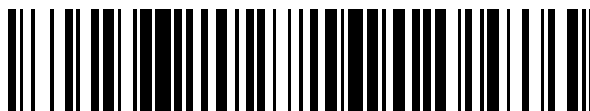


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 141**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08L 101/10 (2006.01)

C09J 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2010 PCT/EP2010/055502**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10136280**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2010 E 10717606 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2435502**

54 Título: **Composiciones endurecibles que contienen grupos sililo y su empleo**

30 Prioridad:

25.05.2009 DE 102009022631

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

26.04.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, FRANK y
KNOTT, WILFRIED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 610 141 T3

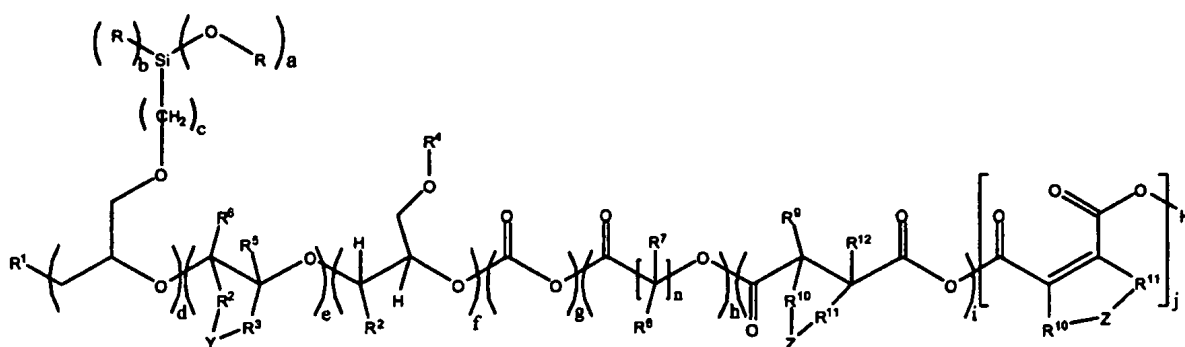
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones endurecibles que contienen grupos sililo y su empleo

La invención se refiere a composiciones endurecibles que contienen compuestos hidroxílicos que portan grupos sililo, y a su empleo.

- 5 Se entiende por compuestos hidroxílicos que portan grupos sililo, que se emplean en el sentido de esta invención, productos de reacción que se pueden obtener mediante alcoxilación de silanos epoxifuncionales en catalizadores de cianuro metálico doble, según el procedimiento descrito en el documento DE 10 2008 000360.3 aún no prepublicado. Estos productos se denominan asimismo poliéteres de sililo 1. Un grupo sililo en el ámbito de esta invención está caracterizado por restos orgánicos u oxiorgánicos diferentes o iguales.



Poliéter de sililo 1 – fórmula 1

En el ámbito de esta invención, el concepto poliéter comprende tanto poliéteres, polieteroles, alcoholes de poliéter, ésteres de poliéter, pero también carbonatos de poliéter, que se emplean, en caso dado, como sinónimo respectivamente. En este caso no es necesario que la expresión "poli" implique que se trata de una pluralidad de funcionalidades éter o funcionalidades alcohol en la molécula o en el polímero. Más bien se indica de este modo que se presentan al menos unidades recurrentes de componentes monómeros aislados, o bien composiciones que presentan un peso molecular más elevado, y además una cierta polidispersividad. En relación con esta invención, el fragmento de la palabra "poli" comprende no solo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades recurrentes de uno o varios monómeros, sino, en especial, también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución de peso molecular, y en este caso poseen un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En el caso de esta definición, se tiene en cuenta la circunstancia de que, en el campo de la técnica observado, es denominar estos compuestos polímeros incluso si no parecen cumplir una definición de polímero análogamente a las directrices OECD o REACH.

En el campo de la adhesión o el revestimiento de productos planos se efectuaron múltiples esfuerzos para llegar a sistemas que fraguan de manera controlada, que muestran un comportamiento de endurecimiento/fraguado optimizado en dependencia del campo de aplicación. Los sistemas basados en isocianato, que se utilizan bajo formación de poliuretanos para la adhesión/el pegado de superficies, se han desacreditado debido al riesgo toxicológico, y se deben reemplazar parcialmente.

A tal efecto se propusieron diversas vías. Por una parte, el grupo isocianato se hace reaccionar in situ de manera protegida y solo durante la reticulación/polimerización, utilizándose estructuras alofanato o biuret, por otra parte se emplean pegamentos y agentes de revestimiento novedosos, que están completamente exentos de isocianatos, o bien substituyen a éstos al menos parcialmente.

Los prepolímeros que disponen de grupos alcoxisililo reactivos son conocidos desde hace tiempo, y se emplean frecuentemente para la obtención de materiales de sellado y pegamentos elásticos en el sector industrial y de construcción. En presencia de humedad del aire y catalizadores apropiados, estos prepolímeros terminados con alcoxisilano, ya a temperatura ambiente, son aptos para condensar entre sí bajo eliminación de grupos alcoxi y formación de un enlace Si-O-Si. Por consiguiente, estos prepolímeros se pueden emplear, entre otros, como sistemas de un componente, que poseen la ventaja de un manejo sencillo, ya que no se debe añadir con dosificación ni mezclar un segundo componente.

También son igualmente conocidos desde hace tiempo poliuretanos con funcionalidad alcoxisilano terminal, que reticulan a través de una policondensación de silano. Se encuentra un artículo sinóptico sobre esta temática, por ejemplo, en "Adhesives Age" 4/1995, páginas 30 y siguientes (autores: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann). Tales poliuretanos de un componente terminados con alcoxisilano, que endurecen por humedad, se emplean en medida creciente como masas de revestimiento, sellado y adhesivas elásticas en construcción y en la industria del automóvil.

Tales poliuretanos con funcionalidad alcoxisilano se pueden obtener según los documentos US 3,627,722 o US 3,632,557, haciéndose reaccionar, por ejemplo, polieteroles primeramente con un exceso de poliisocianato para dar prepolímeros que contienen NCO, que se hacen reaccionar ulteriormente con un alcoxisilano aminofuncional a continuación. Los prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano producidos contienen urea y grupos uretano en concentración elevada, que conducen a una viscosidad elevada de productos.

En la técnica se obtienen alofanatos mediante la reacción de un alcohol mono- o polivalente con grandes cantidades de diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático excedente (véase los documentos GB A 994 890, U S 3 , 7 6 9, 318, EP A 0 000 194 o EP A 0 712 840). En este caso se emplean exclusivamente di- o poliisocianatos, para obtener a su vez un agente aglutinante con funcionalidad isocianato. Para suprimir una reticulación prematura es necesario emplear un exceso de poliisocianato, que se debe eliminar por medio de destilación en vacío una vez efectuada la uretanización y alofanatización. En este concepto, a través del nitrógeno de alofanato se enlaza otro grupo isocianato como grupo funcional. El hecho de que los poliisocianatos con estructuras de alofanato, en comparación con análogos sin estructuras de alofanato, presenten viscosidad relativamente reducida, se describe frecuentemente en la literatura, a modo de ejemplo en el documento EP A1 0 682 012. Es igualmente posible obtener alofanatos indirectamente, a partir de derivados de isocianato diferentes a uretanos e isocianatos. De este modo, el documento EP A 0 825 211 describe un procedimiento para la síntesis de estructuras alofanato a partir de oxadiazintronas; otra vía es la apertura de uretdionas (véase Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28, 405-419, así como el documento US-A-2003 0153713) para dar estructuras alofanato. Sin embargo, ambas vías requieren materias primas refinadas como material de partida, y conducen solo a un producto de alofanato rico en productos secundarios. También se emplean exclusivamente poliisocianatos al menos difuncionales en la síntesis de los precursores. También el empleo de monoisocianatos se dio a conocer ya en relación con la química de alofanatos. En las solicitudes US 5,663,272 y US 5,567,793 se emplea isocianato de fenilo para llegar, tras reacción con un alcohol polifuncional, a un uretano exento de grupos NCO y OH, que se modifica a continuación para dar un poliisocianato de MDI líquido mediante alofanatización con tipos de MDI especiales. En este modo de proceder, el producto contiene diisocianato monómero antes de la elaboración subsiguiente.

El documento WO 2007/025667 describe además prepolímeros de poliuretano modificados que presentan grupos alcoxisilano, que deben presentar una viscosidad claramente reducida. Sin embargo, en estos prepolímeros es desventajosa la densidad de funcionalización relativamente reducida, que se pone a disposición para la reticulación.

De modo comprensible, la reactividad de isocianatos protegidos con estructura de biuret o alofanato, comparada con los isocianatos libres, es claramente menor, pero se puede optimizar mediante adición de catalizadores apropiados debido a la aplicación. Por consiguiente, una ventaja adicional de prepolímeros funcionalizados con alcoxisilano consiste en el hecho de que no se liberen ácidos ni oximas o aminas en el endurecimiento. Además, al contrario que en pegamentos o materiales de sellado a base de isocianato, no se produce CO₂ gaseoso, mediante cuya producción se expandiría aún la masa adhesiva adicionalmente tras el pegado de componentes. Por lo demás, las mezclas de prepolímeros funcionalizados con alcoxisilano son inofensivas desde el punto de vista toxicológico, en contrapartida a sistemas basados en isocianato.

En un tipo de prepolímeros funcionalizados con alcoxisilano especialmente extendido, se trata de prepolímeros terminados con alcoxisilano. Estos pueden estar constituidos por diversos componentes.

Estos prepolímeros poseen habitualmente un esqueleto orgánico, es decir, a modo de ejemplo están constituidos por poliuretanos, poliéteres, poliésteres, poliacrilatos, ésteres polivinílicos, copolímeros de etileno-olefina, copolímeros de estireno-butadieno o poliolefinas, descritos, entre otros, en los documentos EP 0 372 561, WO 00/37533 o US 6,207,766. Además, también están ampliamente extendidos sistemas cuyo esqueleto está constituido completa o parcialmente por organosiloxanos, descritos, entre otros, en el documento WO 96/34030.

En un procedimiento de obtención para prepolímeros terminados con alcoxisilano especialmente ventajoso se parte de polioles, por ejemplo de polioles de poliéter o poliéster, que se hacen reaccionar con un exceso de un di- o poliisocianato en un primer paso de reacción. A continuación, los prepolímeros terminados con isocianato obtenidos en este caso se hacen reaccionar con alcoxisilanos aminoalquilfuncionales para dar el prepolímero terminado con alcoxisilano deseado. Alternativamente se pueden obtener también prepolímeros terminados con alcoxisilano

haciéndose reaccionar un polioli o un poliuretano OH-funcional, como se puede obtener mediante la reacción de polioles con un exceso de di- o poliisocianatos, con un alcoxisilano con funcionalidad isocianatoalquilo. Estos procedimientos de obtención se describen, a modo de ejemplo, en los documentos EP 1 421 129 o WO 2005/000931. También son concebibles otros procedimientos de obtención, por ejemplo la reacción de polioles aminofuncionales con carbamatoalquil-alcoxisilanos, descrita en el documento WO 02/034838. Por lo demás, también son conocidos prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano con un esqueleto de poli(met)acrilato. Estos se sintetizan típicamente mediante una copolimerización de (met)acriloxialquialcoxisilanos con otros monómeros (met)acrílicos y/u otros componentes monómeros insaturados, como por ejemplo estireno.

