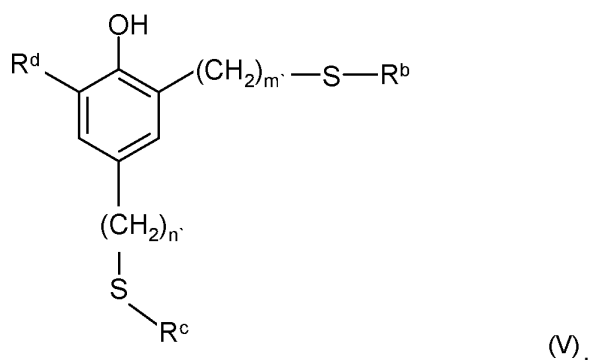


en la que

- 20  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos alquilo lineales, que contienen al menos un grupo tioéter, siendo al menos uno de los restos  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  un resto alquilo lineal, que contiene al menos un grupo tioéter. Los restos alquilo no sustituidos preferentes son restos alquilo con 1 a 6 átomos de C, entre estos se prefieren especialmente restos metilo, etilo, i-propilo, i-butilo y terc-butilo, en particular restos metilo y terc-butilo.

25 Por un grupo tioéter se entiende un elemento estructural de fórmula general  $-CR'R''-S-CR'''R''''$ , en la que  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  y  $R''''$  son átomos de H o restos de hidrocarburos discrecionales. Los restos alquilo lineales, que contienen al menos un grupo tioéter tienen preferentemente de 6 a 18, de manera especialmente preferente de 8 a 16, en particular de 9 a 14 átomos de C. Los restos muy especialmente preferentes son el resto  $-CH_2-S-C_8H_{17}$  y el resto  $-CH_2-S-C_{12}H_{25}$ .

30 Preferentemente, al menos dos de los restos  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son en cada caso restos alquilo lineales, que contienen al menos un grupo tioéter. De manera correspondiente a esto se prefieren de acuerdo con la invención entre los compuestos de fórmula general (III) compuestos de fórmula (V)



en la que  $R^d$  es un resto alquilo no sustituido con 1 a 8 átomos de C,  $R^b$  y  $R^c$  independientemente entre sí son restos alquilo lineales con 1 a 20 átomos de C y  $n'$  y  $m'$  independientemente entre sí son números enteros de 1 a 8. De manera especialmente preferente es  $R^d$  un grupo metilo, etilo o i-propilo,  $n'$  y  $m'$  son 1 y  $R^b$  y  $R^c$  tienen en cada caso de 8 a 12 átomos de C, conteniendo  $R^b$  y  $R^c$  el mismo número de átomos de C.

Se ha mostrado que con el uso de una combinación específica de al menos un compuesto de fórmula general (II) y al menos un compuesto de fórmula general (III) se produce una acción sinérgica de estas partes constituyentes, de manera que las composiciones que pueden curarse de acuerdo con la invención presentan una estabilidad frente a la temperatura permanente mejorada.

La proporción de compuestos de fórmulas generales (II) y (III) en la composición que puede curarse de acuerdo con la invención asciende preferentemente a en cada caso del 0,05 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente a en cada caso del 0,1 % al 2 % en peso y en particular a en cada caso del 0,15 % al 1 % en peso, por ejemplo a en cada caso del 0,2 % al 0,5 % en peso. La proporción en peso de los compuestos de fórmulas generales (II) y (III) usados en la composición que puede curarse de acuerdo con la invención asciende preferentemente a de 3:1 a 1:3, muy preferentemente a de 2:1 a 1:2 y de manera especialmente preferente a de 1,5:1 a 1:1,5.

La composición de acuerdo con la invención puede contener, más allá de las partes constituyentes expuestas hasta ahora, otros ingredientes que pueden contribuir al desarrollo de las propiedades deseadas. Así puede ser necesario añadir, para el ajuste de las propiedades elásticas y para la mejora de la procesabilidad de la composición, uno o varios plastificantes. 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-alquil( $C_{1-4}$ )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 monoalquílico 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  $C_{4-16}$  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 diuréticos, 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 diuréticos 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.



La cantidad total de plastificante(s) en composiciones que pueden curarse de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente del 5 % al 25 % en peso y de manera especialmente preferente del 10 % al 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición que puede curarse.

5 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  
 10 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  
 15 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 r/min).

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-metilcarbamat (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamat (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoilto-1-propiltrietoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos. Además pueden usarse igualmente los siguientes polímeros de Kaneka Corp. como diluyente reactivo:  
 25 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 polioliol, poliisocianato y alcoxisilano.

