

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 557**

51 Int. Cl.:

C09J 183/06	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C09D 183/06	(2006.01)	C09D 175/08	(2006.01)
C08G 65/336	(2006.01)	C08G 18/10	(2006.01)
C08G 65/333	(2006.01)		
C08G 65/22	(2006.01)		
C08G 18/50	(2006.01)		
C08G 18/71	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2010 E 10169796 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2289972**

54 Título: **Masa endurecible que contiene polímeros sililados que presentan grupos uretano y su empleo en masas de sellado y pegamentos, agentes aglutinantes y/o de modificación de superficie**

30 Prioridad:

19.08.2009 DE 102009028640

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, FRANK;
KNOTT, WILFRIED;
FERENZ, MICHAEL y
SILBER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 627 557 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masa endurecible que contiene polímeros sililados que presentan grupos uretano y su empleo en masas de sellado y pegamentos, agentes aglutinantes y/o de modificación de superficie

- 5 La composición se refiere al empleo de masas endurecibles novedosas que contienen productos de reacción que presentan grupos uretano, obtenibles a partir de poliéteres de sililo y compuestos que portan grupos isocianato para la modificación y revestimiento superficial, para la producción de masas de sellado, pegamentos, agentes aglutinantes, y para sistemas de poliuretano, así como a procedimientos para su producción.

- 10 Por el especialista son conocidos numerosos tipos de masas endurecibles o polímeros reactivos adaptados al respectivo campo de aplicación. En todos los casos se trata de compuestos que contienen grupos funcionales reactivos, endurecibles, o bien reticulables, como por ejemplo grupos epóxido, amino, hidroxilo, isocianato, acrilato, vinilo, alilo o sililo. Entre estos tipos de prepolímeros muy diferentes, poseen un notable significado económico los sistemas que portan grupos sililo y/o grupos isocianato endurecibles con humedad.

A las aplicaciones más importantes de masas reactivas endurecibles pertenece el empleo como pegamento y masa de sellado, como agente aglutinante o como agente de modificación para superficies.

- 15 Una modificación en el ámbito de esta invención incluye también revestimientos superficiales, que comprenden generalmente toda la superficie, como por ejemplo en esmaltes y pinturas y/o agentes de hidrofobización.

- 20 Son igualmente múltiples los sustratos accesibles a la modificación superficial. Además de materiales soporte más bien planos, como metales, hormigón, materiales sintéticos, madera o vidrio, éstos son partículas sólidas, fibras, y por ejemplo tejidos textiles, que se modifican superficialmente mediante aplicación de capas finas. De este modo, es estado de la técnica modificar superficies de partículas inorgánicas, superficies macroscópicas inorgánicas y fibras inorgánicas, como por ejemplo aquellas de óxidos metálicos, óxidos mixtos, nitruros, hidróxidos, carburos, carbonatos, silicatos, pigmentos, hollines, elementos o aleaciones. Asimismo es conocido por el especialista modificar partículas orgánicas, sustancias naturales en forma finamente dividida, superficies macroscópicas orgánicas y fibras, como por ejemplo aquellas de resinas de silicona, siliconas organomodificadas, polímeros orgánicos o biopolímeros.

Puede ser especialmente ventajoso que la masa endurecible presente al menos un grupo funcional, que puede formar enlaces covalentes, iónicos o coordinativos, o enlaces por puentes de hidrógeno, con la superficie a modificar. En el caso de estos grupos funcionales se puede tratar, por ejemplo, de grupos ácido carboxílico, grupos OH, grupos SH, grupos epóxido, grupos amino, grupos SiOH, grupos isocianato, o alcoxisilanos hidrolizables.

- 30 Es especialmente ventajoso que estén presentes simultáneamente grupos funcionales en la superficie del sustrato, como grupos hidroxilo, grupos SH, grupos amino, o por ejemplo grupos ácido carboxílico, de modo que se puedan formar interacciones físicas intensivas, o se produzcan reacciones químicas entre grupos reactivos funcionales de la masa endurecible con los de la superficie de sustrato. Por esta vía, la masa endurecible se ancla de manera duradera al respectivo sustrato.

- 35 El tipo de grupo de anclaje en la masa endurecible se puede ajustar en cada caso exactamente a la estructura y al tipo de grupos reactivos funcionales de la superficie de sustrato. Otros criterios de selección importantes para la selección de la masa endurecible más apropiada son el valor de pH, el contenido en humedad, o la porosidad del respectivo sustrato.