Además, también se pueden obtener prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano mediante injerto subsiguiente de alcoxisilanos insaturados, por ejemplo de vinil- o (met)acrilsilanos. Además de un empleo como pegamento y material de sellado, como agente de modificación de revestimiento o superficie, también el empleo de prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano para la obtención de espumas duras y blandas reticuladas con silano, en especial de espumas de montaje pulverizables exentas de isocianato, es conocido y se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A1-1 098 920 o EP-A1-1 363 960. Estas espumas de pulverizado se aplican típicamente desde envases presurizados, y sirven sobre todo para el sellado de juntas de ventanas, como material de carga y solidificación para bastidores de puertas, o generalmente para el relleno y sellado de cavidades en construcción. Correspondientemente, estas aplicaciones se distinguen por una densidad de espuma lo más reducida posible, es decir, un rendimiento volumétrico lo mayor posible por bote de espuma, y con ello por una productividad lo mayor posible. En este caso, las bajas densidades de espuma se consiguen mediante una adición de la mayor cantidad posible de agentes propulsores físicos (es decir, gases licuados en el envase presurizado bajo presión, que impulsan la formación de espuma en el proceso de pulverización).

El documento WO 2008/058955 enseña un procedimiento para la adhesión de superficies, en el que una mezcla espumable, que contiene prepolímeros con grupos alcoxisililo exclusivamente terminales y aislados, así como un grupo básico en la molécula, como por ejemplo un grupo NH_2 , NHR^3 , o $\text{N}(\text{R}^3)_2$, así como agentes propulsores, se espuma para dar un material celular sobre la superficie a pegar o entre las superficies a pegar, o bien la espuma obtenible a partir de la mezcla se aplica sobre una de las superficies a pegar o entre las superficies a pegar tras el espumado, y a continuación se aplasta la espuma entre las superficies a pegar.

La enseñanza del documento WO 2008/058955 prevé además añadir, ya en las unidades tri-alcoxisililo representadas en la estructura de copolímero para la intensificación del efecto producido por las mismas, silanos libres como componentes adicionales, que pueden adoptar varias funciones. Se discute su papel como capturador de agua (mejora de la estabilidad al almacenaje), como reticulante y/o diluyente reactivo (aumento de la densidad de retículo, y con ello mejora de las propiedades mecánicas, por ejemplo de la resistencia al desgarrado de la masa endurecida), y no en último término preferentemente en forma de alcoxisilanos, su papel como agentes adhesivos.

A los alcoxisilanos de bajo peso molecular del documento WO 2008/058955, es decir, alcoxisilanos que poseen un grupo básico, como un grupo NH_2 , NHR^3 , o $\text{N}(\text{R}^3)_2$, se asigna incluso la mera función como catalizadores de endurecimiento, o al menos co-catalizadores de endurecimiento. En el modo de proceder descrito es desfavorable la baja densidad de funcionalización del prepolímero terminado con grupos sililo solo en posición α,ω . Considerando la estructura de peso molecular elevado del polímero de poliuretano deseado, la modificación de sililo parece moderada, por no decir insuficiente, para añadir eficazmente al efecto deseado una adherencia de substrato buena y duradera. Por lo tanto, la enseñanza del documento WO 2008/058955 se refiere a la opción de añadir silanos libres a la matriz de PU, para ocasionar los efectos deseados (adherencia, secado, reticulación, entre otros). Con ello no se asegura en ningún caso la incorporación selectiva de grupos centrales silano en los puntos del polímero que requieren su acción positiva. En especial en el sentido de la reproducibilidad que asegura la calidad, el procedimiento presentado puede identificar deficiencias. La enseñanza del documento WO 2007/085605 intenta solucionar la deficiencia presentada, que resulta de esta formulabilidad insegura de los componentes del sistema, concluyendo que se requiere la combinación ternaria de sustancias constituida por polímeros terminados con alcoxisilano, aminoalquialcoxisilano libre, y un alcoxisilano que presenta grupos acrilato, o bien metacrilatos libres, para asegurar una mejora de la adherencia en diversos substratos tras copolimerización de los componentes. Los ejemplos técnicos de aplicación aquí realizados subrayan que la copolimerización de polímeros terminados con alcoxisililo, constituidos por las combinaciones de sustancias binarias, con aminosilanos, o bien polímeros terminados con alcoxisilano con metacrililano, empeoran el perfil de adherencia. Ya que el aminosilano, ni tampoco el metacrililano, se presentan en la matriz de prepolímero enlazados a polímero, en la copolimerización posterior es suficiente su localización en el polímero según leyes más o menos estadísticas. No obstante, para garantizar una cierta distribución uniforme espacial ya en el prepolímero, se requiere de la obtención de mezclas de polímeros reactivas, preferente según la enseñanza del documento WO 2007/085605, preparándose en primer lugar una mezcla de polímero terminado con alcoxisililo y una carga, y mezclándose entonces el metacrililano, seguidamente el aminosilano, y llevándose a copolimerización en último lugar.

La enseñanza del documento de solicitud presentado bajo el documento DE 10 2008 043218, pero aún no examinado, busca dirigir esta demanda de un procedimiento sencillo técnicamente, seguro, y en especial reproducible, indicando que las limitaciones técnicas y los inconvenientes presentados previamente se pueden superar empleándose como componente copolímero nuevos alcoholes de poliéter que portan grupos alcoxisililo, que son accesibles mediante alcoxilación de alcoxisilanos con funcionalidad epóxido en catalizadores de cianuro metálico doble (DMC), y se describen en el documento DE 10 2008 000360.3, aún no examinado, que se introduce en su totalidad como parte y objeto de esta manifestación.

Las nuevas estructuras de poliéter aquí reivindicadas, en este caso llamadas poliéteres de sililo 1 de manera abreviada, que pueden presentar tanto funciones alcoxisilano dentro de la secuencia de unidades oxialquilenos de la cadena de poliéter, como también nuevas funciones alcoxisilano en sus términos, permiten ajustar la densidad de grupo de anclaje en el prepolímero deseado a voluntad, es decir, adaptándose a la respectiva cuestión técnica de aplicación.

Estas estructuras de poliéter poseen una distribución de peso molecular de $M_w/M_n \geq 1,5$, y se diferencian de otros sistemas basados en catálisis por DMC, de polidispersividad limitada.

Los poliéteres de sililo 1 reactivos, reivindicados en el documento DE 10 2008 000360.3, representan polímeros endurecibles debido a sus grupos alcoxisililo sensibles a hidrólisis y propensos a la reticulación. Su reticulación para dar productos finales duroplásticos se efectúa de manera sencilla en presencia de agua, y opcionalmente bajo adición de ácido o base como acelerador, pudiéndose controlar el período de aplicación mediante aumento de la temperatura durante el proceso de endurecimiento. Por consiguiente, la estructura de polímero de estos poliéteres reticulables se puede variar de múltiples maneras según tipo de iniciador, así como según tipo, cantidad y secuencia de monómeros de epóxido empleables, para adaptar por esta vía propiedades de producto importantes en la aplicación técnica, dependiendo del respectivo fin de empleo. A modo de ejemplo mediante una variación de la fracción de unidades alcoxisilano en la cadena de polímero se puede influir en amplios límites sobre la densidad de reticulación, y con ello sobre el perfil de propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los polímeros endurecidos. Sorprendentemente, en este caso incluso los poliéteres de sililo 1 dotados de una densidad de funcionalización de alcoxisililo considerable son líquidos de baja viscosidad, convenientemente manejables, de modo que también en el caso de los pegamentos deseados altamente reticulados, convenientemente adhesivos, no se registra ningún tipo de limitación respecto a la dosificación de estos componentes. Esta observación diferencia la enseñanza según la invención del modo de proceder presentado en el documento WO 2008/058955, que prescinde de la introducción de monómeros de silano libres como componentes de formulación en las recetas finales, para garantizar que se consiga la densidad de reticulación necesaria en el caso de viscosidad de elaboración simultáneamente reducida. Los poliéteres de sililo 1 que presentan grupos alcoxisililo, difíciles de limitar respecto a su pluralidad estructural, ofrecen ya una libertad de configuración, que dirige casi cualquier necesidad técnica de aplicación, al especialista experto en química de polímeros mediante la incorporación, por ejemplo, de ésteres, carbonatos y elementos estructurales aromáticos.

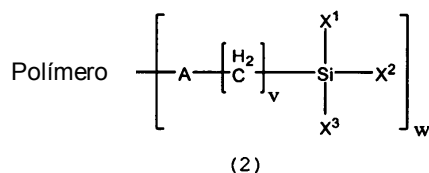
La tarea de la presente invención es la puesta a disposición de nuevas composiciones endurecibles con perfil ajustable de endurecimiento, como también de propiedades, que contienen monómeros que comprenden grupos sililo.

Sorprendentemente se descubrió que los compuestos hidroxílicos que portan grupos alcoxisililo, obtenibles según el documento DE 10 2008 000360.3, se pueden combinar de modo ideal y múltiple con prepolímeros convencionales con funcionalidad alcoxisililo de modo compatible con el sistema. Los poliéteres de sililo 1, preferentemente con funcionalidad alcoxisililo múltiple, son extraordinariamente apropiados como componente en las más diversas composiciones endurecibles, por ejemplo en combinación con prepolímeros con funcionalidad alcoxisililo, como por ejemplo poliéteres, poliésteres, ésteres de poliéter, poliuretanos terminados con alcoxisililo, o también en mezclas con polisiloxanos que presentan grupos alcoxisililo. Como componente de formulación, gracias a su viscosidad sorprendentemente reducida, éstos adoptan la función de diluyente reactivo, sobre todo en combinación con los poliuretanos y poliéteres terminados con sililo, típicamente de viscosidad elevada y peso molecular elevado, del estado de la técnica. En esta función, éstos pueden substituir completa o parcialmente los diluyentes reactivos monómeros habituales, como tetraalcoxisilanos o alquiltrialcoxisilanos. Según la invención, los poliéteres de sililo 1 se combinan con otros compuestos de silano diferentes a la fórmula 1.