Por un polioliol se entiende un compuesto que contiene en la molécula uno o varios grupos OH. Los grupos OH  
 30 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 polioliolos pueden contener adicionalmente otros grupos funcionales tales como por ejemplo ésteres, carbonatos, amidas. Para la preparación de un diluyente reactivo mediante reacción de polioliol con poliisocianato y alcoxisilano se hace reaccionar el correspondiente componente polioliol respectivamente con un isocianato al menos difuncional. Como isocianato al  
 35 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 trialcoxisililo.

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, xililendi-isocianato (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 cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, por ejemplo MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), difenilmetanodiisocianatos 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-isocianatoetilo, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometileter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianatos 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  
 50 mencionados.

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 polifenilmetilenpoliisocianato, tal como puede obtenerse mediante fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

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, cetoéteres, cetoésteres y eterésteres. Sin embargo preferentemente se usan alcoholes, dado que en este caso

aumenta la estabilidad de almacenamiento. Se prefieren especialmente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, especialmente metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol.

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 se obtienen mediante polimerización de terpenos, principalmente  $\alpha$ - o  $\beta$ -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,  $\alpha$ -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.

En una forma de realización especial de la composición que puede curarse de acuerdo con la invención comprende la composición un silano de fórmula general (VI)



como agente adherente, en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí hidrógeno o restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sup>3</sup> 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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, restos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o restos aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o grupo aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Los compuestos de este tipo presentan naturalmente una alta afinidad a los componentes poliméricos de unión de la composición que puede curarse 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.

En el caso del grupo de unión R<sup>3</sup> puede tratarse por ejemplo de un resto alquilenos 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-CH<sub>3</sub>.

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 que puede curarse de acuerdo con la invención.

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 envoltura mineral o una envoltura 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  $\mu$ m 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 10 % al 70 % en peso, muy preferentemente del 20 % al 60 % en peso, por ejemplo del 25 % al 55 % en peso, en particular del 35 % al 50 % 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 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/g.
- Como zeolitas se usan preferentemente aluminosilicatos alcalinos, por ejemplo aluminosilicato de sodio-potasio de la fórmula molecular general  $aK_2O \cdot bNa_2O \cdot cAl_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$  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  $\pm$  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 y ésteres 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 m<sup>2</sup>/g y 50 m<sup>2</sup>/g.
- 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). Por ejemplo puede usarse un estabilizador UV que lleve un grupo sililo y durante la reticulación o el curado se incorpore en el producto final. Además pueden añadirse también benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y / o azufre. Preferentemente contiene la composición que puede curarse de acuerdo con la invención al menos un diéster de ácido bis(piperidil)dicarboxílico, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo).
- 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 benzoamidosisilanos 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<sub>n</sub>) 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.

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

al menos un polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)	10-60 % en peso
al menos un compuesto de fórmula general (II)	0,05-5 % en peso
al menos un compuesto de fórmula general (III)	0,05-5 % en peso
una o varias cargas	10-70 % en peso
uno o varios plastificantes	del 1 % al 30 % en peso
uno o varios coadyuvantes	0-15 % en peso,

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

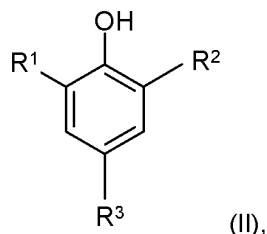
10 Por el término "coadyuvantes" se engloban partes constituyentes existentes en cantidades subordinadas, por ejemplo catalizadores de curado, agentes adherentes, captadores de agua, estabilizadores UV, agentes antioxidantes, coadyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color, fungicidas, agentes ignífugos y/o disolventes.

15 Con respecto a los representantes preferentes de las partes constituyentes individuales y sus cantidades usadas preferentemente se aplica en cada caso lo dicho anteriormente en la descripción de las respectivas partes constituyentes.

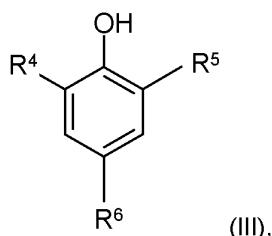
20 La preparación de la composición de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos conocidos mediante mezclado profundo de las partes constituyentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo una mezcladora rápida.