- 40 Por lo tanto, no existe un sistema químico empleable universalmente para todos los tipos de superficies, sino una pluralidad de clases de compuestos que portan grupos reactivos, a los que se recurre para la modificación de superficies. El estado de la técnica alista, por ejemplo, compuestos monómeros y polímeros que presentan funciones isocianato, epóxido, acrilato, silano, carboxilato, amina, hidroxilo y mercapto, que se fijan sobre el sustrato por diferentes vías químico/físicas según sustrato.

- 45 Masas reactivas endurecibles juegan un papel significativo como masas de sellado y pegamentos, agentes aglutinantes y/o componentes de esmalte, entre ellos en especial aquellos que presentan funciones isocianato y/o alcoxisilano que reticulan con humedad.

- 50 Polímeros y oligómeros, que se obtienen a partir de compuestos que portan grupos isocianato mediante reacción con compuestos hidroxilo- o aminofuncionales, son conocidos en gran pluralidad química. Según estequiometría de la reacción y tipo de compuestos de partida, de este modo se producen prepolímeros que presentan grupos uretano, o bien urea, que portan en posición terminal grupos isocianato, hidroxilo o amino reactivos, y se pueden hacer

reaccionar ulteriormente en un paso sucesivo en la síntesis, o bien se pueden emplear frecuentemente como materiales básicos reticulables para pegamentos y masas de sellado, o también como agente de revestimiento.

5 Están ampliamente extendidos y son significativos económicamente prepolímeros de uretano terminados en isocianato, que se forman mediante la reacción de un poliéterpoliol con excesos molares de un monómero de diisocianato orgánico, y en los que se elimina por destilación, en caso dado, el exceso de monómero de diisocianato. A modo de ejemplo, los documentos GB 1,101,410 y US 5,703,193, US 4,061,662, US 4,182,825, US 4,385,171, US 4,888,442 y US 4,2788,577 tienen por objeto tales polímeros.

10 La introducción de grupos uretano en la estructura de polímero permite transferir la buena estabilidad, conocida por los poliuretanos, frente a disolventes, productos químicos e influencias medioambientales, así como su flexibilidad mecánica elevada, a las masas de sellado y pegamentos basados en isocianato. Además de los prepolímeros de poliuretano que portan grupos NCO, también son conocidos poliuretanos terminados en silano, que ya no contienen grupos NCO libres según el estado de la técnica. Mediante reacción de un prepolímero de isocianato, por ejemplo con alcoxisilanos que portan grupos amino, se producen grupos urea como eslabon de enlace entre el prepolímero y los grupos alcoxisililo endurecibles terminales, deseados en realidad.

15 Se pueden producir poliuretanos con funcionalidad alcoxisilano según el documento US 3,627,722 o el documento US 3,632,557, haciéndose reaccionar, por ejemplo, poliéterpoliolo con un exceso de poliisocianato para dar un prepolímero que contiene NCO, que a su vez se hace reaccionar ulteriormente con un alcoxisilano aminofuncional.

20 El documento DE 10 2005 041954 A1 describe prepolímeros de uretano que presentan grupos alcoxisililo, que están modificados con alofanato y cuya estructura de alofanato presenta un resto con funcionalidad silano que se endurece con humedad.

La enseñanza del documento DE 10 2006 054 155 prevé añadir los silanos, ya libres en las unidades trialcoxisililo que representan la estructura de copolímero como componentes adicionales, que adoptan la función como captador de agua (mejora de la estabilidad al almacenaje), como reticulante, diluyente reactivo o, por ejemplo agente adhesivo.

25 Dow Chemical describe en el documento US 6,162,862 aductos polifuncionales líquidos que contienen uretano, que pueden contener, además de una función isocianato, también una función sililo, como agente de revestimiento de superficie y componente en pinturas.

30 En el sentido de una buena adherencia con el sustrato de la unión por pegado, de la masa de sellado o, por ejemplo del agente de revestimiento de superficie, es desfavorable la baja densidad de funcionalización de los prepolímeros terminados con grupos sililo solo en posición α,ω del estado de la técnica. También los prepolímeros de isocianato conocidos presentan grupos NCO reticulables solo en sus extremos de cadena.

35 El empleo de prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano para la producción de espumas duras y blandas que reticulan con silano, en especial de espumas de montaje exentas de isocianato pulverizables, es conocido y se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 098 920 B1 o EP 1 363 960 B1. Estas espumas de pulverización se aplican típicamente desde cápsulas de presión, y sirven generalmente para el relleno y sellado de cavidades en construcción.