Simultáneamente, éstos establecen la posibilidad de suprimir la deficiencia de funcionalidad de alcoxisililo de prepolímeros terminados con sililo precedentes. De este modo, el empleo de poliéteres de sililo 1 con funcionalidad alcoxisililo en sistemas con polímeros de sililo convencionales es un método eficaz, reproducible y eficiente para aumentar la densidad de reticulación, y con ésta las propiedades mecánicas y la adherencia sobre diversos sustratos. Según proporción de mezcla y selección de los componentes del sistema, se pueden ajustar selectivamente las propiedades de elaboración y finales de sistemas de polímeros de sililo endurecidos de manera sencilla. Mediante una combinación según la invención de poliéteres de sililo 1 con polisiloxanos que portan grupos

alcoxisililo, por ejemplo en los compuestos descritos en el documento WO 2007/061847, se pueden reunir propiedades típicas para siloxanos con las de polímeros orgánicos endurecibles.

Los poliéteres de sililo 1 obtenibles por la vía de la catálisis por DMC se pueden emplear en mezclas con todos los compuestos con funcionalidad sililo, que presentan al menos un grupo alcoxisililo unido a la estructura de polímero mediante enlace químico. Tales polímeros modificados con silano son compuestos de silano del tipo de la fórmula (2)



siendo

X^1 , X^2 y X^3 , independientemente entre sí, restos alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, representando

A un resto que contiene un grupo carboxi, carbamato, amida, carbonato, ureido o sulfonato, o significando un átomo de oxígeno, siendo

w un número entero de 1 a 8, y siendo

v un número entero de 1 a 20, preferentemente 1 a 15, y en especial 1 a 5.

El resto polímero es seleccionado a partir de un grupo constituido por resinas alquídicas, resinas alquídicas de modificación oleosa, poliésteres saturados o insaturados, aceites naturales, epóxidos, poliamidas, policarbonatos, polietilenos, polipropilenos, polibutilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno-propileno, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y sus sales, resinas fenólicas, homo- y copolímeros de polioximetileno, poliuretanos, polisulfonas, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosas, butiratos de vinilo, polímeros de vinilo, etilcelulosas, acetatos y/o butiratos de celulosa, rayón, goma-laca, ceras, copolímeros de etileno, cauchos orgánicos, polisiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona, poliéteres, ésteres de poliéter y/o carbonatos de poliéter.

Entre los polímeros de la fórmula (2) empleados preferentemente en mezclas con los poliéteres de sililo 1 cuentan los denominados polímeros terminados con α -silano, cuyo grupo alcoxisililo reactivo está separado de un grupo A nitrogenado unido a polímero solo mediante una unidad metileno ($v = 1$). Tales polímeros de α -silano unidos a un esqueleto polímero a través de una unidad uretano, o bien urea, contienen como substituyentes de silicio grupos metoxi o etoxi en la mayor parte de los casos. En este caso, el esqueleto polímero puede ser lineal o ramificado a voluntad, y ser de naturaleza tanto orgánica, como también de silicona. Son especialmente preferentes α -silanos unidos a los extremos de poliéteres en posición terminal. En este caso son de significado especial óxidos de polialquileno, especialmente polipropilenglicoles ($w = 2$), con funciones α -silano en cada uno de ambos extremos de cadena, como los que se distribuyen bajo el nombre Geniosil[®] STP-E10 y Geniosil[®] STP-E30 por la firma Wacker. La obtención de tales prepolímeros de α -silano se describe, por ejemplo, en los documentos PCT EP 05/003706 y EP-A1-1967550. Para empleo en mezclas con los poliéteres de sililo (1) son especialmente apropiados, por ejemplo, poliéteres terminados con dimetoxi(metil)silil-metilcarbamato y/o trimetoxisilil-metilcarbamato.

Por la literatura es bastante conocido el efecto α inducido estereoelectrónicamente, que se hace efectivo en los compuestos de polioxialquileno equipados con substituyentes aminoalquileno-alcoxisililo en posición terminal, y fomenta la disolución hidrolítica de grupos alcoxi unidos a silicio por vía intramolecular. Mediante obtención de mezclas constituidas por α -silanos reactivos, de endurecimiento rápido, y de poliéteres de sililo 1 según el documento DE 10 2008 000360.3, de endurecimiento menos rápido, es posible un ajuste flexible del período de aplicación. La fracción de α -silano en la mezcla provoca un rápido endurecimiento y acortamiento del tiempo de aplicación de pegamento, los poliéteres de sililo 1 con funcionalidad alcoxisililo según el documento DE 10 2008 000360.3, posibilitan un mejor endurecimiento completo y la consecución de valores de resistencia final mecánica más elevados, así como un mejor anclaje químico en el respectivo substrato en el caso de modificaciones de superficie. Las propiedades características y preferencias de ambos tipos de polímeros de silicona se pueden combinar idealmente de este modo (véase la figura 2).

Otros polímeros de silano de la fórmula (2) empleables en composiciones endurecibles con poliéteres de sililo 1 son aquellos en los que los grupos silano están unidos a un esqueleto polímero en posición terminal a través de una

unidad propileno ($v = 3$), y en los que A representa un grupo uretano. En este caso son preferentes óxidos de alquileo, especialmente polipropilenglicoles ($w = 2$), con funciones silano en cada uno de ambos extremos de cadena, como los que son obtenibles bajo el nombre Geniosil[®] STP-E15 y Geniosil[®] STP-E35 de la firma Wacker. La obtención de tales polímeros de silano se describe, por ejemplo, en el documento EP 1824904. Para el empleo en mezclas con los poliéteres de sililo 1 son especialmente apropiados, por ejemplo, poliéteres terminados con dimetoxi(metil)silil-propilcarbamato y/o trimetoxisilil-propilcarbamato.

Del mismo modo, compuestos de la fórmula (2) apropiados como componentes de mezcla son poliuretanos terminados con sililo, cuya obtención a partir de un poliol mediante reacción con un diisocianato, y a continuación con un alcoxisilano aminofuncional, se describe, por ejemplo, en los documentos US 7,365,145, US 3,627,722 o US 3,632,557. En este caso, el grupo enlazante A es un resto que porta grupos uretano y urea. Un representante típico de esta clase de polímeros de silano es, por ejemplo, Desmoseal[®] S XP 2636 de Bayer Material Science. Los poliuretanos endurecidos terminados con silano son muy convenientemente apropiados como agentes aglutinantes para pegamentos y materiales de sellado elásticos, así como revestimientos. No obstante, es característica y desfavorable su viscosidad elevada, que limita la elaborabilidad, como se expone igualmente en el documento US 7,365,145. Por lo tanto, a los polímeros de este tipo se añaden diluyentes según el estado de la técnica. Éstos pueden ser tanto diluyentes reactivos, que no solo reducen la viscosidad, sino que aumentan simultáneamente la densidad de reticulación, como alcoxisilanos monómeros, como también diluyentes no reactivos, que pueden tener adicionalmente propiedades plastificantes. Las mezclas endurecibles según la invención, constituidas por poliuretanos terminados con silano con poliéteres de sililo 1 de baja viscosidad, y casi siempre con funcionalidad alcoxisililo superior, obtenidos según el procedimiento dado a conocer en el documento DE 10 2008 000360.3, reúnen las propiedades de producto de ambos componentes. En lugar de emplear diluyentes convencionales, éstas posibilitan un ajuste flexible, preferentemente aumento de la funcionalidad alcoxisililo, y con ello de la resistencia mecánica, así como una adherencia a substrato mejorada con reducción simultánea de la viscosidad, que aumenta, por ejemplo, el margen de acción para la adición de cargas.

Otros poliéteres de sililo 1 empleables en el sentido de la invención en sistemas con los productos según el documento DE 10 2008 000360.3 son los poliéteres de la fórmula (2) exentos de uretano y urea terminados con sililo, conocidos desde hace tiempo, con A igual a oxígeno, en los que los grupos alcoxisililo terminales están unidos directamente al esqueleto polímero a través de una función éter. Tales polímeros de sililo se describen en el documento US 3,971,751. Éstos están constituidos preferentemente por un esqueleto básico de poliéter, teniendo v en la fórmula (2) preferentemente el valor 3, y w preferentemente el valor 2, y son obtenibles como productos MS Polymer[®] de Kaneka. Tales poliéteres de sililo endurecibles son extraordinariamente apropiados como materiales de sellado y pegamentos elásticos, pero debido a los grupos alcoxisililo, unidos solo en posición terminal a un esqueleto polímero largo, de aproximadamente 10 000 g/mol, son aptos solo para la formación de una densidad reticular reducida. Su combinación con poliéteres de sililo 1 de baja viscosidad, preferentemente con funcionalidad alcoxisililo múltiple, ofrece acceso a sistemas más altamente reticulables, que reúnen en sí las preferencias de ambas clases de productos que portan grupos sililo: la consecución de durezas más elevadas, por ejemplo en la película endurecida o en la unión por pegado endurecida, con elasticidad y adherencia simultáneamente elevadas. El empleo de tales mezclas va acompañado de un acortamiento del tiempo de aplicación de pegamento, frecuentemente deseado, ya que en el transcurso del endurecimiento se puede formar más rápido el polímero sólido debido al número más elevado de grupos sililo reticulables. Por el contrario, el empleo exclusivo de poliéteres 1 con funcionalidad sililo elevada conduce a productos que tienden a ser más frágiles (véase la figura 1).

También los polisiloxanos que portan grupos alcoxisililo, como los que se describen, por ejemplo, en el documento WO 2007/061847, son combinables con poliéteres de silano endurecibles según el documento DE 10 2008 000360.3.

Los poliéteres de sililo 1 obtenibles mediante catálisis por DMC se pueden emplear igualmente en mezclas con silanos monómeros convencionales de la fórmula (2a),



representando W grupos no hidrolizables iguales o diferentes, V = grupos hidrolizables iguales o diferentes o grupos hidroxilo, y $x = 1, 2, 3$ o 4 .

En la fórmula (2a), los grupos V hidrolizables pueden ser, a modo de ejemplo, H, grupos halógeno, alcoxi (preferentemente metoxi, etoxi, i-propoxi, n-propoxi o butoxi), ariloxi (preferentemente fenoxi), aciloxi (preferentemente acetoxi o propioniloxi), acilo (preferentemente acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino. El resto W no hidrolizable puede ser, a modo de ejemplo, un resto alquilo, alqueno, alquinilo, arilo, alquilarilo o aralquilo. La cadena de alquilo puede presentar 0 a 50, preferentemente 0 a 22 átomos de carbono, y también estar

interrumpida por heteroátomos, como oxígeno o nitrógeno o azufre, o también ser un resto de silicona. El resto aromático puede ser también heteroaromático. Los restos W y V pueden presentar, en caso dado, uno o varios substituyentes habituales, como por ejemplo halógeno o alcoxi.