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

Otro objeto de la presente invención es el uso de una combinación de al menos un compuesto de fórmula general (II)



30 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos orgánicos que contienen al menos un heteroátomo y que comprenden al menos 10 átomos de C, estando los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> libres de grupos tioéter, con al menos un compuesto de fórmula general (III)



40 en la que R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos alquilo lineales, que contienen al menos un grupo tioéter, siendo al menos uno de los restos R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> un resto alquilo lineal, que contiene al menos un grupo tioéter, para el aumento de la estabilidad frente a la temperatura en composiciones que pueden curarse. Con respecto a los compuestos de fórmulas generales (II) y (III) usados preferentemente se aplica de manera correspondiente lo dicho anteriormente en la descripción de las composiciones de acuerdo con la invención.

45

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 de manera recíproca, considerándose igualmente preferentes y/o especiales las combinaciones de características presentadas como preferentes y/o especiales.

**Ejemplos**

Se prepararon composiciones de acuerdo con las tablas 1 y 2 mediante mezclado de los ingredientes allí indicados en una mezcladora rápida.

A partir de las composiciones se prepararon probetas S2. Éstas se sometieron dependiendo de la indicación en las tablas durante 42 o 84 días a un almacenamiento en atmósfera normal (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire) o a 100 °C en un armario de secado de aire circulante con intercambio de aire, simulando el almacenamiento a 100 °C un almacenamiento a largo plazo.

Tras el almacenamiento (tras almacenamiento a 100 °C durante 1 d reacondicionamiento en atmósfera normal) se realizaron las mediciones para la determinación del módulo al 50 % o al 100 % y la resistencia a la rotura por medio de una máquina para ensayo de tracción. Como estable frente a la temperatura permanentemente se consideran probetas en las que la desviación porcentual máxima de los valores de elasticidad tras almacenamiento en las distintas condiciones indicadas en cada caso ascienda al ± 20 %.

Tabla 1: composiciones y resultados

Composición (indicación en % en peso)	1 (eg)	2 (eg)	3 (V)	4 (V)
polímero (STP-E 10, empresa Wacker)	33,2	33,2	33,2	33,2
plastificante (Mesamoll®, empresa Lanxess)	15,3	15,3	15,3	15,3
carga (creta precipitada, revestida)	47,6	47,6	47,6	47,6
Irganox® 245	0,3	0,3		0,3
Irganox® 1520	0,3	0,3	0,3	
Tinuvin® 770	0,3		0,3	
coadyuvantes	3	3,3	3,3	3,6
total	100	100	100	100
resultados de ensayo tras 42 d (atmósfera normal)				
módulo 50 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,28	1,27	1,25	1,27
módulo 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	2,0	2,01	1,96	1,99
resistencia a la rotura (N/mm <sup>2</sup> )	3,32	3,29	2,99	3,18
resultados de ensayo tras 84 d (100 °C)				
módulo 50 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,05	1,03	0,24	0,75
módulo 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,77	1,7	0,45	1,33
resistencia a la rotura (N/mm <sup>2</sup> )	2,67	2,79	1,19	2,41
modificación en la comparación 84 d frente a 42 d (%)				
módulo 50 % (N/mm <sup>2</sup> )	-18	-19	-81	-41
módulo 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	-12	-15	-77	-33
resistencia a la rotura (N/mm <sup>2</sup> )	-20	-15	-60	-24
eg = de acuerdo con la invención V = ensayo de comparación				

25

Tabla 2: composiciones y resultados

Composición (indicación en % en peso)	3 (eg)	4 (eg)	5 (eg)	6 (V)
polímero (STP-E 10, empresa Wacker)	33,2	33,2	33,2	33,2
plastificante (Mesamoll®, empresa Lanxess)	15,3	15,3	15,0	15,3
carga (creta precipitada, revestida)	39,6	39,6	39,6	39,6
Irganox® 245	0,3		0,3	0,3
Irganox® 1010				0,3
Irganox® 1330		0,3		
Irganox® 1520	0,3	0,3	0,3	
Tinuvin® 770	0,3	0,3	0,3	0,3
coadyuvantes	11	11	11,3	11
total	100	100	100	100
resultados de ensayo tras 84 d (atmósfera normal)				
módulo 50 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,20	1,19	1,22	1,20
módulo 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,96	1,96	1,99	1,96
resistencia a la rotura (N/mm <sup>2</sup> )	3,40	3,30	3,32	3,17
resultados de ensayo tras 42 d (100 °C)				
módulo 50 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,02	0,95	1,01	0,73
módulo 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	1,73	1,62	1,71	1,31
resistencia a la rotura (N/mm <sup>2</sup> )	3,35	3,30	3,31	2,86
modificación en la comparación 42 d frente a 84 d (%)				
módulo 50 % (N/mm <sup>2</sup> )	-15	-20	-17	-39
módulo 100 % (N/mm <sup>2</sup> )	-12	-17	-14	-33
resistencia a la rotura (N/mm <sup>2</sup> )	-1	0	0	-10
eg = de acuerdo con la invención				
V = ejemplo de comparación				