El documento DE 10 2006 054 155 enseña un procedimiento para el pegado de superficies con una mezcla espumable de prepolímeros terminados en silano y agentes propulsores.

40 Los poliuretanos de un componente terminados en alcoxisilano, que se endurecen con humedad, se utilizan en medida creciente como masas de revestimiento, sellado y pegado en construcción y en la industria automovilística.

45 Agentes de modificación superficial o masas endurecibles, masas de sellado y pegamentos de compuestos que portan grupos silano se pueden aplicar en forma pura, disueltos en un disolvente orgánico, en formulaciones, pero también como emulsión acuosa. Las emulsiones de prepolímeros sililados son objeto de una pluralidad de documentos. El documento DE 2558653 describe emulsiones de poliuretanos autoemulsionantes que portan grupos sililo, y su aplicación para el revestimiento de superficies. El documento JP 1318066 describe emulsiones acuosas de poliéteres sililados, que pueden contener adicionalmente ácido silícico coloidal. El documento DE 4215648 da a conocer pegamentos de contacto estables al almacenaje a base de disoluciones, o bien emulsiones de poliuretanos modificados catiónicamente, terminados en alcoxisilano.

Está extendido el empleo de compuestos de alcoxisilano monómeros de baja viscosidad, de la fórmula (1),



5 representando U grupos iguales o diferentes, no hidrolizables en presencia de agua, y en caso dado catalizador, y V = grupos iguales o diferentes hidrolizables en presencia de agua, y en caso dado catalizador, o grupos hidroxilo, y x = 1, 2, 3 o 4. A tal efecto pertenecen, por ejemplo, los compuestos que portan grupos trimetoxisililo y trietoxisililo.

Los documentos WO 2005/100482 y EP-A1-1 967 550 describen los denominados polímeros terminados en α -silano, cuyos grupos alcoxisililo reactivos están separados de un grupo uretano solo a través de una unidad metileno.

10 Además son conocidos polímeros de silano en los que los grupos silano están separados en posición terminal, a través de una unidad propileno, de un grupo uretano al que está unido un esqueleto de polímero. En este caso son preferentes óxidos de polialquileno, especialmente polipropilenglicoles con funciones silano en cada uno de ambos extremos de cadena, como se describen en el documento EP-A1-1 824 904.

15 Son igualmente conocidos poliuretanos terminados en silano, cuya producción a partir de un polioliol 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. El grupo aglutinante es en este caso un resto que porta grupos uretano y urea.

20 Además, el especialista conoce poliéteres exentos de uretano y urea terminados en sililo, en los que los grupos alcoxisililo terminales están unidos directamente al esqueleto de polímero a través de una función éter, como se describen en el documento US 3,971,751. Éstos están constituidos preferentemente por un esqueleto básico de poliéter, y se encuentran disponibles como productos de MS Polymer[®] de Kaneka. También polisiloxanos que portan grupos alcoxisililo, como se describen, por ejemplo, en el documento WO 2007/061847.

25 Por lo demás, son conocidos compuestos hidroxílicos que portan grupos alcoxisililo, que se producen mediante alcoxilación de alcoxisilanos epoxifuncionales en catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) según el documento DE 10 2008 000360.3, aún no publicado. Su empleo como pegamentos y masas de sellado, en caso dado espumables, así como agentes de revestimiento, se describe en el documento DE 10 2008 043218.0 aún no publicado. El documento DE 10 2009 022628.1 aún no publicado da a conocer procedimientos para la modificación de superficies planas y superficies de partículas mediante compuestos hidroxílicos que portan grupos sililo. En el documento DE 10 2009 022627.3 aún no publicado se describe el empleo de poliéteres obtenidos a partir de alcoxisilanos epoxifuncionales como agente aglutinante de cerámica, especialmente para la producción de materiales ignífugos. Es igualmente conocida la producción de emulsiones acuosas y sus aplicaciones como materias primas, por ejemplo para esmaltes, pegamentos, productos cosméticos, revestimientos, agentes protectores de construcción, masas de sellado, dada a conocer en el documento DE 10 2009 022630.3 aún no publicado. Como se indica en el documento DE 10 2009 022631.1 aún no publicado, también son conocidas composiciones endurecibles de poliéteres de sililo producidos según el documento DE 10 2008 000360.3, así como su aplicación como substancias básicas para la producción de pegamentos y masas de sellado, para el revestimiento y modificación superficial, como reticulantes reactivos, como agente adhesivo, dispersante y, por ejemplo, imprimador.