5 Los restos W no hidrolizables según la fórmula (2a) con grupos funcionales se pueden seleccionar a partir del ámbito de restos glicidil- o glicidiloxialquileo, como por ejemplo β -glicidiloxietilo, γ -glicidiloxipropilo, δ -glicidiloxipropilo, ϵ -glicidiloxipentilo, ω -glicidiloxihexilo o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, los restos metacriloxialquileo y acriloxialquileo, como por ejemplo metacriloximetilo, acriloximetilo, metacriloxietilo, acriloxietilo, metacriloxipropilo, acriloxipropilo metacriloxibutilo o acriloxibutilo, y el resto 3-isocianatopropilo.

10 Tales silanos monómeros organofuncionales son, por ejemplo, N-ciclohexilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-Aminopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinildimetoximetilsilano, 3-Isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltriethoxisilano y/o hexadeciltrimetoxisilano, por separado o en mezclas entre sí. "Silylated Surfaces", editado por Donald E. Leyden y Ward T. Collins, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., 1980, ISBN 0-677-13370-7, ofrece una contribución a esta temática.

15 En general se deja a los expertos seleccionar los componentes apropiados para el perfil de propiedades deseado, para generar sistemas copolímeros adaptados de manera optimizada. Por lo tanto, mediante las composiciones según la invención se dispone de un juego constructivo de diversos perfiles de propiedades, a partir del cual se puede seleccionar una composición optimizada correspondientemente a la aplicación.

20 Además, sorprendentemente se descubrió que los tipos estructurales reivindicados bajo la solicitud DE 10 2008 000360.3, en el sentido de una mejora de propiedades, se pueden combinar también con compuestos reticulables que no portan grupos sililo, tanto en la mezcla de prepolímeros, como también en el polímero endurecido. De este modo se pueden obtener y endurecer mezclas de poliéteres de sililo 1 con compuestos insaturados, que presentan dobles enlaces, por ejemplo, en forma de grupos alilo, vinilo, acrilato o metacrilato, según dos mecanismos –
25 hidrolítico a través de los grupos alcoxisililo y radicalar o iniciado por UV a través de los dobles enlaces. Del mismo modo, se pueden obtener mezclas de poliéteres de sililo 1 con epóxidos, y endurecer conjuntamente en presencia de humedad y aminas.

30 Además de períodos de aplicación ajustables, que se desean en determinadas aplicaciones de adhesión, o bien sellado, las composiciones reivindicadas según la invención en este caso posibilitan el acceso a sistemas copolímeros con propiedades claramente mejoradas frente a los componentes aislados. De este modo, por ejemplo los polímeros caracterizados por grandes módulos de elasticidad, pero simultáneamente con durezas de recalcado reducidas, que se derivan del endurecimiento de compuestos de polioxialquileo puramente lineales, que presentan grupos α,ω -alcoxisililo, ganan claramente en resistencia a la compresión mediante el co-endurecimiento, reivindicado según la invención en este caso, con poliéteres de sililo 1 que portan grupos alcoxisililo que también
35 pueden presentar substituyentes alcoxisililo endurecibles por vía hidrolítica en el interior de la cadena de polioxialquileo.

Los poliéteres de sililo 1 se pueden emplear igualmente en composiciones endurecibles con polietersiloxanos funcionalizados con grupos alcoxisililo, como se describen en el documento DE 10 2008 044373.5 aún no prepublicado. Estos compuestos de silano empleables son preferentemente aquellos compuestos de la fórmula 1, en los que R¹ es = un resto que contiene silicio o un resto siloxano, que puede estar substituido con grupos alquilo y/o arilo. Tales copolímeros de siloxano-poliéter sililados, sintetizables igualmente por la vía de la alcoxilación de alcoxisilanos epoxifuncionales catalizada por DMC, constituyen compuestos endurecibles, y al mismo tiempo eficaces como agentes tensioactivos en la mayor parte de los casos. Su empleo en sistemas por poliéteres de sililo 1, y eventualmente otros compuestos de silano de las fórmulas (2) o (2a), permite mejorar, por ejemplo, la
45 humectación de sustratos a revestir o a pegar, y con ello las propiedades de adherencia. En el caso de selección apropiada de polietersiloxanos que portan grupos sililo se pueden utilizar otros efectos, en especial fenómenos interfaciales, como el despliegue de las composiciones a endurecer en capas delgadas, o la acción como aireadores, para eliminar burbujas de aire introducidas en la agitación de los componentes de las mezclas endurecibles. Las mezclas endurecibles según la invención son apropiadas, a modo de ejemplo, como materiales básicos para la obtención de pegamentos, para el revestimiento de superficies y la modificación de superficies, como reticulante reactivo, como agente adhesivo e imprimador, así como a modo de agentes aglutinantes o materiales de sellado para diversos sustratos, como metales, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, madera, materiales de
50 madera, fibras naturales, así como, por ejemplo, también corcho, y generalmente materiales de silicato. De este modo, la incorporación selectiva de agrupaciones alcoxisililo que se anclan a través de procesos hidrolíticos en mampostería, hormigón, mortero, etc, se muestra extremadamente ventajosa en el empleo de tales sistemas equipados en el sector de la construcción, donde se trata del sellado conector y aislante, por ejemplo, de bastidores
55

para ventanas y puertas en obras brutas. También son accesibles sistemas plastificantes novedosos en el caso de empleo de componentes seleccionados.

5 Ya que las nuevas mezclas endurecibles no liberan productos de reacción gaseosos en su endurecimiento, también existe la posibilidad de utilizar las mismas para el revestimiento de superficies en forma, por ejemplo, de un esmalte o de un componente de esmalte. De este modo, el documento WO 2008/074489 describe agentes de revestimiento con resistencia al rayado y resistencia a la intemperie elevadas a base de polioles y poliisocianatos con grupos silano hidrolizables.

10 Debido a la posible supresión de de isocianatos libres, la aplicación es ampliable a empleos con contacto con productos alimenticios. Los polímeros según la invención pueden servir como agentes aglutinantes, es decir, para la unión de materiales del mismo o de diferente tipo entre sí, en la obtención de materiales de madera, como por ejemplo tableros de virutas o placas de MDF, la adhesión de partículas de madera o corcho (también virutas de madera o fibras de madera), y de este modo también se encuentran disponibles para suelos, parquet y aplicaciones de laminado como sustituto de aminoplásticos o composiciones adhesivas de isocianato. La redistribución de grupos reactivos del poliisocianato modificado con grupos silano sobre el polioliol, bajo puesta a disposición simultánea de grupos alcoxisililo hidrolizables múltiples, conduce a nuevos pegamentos y materiales de revestimiento con perfil de propiedades ajustable de manera variable. Los polímeros según la invención pueden poseer también propiedades termoplásticas y, por lo tanto, servir también para la obtención de piezas moldeadas en las que es necesario un comportamiento de fluidez dependiente de la temperatura. Las masas de moldeo se pueden emplear en procedimientos, como por ejemplo moldeo por inyección, extrusión o termopresado. Las mezclas endurecibles según la invención se pueden emplear también sin catalizadores, de modo que se suprime un reticulado y endurecimiento adicional durante el proceso de conformación. Tras el reticulado, los polímeros que portan grupos sililo se transforman en productos duroplásticos.

25 Como sabe el especialista, el reticulado o endurecimiento de grupos alcoxisililo tiene lugar en un proceso químico de dos etapas, en el que, en un primer paso en presencia de agua, pudiendo ser suficiente también la humedad del aire, los grupos alcoxi unidos al silicio se eliminan como alcoholes correspondientes, y se forman grupos SiOH. En el caso de autocondensación, éstos últimos condensan a continuación bajo formación de puentes Si-O-Si entre sí, y forman materiales polímeros. Alternativamente, los intermedios con funcionalidad SiOH reaccionan con sustratos que presentan grupos reactivos, por ejemplo de modo especialmente conveniente con superficies de silicato que portan funciones OH, y conducen a un excelente anclaje químico sobre el respectivo sustrato. Se puede influir sobre la velocidad de endurecimiento de múltiples maneras mediante adición de catalizadores o variación de la temperatura.

35 De este modo se pueden obtener materiales polímeros, en caso dado con estructura celular, ocasionando los procedimientos conocidos el endurecimiento libre, o bien provocado por vía catalítica, de sistemas prepolímeros. Mediante la variabilidad y pluralidad de posibles mezclas de polímero de sililo según la invención se puede determinar la forma preferente a elegir correspondientemente a la aplicación.

Los poliéteres de sililo 1 contenidos en las mezclas endurecibles presentan en media más de una función alcoxisililo por grupo hidroxilo. Las mezclas endurecibles según la invención contienen, además de al menos un compuesto de la fórmula 1, otros compuestos de silano diferentes a la fórmula 1.

40 Los poliéteres de sililo 1 empleables en mezclas según la invención, en especial los polieteroles de la fórmula (1) modificados con alcoxisililo, se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción entre epóxidos modificados con grupos sililo y un alcohol iniciador de las más diversas procedencias.

45 La obtención y los tipos estructurales de epóxido empleables se describen detalladamente en el documento DE 10 2008 000360.3 no prepublicado. Por el presente documento, el contenido de la descripción y las reivindicaciones del documento DE 10 2008 000360.3 se debe considerar componente de esta manifestación en su totalidad. Los compuestos obtenidos de este modo aseguran la libertad sintética para elegir entre compuestos de polioxialquileno que presentan grupos alcoxisililo, que contienen funciones alcoxisililo tanto en posición terminal, como aisladas, acumuladas en forma de bloques, pero también distribuidas de manera estadística en la cadena de polioxialquileno.

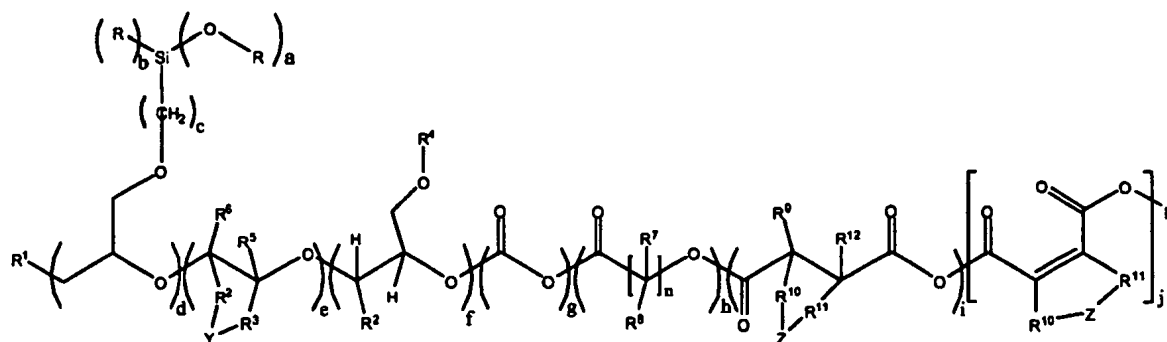
50 Los compuestos de sililo obtenidos de este modo, en especial los poliéteres de sililo 1 modificados con grupos alcoxisililo de la fórmula (1), se distinguen por que se pueden obtener de manera selectiva y reproducible respecto a su estructura y peso molecular. La secuencia de unidades de monómero se puede configurar de manera variable en amplios límites. Los monómeros de epóxido pueden estar incorporados en la cadena de polímero arbitrariamente en forma de bloques en serie o de forma estadística. Los fragmentos insertados en la cadena de polímero producida mediante la reacción bajo apertura de anillo de los componentes de reacción, son permutables libremente entre sí

en su secuencia, con la limitación de que los anhídridos cíclicos, así como dióxido de carbono, se presentan insertados, es decir, no en bloques homólogos, en la estructura de poliéter.