5 Los resultados de ensayo muestran que la desviación del valor de partida en las composiciones de acuerdo con la invención tras almacenamiento a largo plazo asciende en general como máximo al 20 %, mientras que en caso de las composiciones de acuerdo con la invención se producen desviaciones claramente más altas. De la comparación de las composiciones 3, 4 y 5 con la composición 6 se vuelve evidente que una combinación de dos estabilizadores similares (Irganox® 245, Irganox® 1010, ejemplo 6 no de acuerdo con la invención) no produce la acción sinérgica en cuanto a la estabilidad frente a la temperatura permanente a diferencia de la combinación de acuerdo con la invención de compuestos de fórmula general (II) y compuestos de fórmula general (III) (ejemplos 3, 4 y 5 de acuerdo con la invención).

10

## REIVINDICACIONES

1. Composición que puede curarse, que contiene al menos

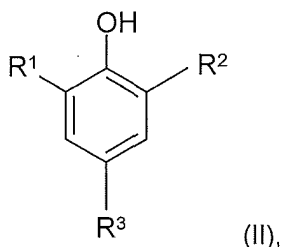
5 A) al menos un polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



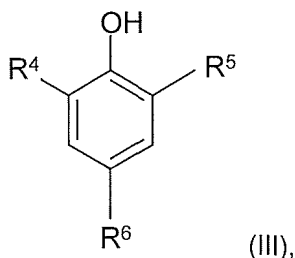
en la que

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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, grupos  
15 alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o grupos aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, siendo al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o  
grupo aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y  
n es 0 o 1;

B) al menos un compuesto de fórmula general (II)



20 en la que  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos orgánicos que contienen al  
menos un heteroátomo y que comprenden al menos 10 átomos de C, estando los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> libres de  
25 grupos tioéter; y  
C) al menos un compuesto de fórmula general (III)



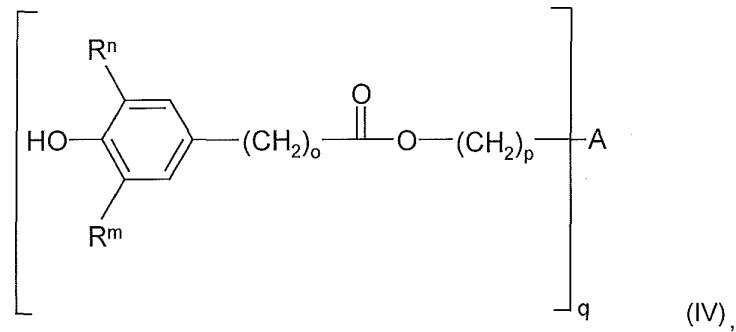
30 en la que  
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos o restos alquilo lineales, que contienen  
al menos un grupo tioéter, siendo al menos uno de los restos R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> un resto alquilo lineal, que contiene al  
menos un grupo tioéter.

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

3. Composición que puede curarse 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.

45 4. Composición que puede curarse 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.

5. Composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada  
por que el compuesto de fórmula general (II) es un compuesto de fórmula general (IV)



5 en la que  $\text{R}^n$  y  $\text{R}^m$  independientemente entre sí son restos alquilo no sustituidos, conteniendo al menos uno de los restos  $\text{R}^n$  y  $\text{R}^m$  al menos cuatro átomos de C; o y p independientemente entre sí son números enteros de 1 a 8; q es un número entero de 2 a 4 y A es un resto orgánico q-valente con 1 a 4 átomos de C.

10 6. Composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que al menos dos de los restos  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son en cada caso restos alquilo lineales, que contienen al menos un grupo tioéter.

7. Composición que puede curarse 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:

15	al menos un polímero con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)	10-60 % en peso,
	al menos un compuesto de fórmula general (II)	0,05-5 % en peso,
	al menos un compuesto de fórmula general (III)	0,05-5 % en peso
	una o varias cargas	10-70 % en peso,
	uno o varios plastificantes	del 1 al 30 % en peso,
20	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 que puede curarse.

25 8. Uso de una composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores como adhesivo, sellante y/o materia de revestimiento.