40 Con respecto a la estructura de peso molecular elevado, la modificación con sililo de los polímeros es ahora insuficiente para garantizar la buena adherencia con el sustrato deseada. Por lo tanto, la enseñanza del documento DE 10 2006 054 155 se refiere a la opción de añadir silanos libres a la matriz de PU, para provocar los efectos deseados discutidos al inicio (adherencia, secado, reticulación, entre otros). Con ello no se asegura de ningún modo la incorporación selectiva de grupos de anclaje silano en los puntos del polímero que requieren una acción positiva.

45 Por consiguiente, se da la necesidad de un procedimiento sencillo técnicamente, seguro, y en especial reproducible. Los procedimientos conocidos carecen de la libertad de hacer accesibles, más allá del principio de (α,ω)-funcionalización conocido, estructuras de prepolímero que poseen una presencia molecular de agrupaciones endurecibles (= suma de funciones isocianato y sililo por molécula) mayor que 2, y además ofrecen una posibilidad de elección, planteada en preferencia del químico sintético, para ajustar en amplios intervalos la proporción de agrupaciones endurecibles (funciones isocianato/alcoxisililo) respectivamente a los requisitos técnicos de aplicación deseados en este caso.

50 Además, es una deficiencia conocida por el especialista que los poliuretanos terminados en sililo convencionales, debido a la alta viscosidad basada en su estructura química, son aplicables solo con limitaciones, como se expone en el documento US 7,365,145. Esto es válido especialmente si en el sector de sistemas de masas de sellado y pegamentos se añaden cantidades habituales de un 30-50 % en peso de cargas inorgánicas, como carbonato de

5 calcio o silicatos. Por lo tanto a los polímeros de este tipo se añaden diluyentes según el estado de la técnica. Estos pueden ser diluyentes reactivos, que no solo reducen la viscosidad, sino que aumentan simultáneamente la densidad de reticulación, como alcoxisilanos monómeros, como también diluyentes, o bien disolventes no reactivos, que pueden tener adicionalmente propiedades plastificantes. Un representante típico de esta clase de poliuretanos terminados en sililo es, por ejemplo, Desmoseal® S XP 2636 de Bayer Material Science, con una viscosidad de aproximadamente 40.000 mPas (23 °C).

Con ayuda de alofanatización, según el estado de la técnica se intenta contrarrestar las altas viscosidades basadas en fuertes puentes de hidrógeno intermoleculares e interacciones dipolares de uretano, y en caso dado unidades urea, entre sí, pero sin poder eliminar el déficit de la baja densidad de reticulación.

10 El documento WO 2007/025667 describe prepolímeros de poliuretano modificados, que presentan grupos alcoxisilano, que deben presentar una viscosidad claramente reducida. Sin embargo es desfavorable la densidad de grupos sililo reticulables, relativamente reducida.

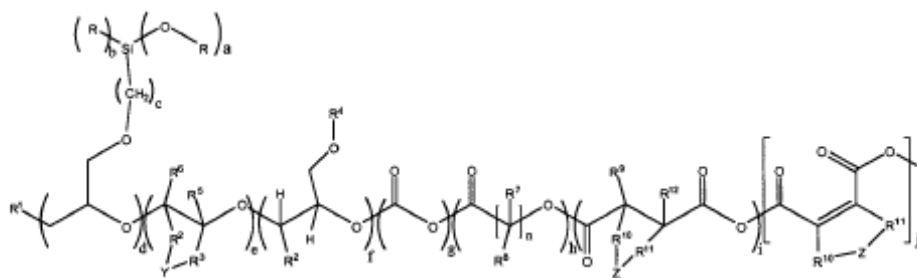
15 Considerando el estado de la técnica aquí expuesto, la tarea técnica a solucionar se define en poner a disposición masas de sellado y pegamentos, agentes aglutinantes y de modificación novedosos a partir de prepolímeros sililados que contienen grupos uretano, que eviten los inconvenientes de prepolímeros de poliuretano modificados con alcoxisilano descritos.

El problema se soluciona con masas endurecibles novedosas que contienen productos de reacción de compuestos de alcoxisililo e isocianatos.