Si se emplean como prepolímeros aquellos de la fórmula (1), y en el átomo de silicio del poliéter de la fórmula (1) están enlazados menos de 3 grupos alcoxi, se forman retículos altamente funcionalizados, en los que las cadenas de poliéter, que son iniciadas respectivamente por R¹ y contienen los fragmentos libremente permutables en su secuencia, que se insertaron en la cadena de polímero producida mediante la reacción bajo apertura de anillo de los componentes de reacción, están enlazadas entre sí a través de puentes -CH₂-O-(CH₂)_c-Si-(CH₂)_c-O-CH₂. Por lo tanto, se producen estructuras altamente complejas, altamente funcionalizadas. También en este caso, las funcionalidades se pueden ajustar selectivamente a un campo de aplicación deseado. El grado de reticulación y la complejidad de las estructuras de polímero obtenidas aumentan con funcionalidad epoxi creciente de los monómeros de sililo. Como monómeros son muy especialmente preferentes 3-glicidiloxialquiltrialcoxisilano.

En este caso, los fragmentos que se insertaron en la cadena de polímero producida mediante la reacción bajo apertura de anillo, se pueden presentar distribuidos en forma de bloques o estadísticamente en el ámbito de las anteriores definiciones, no solo en la cadena de una unidad estructural de poliéter, sino también distribuidos estadísticamente a través de la pluralidad de unidades estructurales de poliéter formadas y unidas entre sí a través de puentes -CH₂-O-(CH₂)_c-Si-(CH₂)_c-O-CH₂. Por lo tanto, la diversidad de variaciones estructurales de los productos de procedimiento no permite una descripción según fórmula unívoca.

Como poliéteres de sililo 1 se emplean preferentemente estructuras de poliéter de la fórmula (1) – véase también la figura 1 –. Éstas están constituidas por cadenas lineales substituidas con grupos alcoxisililo, que están altamente funcionalizadas mediante la selección de los fragmentos d a j, correspondientemente a los fragmentos insertados en la cadena de polímero mediante la reacción bajo apertura de anillo de los componentes de reacción, y por lo tanto se pueden adaptar a campos de aplicación de diversos tipos.



Poliéteres de sililo 1 de la fórmula (1) (véase también la figura 1)

25
siendo

- a un número entero de 1 a 3, preferentemente 3,
- b un número entero de 0 a 2, preferentemente 0 a 1, de modo especialmente preferente 0, y siendo la suma de a y b igual a 3,
- 30 c un número entero de 0 a 22, preferentemente de 0 a 12, de modo especialmente preferente de 0 a 8, de modo muy especialmente preferente de 0 a 4, y en especial igual a 1 o 3,
- d un número entero de 1 a 1000, preferentemente 1 a 100, de modo especialmente preferente 4 a 20, y de modo muy especialmente preferente 5 a 10, y en especial mayor que 4 o 10,
- e un número entero de 0 a 10000, preferentemente 1 a 2000, de modo especialmente preferente 1 a 1000, y en especial 1 a 500,
- 35 f un número entero de 0 a 1000, preferentemente 0 a 100, de modo especialmente preferente 0 a 50, y en especial 0 a 30,

- g un número entro de 0 a 1000, preferentemente 0 a 200, de modo especialmente preferente 0 a 100, y en especial 0 a 70,
- h, i y j números enteros de 0 a 500, preferentemente 0 a 300, de modo especialmente preferente 0 a 200, y en especial 0 a 100,
- 5 n un número entero entre 2 y 8,
- y con la condición de que los fragmentos con los índices d a j sean libremente permutables entre sí, es decir, intercambiables entre sí en la secuencia dentro de la cadena de polímero,
- y representando
- 10 R uno o varios restos iguales o diferentes, seleccionados a partir de restos alquilo lineales o ramificados, saturados, mono- o poliinsaturados, con 1 a 20, en especial 1 a 6 átomos de carbono, o grupos alquilo halogenado con 1 a 20 átomos de carbono. R corresponde preferentemente a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo y sec-butilo; así como correspondiendo
- 15 R^1 a un resto saturado o insaturado, en caso dado ramificado, que está unido preferentemente a través de un átomo de oxígeno, o representa un resto poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o R^1 significa un grupo ariloxi aromático, en caso dado mono- o policiclizado, no presentando el resto R^1 preferentemente ningún átomo de silicio en el poliéter de sililo 1, así como siendo
- 20 R^2 o R^3 , así como R^5 o R^6 , iguales o también independientemente entre sí, H o un resto hidrocarburo saturado, o en caso dado mono- o poliinsaturado, también substituido adicionalmente, en caso dado mono- o polivalente, siendo válido para los restos R^5 o R^6 que son iguales a un resto hidrocarburo monovalente. El resto hidrocarburo puede estar unido mediante enlace cicloalifático a través del fragmento Y; Y puede no estar presente, o bien ser un puente metileno con 1 o 2 unidades metileno, si Y no está presente, R^2 o R^3 , independientemente entre sí, son iguales a un resto lineal o ramificado con 1 a 20, preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, de modo especialmente preferente un resto metilo, etilo, propilo o butilo, vinilo, alilo o fenilo. Preferentemente, al menos uno de ambos restos R^2 o R^3 es hidrógeno. R^2 - R^3 puede ser un grupo -CH₂CH₂CH₂CH₂-, por consiguiente Y puede ser un grupo -(CH₂CH₂-). Los restos hidrocarburo R^2 y R^3 por su parte pueden estar substituidos adicionalmente, y portar grupos funcionales, como halógenos, grupos hidroxilo o grupos glicidiloxipropilo.
- 25 R^4 corresponde a un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 24 átomos de carbono, o un resto aromático o cicloalifático, que puede portar, en caso dado, grupos alquilo por su parte;
- 30 R^7 y R^8 , independientemente entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo, que se copolimerizan bajo polimerización con apertura de anillo para dar ésteres de poliéter reticulables, que contienen grupos alcoxisilano.
- 35 R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} , independientemente entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, alcoxi, arilo o aralquilo. El resto hidrocarburo puede estar unido mediante enlace cicloalifático o aromático a través del fragmento Z, pudiendo representar Z tanto un resto alquileo divalente, como también un resto alquenileno.

40 Como demuestran las investigaciones por ²⁹Si-NMR y GPC, la presencia de grupos OH en posición terminal de cadena, debidos al procedimiento, da la posibilidad de reacciones de transesterificación en el átomo de silicio, tanto durante la obtención catalizada por DMC, como también, por ejemplo, en un paso de proceso subsiguiente. En este caso, el resto alquilo R unido al silicio a través de un átomo de oxígeno se substituye formalmente por un resto polímero de alcoxisililo de cadena larga modificado. Las curvas de GPC bimodales, como también multimodales, demuestran que los productos de alcoxilación, además de las especies no transesterificadas, como las que se representan en la fórmula (1), contienen aquellas con el peso molecular doble, en parte triple, o incluso cuádruple. Por lo tanto, la fórmula (1) representa la realidad química compleja solo de manera simplificada.

45 Por consiguiente, los poliéteres de sililo 1 representan composiciones que contienen también compuestos en los que la suma de índices (a) y (b) en la fórmula (1) es menor que 3 en media estadística, ya que una parte de los grupos OR se puede substituir por grupos poliéter de sililo. Por consiguiente, las composiciones contienen especies que se forman en el átomo de silicio bajo eliminación de R-OH y reacción de condensación con el grupo OH reactivo de otra molécula de la fórmula (1). Esta reacción se puede desarrollar varias veces, por ejemplo hasta que todos los grupos RO en el silicio se han substituido por otras moléculas de la fórmula (1). La presencia de más de una señal en

espectros de $^{29}\text{Si-NMR}$ típicos de estos compuestos corrobora la aparición de grupos sililo con diferente tipo de sustitución.

5 Por consiguiente, los valores e intervalos preferentes para los índices (a) a (j) indicados se deben entender solo como valores medios a través de las diversas especies, no registrables de manera aislada. La pluralidad de estructuras químicas y pesos moleculares se refleja también en las distribuciones de peso molecular típicas para poliéteres de sililo 1 y amplias, de M_w/M_n de $\geq 1,5$ en la mayor parte de los casos, completamente inusuales para poliéteres basados en DMC convencionales.

Como iniciadores o compuestos iniciadores para la reacción de alcoxilación se pueden emplear todos los compuestos de la fórmula (3)

10
$$\text{R}^1\text{-H} \quad (3)$$

15 (el H pertenece al grupo OH de un compuesto que presenta al menos un grupo hidroxilo, como por ejemplo un alcohol o un compuesto fenólico), por separado o en mezclas entre sí, que presentan al menos un grupo hidroxilo reactivo según la fórmula (3). R^1 corresponde a un resto saturado o insaturado, en caso dado ramificado, que dispone de al menos un átomo de oxígeno de un grupo hidroxilo, o representa un resto de poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o R^1 significa un grupo ariloxi, en caso dado mono- o policiclizado aromático. La longitud de cadena de los restos poliéter empleables como compuesto iniciador, que presentan grupos alcoxi, arilalcoxi o alquilariloxi, es arbitraria. El grupo poliéter, alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi contiene preferentemente 1 a 1500 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 2 a 300 átomos de carbono, en especial 2 a 100 átomos de carbono.

20 Se entiende por compuestos iniciadores sustancias que forman el comienzo (inicio) de la molécula de poliéter a obtener, que se obtiene mediante la adición de monómeros con funcionalidad epóxido. El compuesto iniciador empleado en el procedimiento se selecciona preferentemente a partir del grupo de alcoholes, polieteroles o fenoles. Como compuesto iniciador se emplea preferentemente un alcohol de poliéter o alcohol $\text{R}^1\text{-H}$ mono- o polivalente (el H pertenece al grupo OH del alcohol o fenol). Como compuestos iniciadores con funcionalidad OH $\text{R}^1\text{-H}$ (3) se emplean preferentemente compuestos con pesos moleculares de 18 a 10.000 g/mol, en especial 50 a 2000 g/mol y con 1 a 8, preferentemente con 1 a 4 grupos hidroxilo.

30 A modo de ejemplo de compuestos de la fórmula (3) citense alcohol alílico, butanol, octanol, dodecanol, alcohol esteárico, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- y polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di- y polipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, sorbita, azúcares de celulosa, lignina, o también otros compuestos basados en sustancias naturales, que portan grupos hidroxilo.

Ventajosamente se emplean como compuestos iniciadores polieteroles de bajo peso molecular con 1 a 8 grupos hidroxilo, y pesos moleculares de 50 a 2000 g/mol, que se obtuvieron previamente por su parte mediante alcoxilación catalizada por DMC.

35 Además de compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos, es apropiado cualquier compuesto con 1 a 20 funciones OH fenólicas. A estos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles, bisfenol A y novolacas.

Las diferentes unidades de monómero, tanto de los fragmentos con los índices numéricos d a j, como también de la cadena de polioxialquileo del sustituyente R^1 , presente eventualmente, pueden presentar estructura en bloques, o bien estar sujetas a una distribución estadística.

40 Por lo tanto, los índices numéricos representados en las fórmulas indicadas en este caso, y los intervalos de valores de los índices indicados se entienden como los valores medios de la posible distribución estadística de las verdaderas estructuras presentes y/o sus mezclas. Esto es válido también para aquellas fórmulas estructurales reflejadas exactamente, como por ejemplo para la fórmula (1).

45 Según alcoxisilano con funcionalidad epoxi empleado y otros monómeros empleados eventualmente, así como también dióxido de carbono eventualmente, se pueden obtener alcoholes de poliéter (1) que portan grupos alcoxisililo modificados, así como sus mezclas de estructura arbitraria. La unidad alcoxisilano en el compuesto de la fórmula (1) es preferentemente una unidad trialcóxisilano.

50 Las mezclas endurecibles según la invención, que contienen preferentemente al menos un componente de la fórmula (2) o (2a) y al menos un componente de la fórmula (1), se pueden emplear, por ejemplo, para el revestimiento y la modificación de superficies planas, particulares, fibrosas, y tejidos, y como materiales de sellado.

El revestimiento puede ser, por ejemplo, un revestimiento de pegamento, en especial un revestimiento de pegamento espumado. La mezcla endurecible se puede emplear también en forma de una emulsión o disolución, preferentemente como emulsión acuosa. Si las composiciones según la invención deben ser espumables, éstas contienen uno o varios agentes propulsores, en caso dados formados mediante reacción química.

5 Las superficies a revestir se pueden recubrir a través de medios conocidos, como pulverización, extensión, inmersión, etc. Las superficies a pegar se prensan preferentemente en el procedimiento. La aplicación de la mezcla, en caso dado espumable, para la obtención de la adhesión, se efectúa preferentemente desde un envase presurizado, efectuándose la formación de espuma a través del agente propulsor contenido en la mezcla, en caso dado liberado también mediante reacción química. La obtención y aplicación de espumas adhesivas se describe
10 más detalladamente en el documento DE 10 2008 043218 aún no republicado.

Por consiguiente, otro objeto de la invención es un procedimiento para la adhesión de superficies, en el que se pone a disposición una composición espumable, que se espuma entre las superficies a pegar para dar una espuma, o bien la espuma obtenible a partir de la mezcla se aplica tras el espumado sobre una de las superficies a pegar, o entre las superficies a pegar, y a continuación la espuma se aplasta entre las superficies a pegar.

15 Como agente propulsor son apropiados gases condensables ya a presiones relativamente reducidas, que se emplean también para la obtención de espumas de montaje pulverizables. Agentes propulsores comunes son, a modo de ejemplo, hidrocarburos con 1 a 5, en especial 3 a 5 átomos de carbono respectivamente, en especial mezclas de propano-butano o isobutano, hidrocarburos fluorados con 1-5 átomos de carbono, por ejemplo 1,1,1,2-tetrafluoretano o 1,1-difluoretano, o dimetiléteres, así como correspondientes mezclas. El contenido en agente
20 propulsor se sitúa preferentemente en < 10 % en peso, de modo especialmente preferente en < 7, o bien < 5 % en peso, referido a la mezcla total. El contenido en agente propulsor, referido a la mezcla total, se sitúa preferentemente en un máximo de un 10 % en peso, de modo especialmente preferente en un máximo de un 7 % en peso. La formación de espuma se puede efectuar también sin adición de un agente propulsor de base puramente química, aunque preferentemente en el caso de un endurecimiento por calor o térmico. En este caso, el calentamiento de la
25 mezcla adhesiva se forma un agente propulsor de baja volatilidad, que comprende, a modo de ejemplo, alcoholes como metanol, etanol, que se producen también a partir de la hidrólisis del grupo alcoxisililo. También agua o un disolvente inerte a temperatura elevada puede servir como agente propulsor. Si se desea un revestimiento de un sustrato, se puede prescindir fácilmente del agente propulsor, y ajustar selectivamente las propiedades de material necesarias para revestimientos, en caso dado mediante adición de disolventes u otros aditivos o productos
30 auxiliares. Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento para el revestimiento, o bien para la modificación de superficies, aplicándose sobre la superficie a tratar y endureciéndose una composición que contiene poliéteres de sililo 1 con al menos un compuesto de silano adicional de la fórmula (2) o (2a). como catalizadores para la reticulación o polimerización de las mezclas de prepolímeros según la invención se pueden emplear los catalizadores de poliuretización, alofanatización o biuretización conocidos, que son conocidos en sí
35 por el especialista. Entre éstos cuentan compuestos, como por ejemplo las sales de cinc octoato de cinc, acetilacetato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos de tetraalquilamonio, como hidróxido N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamónico, 2-etilhexanoato N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamónico o 2-etilhexanoato de colina. Es preferente el empleo de octoato de cinc (2-etilhexanoato de cinc) y de compuestos tetraalquilamónicos, de modo especialmente preferente los de octoato de cinc. Además se pueden emplear como catalizadores los compuestos
40 orgánicos de estaño utilizados habitualmente, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño, etc. Por lo demás, también se pueden emplear catalizadores de bismuto, por ejemplo el catalizador Bor-chi, titanatos, por ejemplo isopropilato de titanio (IV), compuestos de hierro (III), por ejemplo acetilacetato de hierro (III), o también aminos, por ejemplo trietilamina, tributilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis-(N,N-dimetil-2-aminoetil)-metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc. También son apropiados como catalizadores ácidos de Brønsted orgánicos o
45 inorgánicos, como ácido acético, ácido trifluoracético, ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico o cloruro de benzoilo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus mono- y/o diésteres, como por ejemplo fosfato de butilo, fosfato de (iso)propilo, fosfato de dibutilo, etc. Naturalmente, también se pueden emplear combinaciones de varios catalizadores.
50

Las composiciones endurecibles según la invención pueden contener también las denominadas bases fotolatentes como catalizadores, como se describen en el documento WO 2005/100482. Se debe entender por bases fotolatentes preferentemente bases orgánicas con uno o varios átomos de nitrógeno básicos, que se presentan en
55 primer lugar en una forma bloqueada, y liberan la forma básica solo tras irradiación con luz UV, luz visible o radiación IR, mediante disociación de la molécula. Por el presente documento, el contenido de la descripción y de las reivindicaciones del documento WO 2005/100482 se adopta como componente de esta manifestación.

El catalizador, o bien la fase fotolaciente, se emplea en cantidades de un 0,001 a un 5,0 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 1,0 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,05 a un 0,5 % en peso, referido al contenido

sólido de producto del procedimiento. El catalizador, o bien la base fotolatente, se puede añadir en una porción, o bien también en porciones, o también continuamente. Es preferente la adición de la cantidad total en una porción. Como otros componentes, las composiciones pueden contener cargas, disolventes, estabilizadores de espuma, así como catalizadores para la aceleración del endurecimiento de la espuma. En este caso, las cargas conducen a una mejora de la resistencia al desgarro, como también del alargamiento de rotura. Cargas comunes son, a modo de ejemplo, carbonato de calcio, ácido silícico pirógeno y hollín. Frecuentemente, las diferentes cargas se emplean también en combinación. En este caso son apropiados como cargas todos los materiales que se describen frecuentemente en el estado de la técnica. Las cargas se emplean preferentemente en una concentración de un 0 a un 90 % en peso, referido a la mezcla acabada, siendo especialmente preferentes concentraciones de un 5 a un 70 % en peso. Las composiciones según la invención pueden contener además otras sustancias orgánicas, preferentemente líquidos y disolventes. Como disolventes se emplean preferentemente compuestos que disponen de un momento dipolar. Los disolventes especialmente preferentes disponen de un heteroátomo con pares de electrones libres, que pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno. Son ejemplos preferentes de tales disolventes éteres, como por ejemplo t-butil-metiléter, ésteres, como por ejemplo acetato de etilo o acetato de butilo, así como alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, así como los diversos regioisómeros de propanol y butanol, o también tipos de glicol seleccionados específicamente para la aplicación.

Por lo demás, a las composiciones se pueden añadir también sustancias funcionales conocidas en sí, como aditivos reológicos, capturadores de agua, agentes tixotrópicos, agentes ignífugos, antiespumantes, aireadores, polímeros filmógenos, sustancias antimicrobianas y conservantes, antioxidantes, colorantes, agentes de coloración y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, adhesivos, y/o diluyentes reactivos, así como plastificantes y complejantes, agentes auxiliares de pulverización, agentes humectantes, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas, sustancias perfumantes, agentes antisolares, capturadores de radicales, filtros UV, así como otros estabilizadores.

Para las composiciones según la invención existen innumerables aplicaciones diferentes en el sector de pegamentos, materiales de sellado, aglutinantes y materiales de sellado de juntas. En este caso, éstos son apropiados para innumerables sustratos diferentes, como por ejemplo sustratos minerales, metales, materiales sintéticos, vidrio, cerámica, madera, materiales de madera, fibras naturales, o también corcho, etc. Las composiciones, o bien las espumas obtenidas a partir de las mismas, son apropiadas en principio para la adhesión de cualquier objeto. Sobre todo son altamente apropiadas si las áreas a pegar son irregulares, o bien si se deben unir conjuntamente fibras o partículas reducidas, así como, por ejemplo, corcho, para dar un material compuesto. Este es el caso, por ejemplo, en el caso de adhesión de puntos de rotura que ya no se ajustan exactamente debido a astillados o deformaciones de material, o también en el caso de adhesión de rodapiés, cornisas u otras decoraciones en una superficie de pared desiguales. En este caso, las espumas poseen la ventaja de poder rellenar también cavidades de modo conveniente. Por consiguiente, otro objeto de la invención son también materiales compuestos obtenidos a partir de mezclas endurecibles, como por ejemplo materiales compuestos de madera, como placas MDF (placas de fibras de densidad media), tableros aglomerados, artículos de corcho, artículos laminados.

Otra aplicación de los compuestos que portan grupos alcoxisililo según la invención son emulsiones acuosas. Como emulsionantes para tales emulsiones entran en consideración en principio todos los emulsionantes aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros, así como mezclas de emulsionantes. Son ejemplos preferentes de tales emulsionantes etoxilatos alcohólicos, etoxilatos de ácidos grasos, ésteres etoxilados, y ésteres de sorbitano (etoxilados).

Las composiciones según la invención y su empleo se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores aislados (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido debe pertenecer completamente al contenido divulgativo de la presente invención.

Otros acondicionamientos de la invención resultan de las reivindicaciones, cuyo contenido divulgativo es parte de esta descripción en su totalidad.

En los siguientes ejemplos se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuya amplitud de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, deba estar limitado a las formas de realización citadas en los ejemplos.

Parte experimental:

En los siguientes ejemplos se empleó el siguiente poliéter SP-1 que contiene grupos alcoxisililo, que es, según el documento DE 10 2008 000360.3 aún no examinado, conforme al principio de procedimiento de alcoxilación catalizada por DMC de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (GLYEO):

Poliéter de sililo SP-1:

- 5 Poliéter de bajo peso molecular, iniciado con octanol, casi incoloro y de baja viscosidad, de estructura sensiblemente estadística, de peso molecular medio de aproximadamente 3000 g/mol y funcionalidad de trialcóxosilano séptupla. Estructura química según dosificación de monómeros: 1-octanol + 8 mol de PO + (7 mol de GLYEO / 10 mol de PO).

Contenido en oxígeno epoxídico < 0,05 %, M_w según GPC 2760 g/mol, viscosidad: (25,0 °C): 0,15 Pa.s

- 10 MS Polymer[®] S303H de la firma Kaneka, un polipropilenglicol funcionalizado con $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2-$ en posición terminal de cadena, convencional, terminado con alcoxisililo, con un peso molecular medio de aproximadamente 12.000 g/mol, viscosidad (25,0 °C): 12,0 Pa.s

Geniosil[®] STP-E10 de la firma Wacker, un polipropilenglicol funcionalizado con $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2-$ en posición terminal de cadena, terminado con metilcarbamato de alcoxisililo, con un peso molecular medio de aproximadamente 11.500 g/mol.

- 15 Las siguientes composiciones homogéneas constituidas por los componentes aislados citados anteriormente se obtuvieron mediante mezclado:

Mezcla 1:	50 % en peso de SP-1	/	50 % en peso de MS Polymer [®] S303H
Mezcla 2:	10 % en peso de SP-1	/	90 % en peso de MS Polymer [®] S303H
Mezcla 3:	90 % en peso de SP-1	/	10 % en peso de Geniosil [®] STP-E10

- 20 Las propiedades mecánicas y características de endurecimiento de los componentes aislados, así como de composiciones seleccionadas, endurecibles según la invención, se investigaron a 25°C por medio de medidas reológicas de oscilación. Las cuantías del módulo de almacenaje G' como medida de la fracción elástica y del módulo de pérdida G'' como medida de la fracción de pérdida viscosa se investigaron de manera continua durante el endurecimiento, comenzando con la dosificación de catalizador. Se catalizó con un 2 % de una disolución acuosa de ácido p-toluenosulfónico al 5 %. El ángulo de desviación ascendía a 1 grado, la frecuencia ascendía a 1 Hz. Los cursos de curvas de G' y G'' informan sobre el aumento de la resistencia mecánica en el transcurso del endurecimiento, y permiten, entre otras cosas, afirmaciones sobre reactividad y tiempo de elaboración.

La figura 2 muestra las investigaciones reológicas de oscilación de SP-1, mezcla 1 y mezcla 2 en comparación.

- 30 Las propiedades mecánicas y de elaboración se pueden adaptar de manera flexible a las respectivas necesidades de aplicación mediante selección apropiada de la composición de la mezcla endurecible. Con fracción creciente de poliéter de sililo SP-1 se reduce la viscosidad inicial de la composición endurecible (efecto de diluyente reactivo de SP-1), y el sistema permanece elaborable durante más tiempo, mientras que, simultáneamente, se obtienen durezas más elevadas en el material final (G' elevado en el caso de G'' reducido).

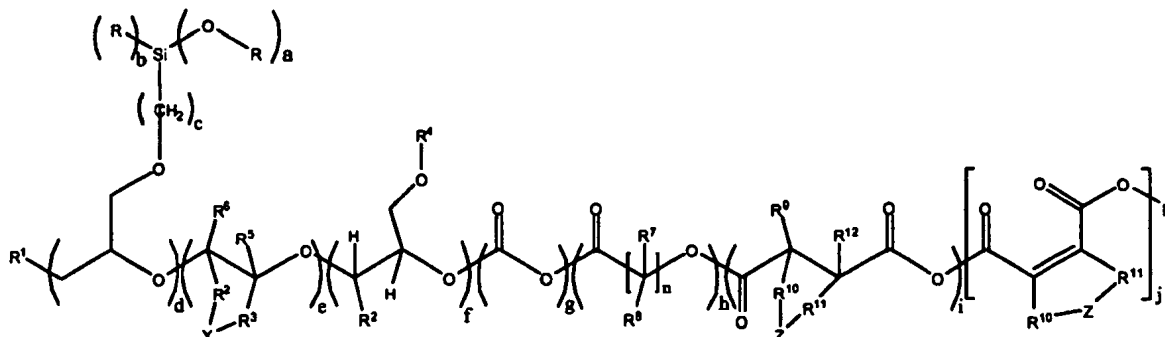
La figura 3 muestra las investigaciones reológicas de oscilación de SP-1 y mezcla 3 en comparación.

- 35 Mediante una combinación de un 90 % de poliéter de sililo SP-1 con un 10 % del prepolímero de silano altamente reactivo, que porta grupos α -silano, Geniosil[®] STP-E10, para dar una composición endurecible según la invención, se pueden combinar de manera ideal las propiedades características de ambos componentes aislados tan diferentes.

Ventajosamente, el sistema de partida presenta baja viscosidad, mediante la fracción de STP-E10 se acelera el endurecimiento (tiempo de aplicación de pegamento corto), y tras la reticulación el producto final obtiene la resistencia mecánica elevada deseada, como en el caso de SP-1 empleado de forma aislada.

REIVINDICACIONES

1.- Composiciones endurecibles que contienen compuestos hidroxílicos que portan grupos sililo de la fórmula 1



Fórmula 1 - Poliéteres de sililo 1

- 5
- siendo
- a un número entero de 1 a 3,
- b un número entero de 0 a 2,
- y siendo la suma de a y b igual a 3,
- 10 c un número entero de 0 a 22,
- d un número entero de 1 a 1000,
- e un número entero de 0 a 10000,
- f un número entero de 0 a 1000,
- g un número entero de 0 a 1000,
- 15 h, i y j números enteros de 0 a 500,
- n un número entero entre 2 y 8,
- y con la condición de que los fragmentos con los índices d a j sean libremente permutables entre sí, es decir, intercambiables entre sí en la secuencia dentro de la cadena de polímero,
- y representando
- 20 R uno o varios restos iguales o diferentes, seleccionados a partir de restos alquilo lineales o ramificados, saturados, mono- o poliinsaturados, con 1 a 20, o grupos alquilo halogenado con 1 a 20 átomos de carbono, así como siendo
- R¹ igual a un resto saturado o insaturado, en caso dado ramificado, que está unido preferentemente a través de un átomo de oxígeno, o representando un resto poliéter del tipo de un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o un resto alcoxi de poliéter, o un grupo ariloxi aromático, en caso dado mono- o policiclizado, siendo
- 25 R² o R³, así como R⁵ o R⁶, iguales o también independientemente entre sí, H o un resto hidrocarburo saturado, o en caso dado mono- o poliinsaturado, también substituido adicionalmente, en caso dado mono- o polivalente, siendo válido para los restos R⁵ o R⁶ que son iguales a un resto hidrocarburo monovalente, y el

resto hidrocarburo puede estar unido mediante enlace cicloalifático a través del fragmento Y; Y puede no estar presente, o bien ser un puente metileno con 1 o 2 unidades metileno, si Y no está presente, R² o R³, independientemente entre sí, son iguales a un resto lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, correspondiendo

5 R⁴ a un resto alquilo lineal o ramificado de 1 a 24 átomos de carbono, o un resto aromático o cicloalifático, que puede portar, en caso dado, grupos alquilo por su parte; siendo

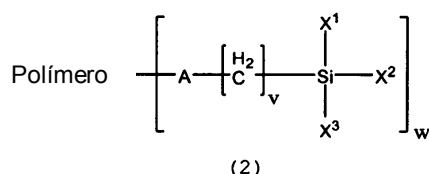
R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo, que se copolimerizan bajo polimerización con apertura de anillo para dar ésteres de poliéter reticulables, que contienen grupos alcoxisilano, siendo

10 R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, alcoxi, arilo o aralquilo, pudiendo estar unido el resto hidrocarburo mediante enlace cicloalifático o aromático a través del fragmento Z, y pudiendo representar Z tanto un resto alquileo divalente, como también un resto alquenileno,

así como al menos otro compuesto de silano diferente a la fórmula 1.

15 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que como compuesto de silano se emplea un prepolímero con funcionalidad alcoxisililo, un poliéter, poliéster, éster de poliéter, poliuretano terminado con alcoxisililo, un polisiloxano o polietersiloxano que presenta grupos alcoxisililo, o sus mezclas.

3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el compuesto de silano es un polímero modificado con silano de la fórmula (2),



siendo

20 X¹, X² y X³, independientemente entre sí, restos alquilo o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, representando

A un resto que contiene un grupo carboxi, carbamato, amida, carbonato, ureido o sulfonato, o significando un átomo de oxígeno, siendo

w un número entero de 1 a 8, y siendo

v un número entero de 1 a 20, así como

25 siendo el polímero un resto polímero seleccionado a partir de un grupo constituido por resinas alquídicas, resinas alquídicas de modificación oleosa, poliésteres saturados o insaturados, aceites naturales, epóxidos, poliamidas, policarbonatos, polietilenos, polipropilenos, polibutilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno-propileno, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y sus sales, resinas fenólicas, homo- y copolímeros de polioximetileno, poliuretanos, polisulfonas, cauchos de polisulfuro, nitrocelulosas, butiratos de vinilo, polímeros de vinilo, etilcelulosas, acetatos y/o
30 butiratos de celulosa, rayón, goma-laca, ceras, copolímeros de etileno, cauchos orgánicos, polisiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona, poliéteres, ésteres de poliéter y/o carbonatos de poliéter.

4.- Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que como prepolímero con funcionalidad alcoxisililo de la fórmula (2) se emplean polímeros terminados con α-silano, cuyo grupo alcoxisililo reactivo está separado de un grupo A nitrogenado unido a polímero solo mediante una unidad metileno, v = 1.

35 5.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el poliéter de sililo 1 se mezcla con poliéteres terminados con dimetoxi(metil)silil-metilcarbamato y/o trimetoxisilil-metilcarbamato.

6.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el poliéter de sililo (1) se emplea junto con polímeros de silano de la fórmula (2), en los que los grupos silano están unidos a un esqueleto

polímero en posición terminal a través de una unidad propileno, $v = 3$, y en los que el grupo enlazante A es un grupo uretano o representa un resto que porta grupos urea.

7.- Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que como polímeros de silano de la fórmula (2) se emplean poliéteres terminados con dimetoxi(metil)silil-propilcarbamato y/o trimetoxisilil-propilcarbamato.

5 8.- Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que los poliéteres de sililo 1 se emplean junto con polímeros de silano de la fórmula (2), en los que se emplean poliéteres exentos de uretano y urea terminados con sililo con A igual a oxígeno.

9.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el poliéter de sililo 1 se emplea junto con silanos monómeros de la fórmula (2a),

10
$$W_xSiV_{(4-x)} \quad (2a)$$

representando

W grupos no hidrolizables iguales o diferentes,

V grupos hidrolizables iguales o diferentes o grupos hidroxilo, y siendo

15 $x = 1, 2, 3 \text{ o } 4,$

y siendo seleccionados los grupos hidrolizables V a partir del grupo que contiene hidrógeno, grupos halógeno, alcoxi, ariloxi, aciloxi, acilo, amino, monoalquilamino y/o dialquilamino, y seleccionándose el resto no hidrolizable W a partir del grupo que contiene restos alquilo, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo o aralquilo, presentando la cadena de alquilo 0 a 50 átomos de carbono, y pudiendo estar interrumpida la misma también por heteroátomos, como oxígeno o nitrógeno o azufre, o también ser un resto de silicona, pudiendo ser el resto aromático también heteroaromático, y estando substituidos adicionalmente los restos W y V por uno o varios substituyentes.

10.- Composición según la reivindicación 9, caracterizada por que el resto no hidrolizable W según la fórmula (2a) con grupos funcionales se puede seleccionar a partir del grupo que contiene restos glicidil- o glicidiloxialquilo, como por ejemplo β -glicidiloxietilo, γ -glicidiloxipropilo, δ -glicidiloxipropilo, ϵ -glicidiloxipentilo, ω -glicidiloxihexilo o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, restos metacriloxialquilo y acriloxialquilo, metacriloximetilo, acriloximetilo, metacriloxietilo, acriloxietilo, metacriloxipropilo, acriloxipropilo metacriloxibutilo o acriloxibutilo, y/o el resto 3-isocianatopropilo.

11.- Composición según la reivindicación 9 o 10, caracterizada por que como silano monómero se emplea N-ciclohexilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-Aminopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinildimetoximetilsilano, 3-Isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltriethoxisilano y/o hexadeciltrimetoxisilano, por separado o en mezclas entre sí.

12.- composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas por que se emplean otros aditivos seleccionados a partir del grupo de diluyentes, diluyentes reactivos, disolventes, cargas orgánicas e inorgánicas, emulsionantes, agentes auxiliares de espumado y estabilizadores de espumado, aditivos reológicos, capturadores de agua, agentes tixotrópicos, agentes ignífugos, antiespumantes, aireadores, polímeros filmógenos, sustancias antimicrobianas y conservantes, antioxidantes, colorantes, agentes de coloración y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, adhesivos, y/o diluyentes reactivos, así como plastificantes y complejantes, agentes auxiliares de pulverización, agentes humectantes, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas, sustancias perfumantes, agentes antisolares, capturadores de radicales, filtros UV, así como otros estabilizadores y/o catalizadores.

13.- Empleo de las composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 en pegamentos y/o materiales de sellado.

14.- Empleo de las composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 en mezclas endurecibles y sus disoluciones y/o como emulsión acuosa, como materiales básicos para la obtención de pegamentos, para el revestimiento y modificación de superficies, como reticulante reactivo, como agente adhesivo, agentes de extensión

y/o imprimadores, así como agentes aglutinantes o materiales de sellado para diversos sustratos, como metales, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, madera, materiales de madera, fibras naturales, y/o corcho o materiales de silicato, y para la obtención de partículas.

5 15.- Pegamentos o materiales de sellado que contienen las composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12.

16.- Pegamento o material de sellado espumable según la reivindicación 15, caracterizado por que se emplea concomitantemente un agente propulsor liberado por vía física y/o química.

10 17.- Procedimiento para la adhesión de superficies bajo empleo de un pegamento y material de sellado según la reivindicación 16, caracterizado por que se espuma una composición espumable entre las superficies a pegar para dar una espuma, o bien la espuma obtenible a partir de la mezcla, tras el espumado, se aplica sobre una de las superficies a pegar o entre las superficies a pegar, y a continuación se aplasta la espuma entre las superficies a pegar.

Figura 1: estructura de la fórmula (1)

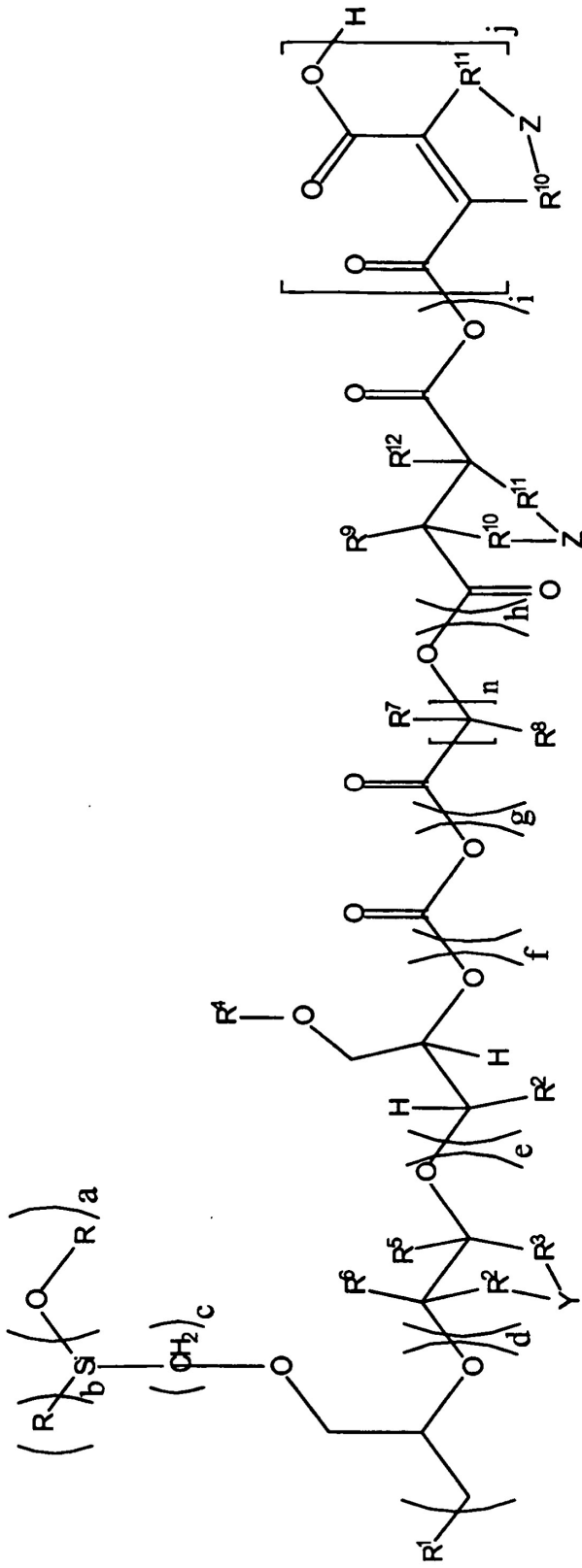


Figura 2: investigaciones reológicas de oscilación de SP-1, mezcla y mezcla 2 en comparación

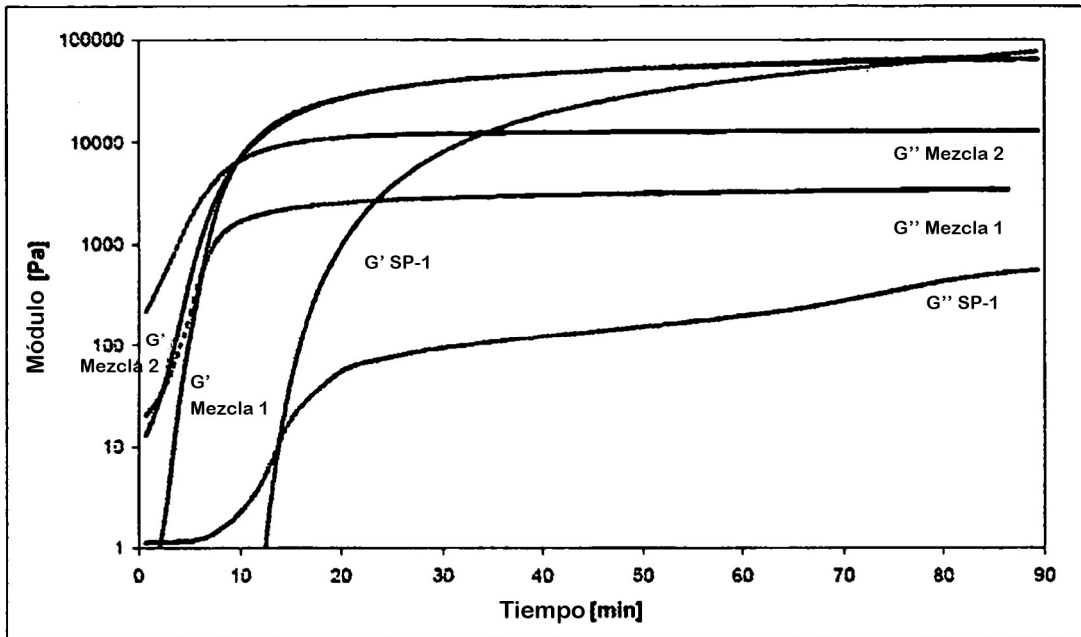


Figura 3: investigaciones reológicas de oscilación de SP-1 y mezcla 3 en comparación