20 Son objeto de la presente invención masas endurecibles que contienen productos de reacción que presentan grupos uretano, que son obtenibles mediante la reacción de

- a) al menos un compuesto que presenta uno o varios grupos isocianato, con
- b) al menos un compuesto que porta uno o varios grupos alcoxisililo, que porta adicionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- c) opcionalmente en presencia de uno o varios catalizadores,
- 25 d) opcionalmente en presencia de otros componentes reactivos frente a los productos de reacción, en especial aquellos que poseen grupos funcionales con hidrógeno prótico,
- e) opcionalmente en presencia de otros compuestos no reactivos frente a los productos de reacción y eductos,

empleándose como componente (b) de la reivindicación 1 uno o varios compuestos de sililo 1 de la fórmula (2):



30 **Compuesto de sililo 1 (2)**

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,
- c un número entero de 0 a 22,

- d un número entero de 2 a 500,
- e un número entero de 2 a 10000,
- f un número entero de 0 a 1000,
- g un número entro de 0 a 1000,
- 5 h, i y j, independientemente entre sí, números enteros de 0 a 500,
- n un número entero entre 2 y 8, representando
- 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 átomos de carbono, o grupos alquilo halogenado con 1 a 20 átomos de carbono; así como siendo
- 10 R¹ un grupo hidroxilo o un resto saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico, u oxiorgánico más substituido, con 1 a 1500 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena también por heteroátomos, como O, S, Si, y/o N, o un resto que contiene un sistema oxiaromático, siendo
- R² o R³, así como R⁵ o R⁶, iguales o también independientemente entre sí, H y/o un resto hidrocarburo saturado y/o mono- y/o poliinsaturado, también más substituido, en caso dado mono- o polivalente, siendo
- 15 válido para los restos R⁵ o R⁶ que son iguales a un resto hidrocarburo monovalente;
- Los restos hidrocarburo R² y R³ pueden estar unidos a través de enlace cicloalifático por medio del fragmento Y; Y puede no estar presente, o bien ser un puente metileno con 1 o 2 unidades metileno, siendo R² o R³, si Y no está presente, independientemente entre sí, iguales a un resto lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono,
- 20 R⁴ independientemente entre sí, 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;
- R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo,
- R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, alcoxi, arilo o aralquilo, pudiendo estar unido el resto hidrocarburo mediante enlace cicloalifático o alifático a través del fragmento Z, y pudiendo representar Z tanto un resto alquilo, como también un resto alqueno divalente, con la condición de que los fragmentos con los índices d, e, f y/o h sean libremente permutables entre sí, es decir, sean intercambiables entre sí dentro de la cadena de poliéter, y se puedan presentar distribuidos estadísticamente o en serie a modo de bloques, y siendo intercambiables entre sí, por lo tanto, en la secuencia dentro de la cadena de polímero,
- 25
- 30 no presentándose anhídridos cíclicos, así como dióxido de carbono, en bloques homólogos,
- estando contenidos, respecto a la molécula de producto de reacción individual, en promedio más de 1 grupo alcoxililo por producto de uretano o su producto sucesivo de reacción, como por ejemplo alofanatos y/o grupos biuret, o también grupos urea.
- Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es la puesta a disposición de masas novedosas endurecibles que
- 35 contienen (pre)polímeros que comprenden grupos uretano y/o productos de reacción obtenibles mediante la reacción de
- a) al menos un compuesto que presenta uno o varios grupos isocianato, y
- b) al menos un compuesto que porta uno o varios grupos alcoxililo, que porta adicionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- 40 c) opcionalmente en presencia de uno o varios catalizadores,

- d) opcionalmente en presencia de otros componentes reactivos frente a los productos de reacción, en especial aquellos que poseen grupos funcionales con hidrógeno prótico, como por ejemplo alcoholes, aminas, tioles, compuestos hidroxílicos orgánicos fluorados, alcoxisilanos y/o agua,
- e) opcionalmente en presencia de otros compuestos no reactivos frente a los productos de reacción y eductos, como por ejemplo disolventes, agentes auxiliares de proceso y/o agentes de suspensión, así como composiciones que contienen estas masas endurecibles.

Por consiguiente, son objeto de la presente invención masas endurecibles que contienen composiciones de polímero que comprenden grupos uretano, que son obtenibles mediante la reacción de compuestos que presentan uno o varios grupos isocianato con uno o varios compuestos que portan grupos alcoxisililo y grupos hidroxilo. En una forma de realización preferente, el componente (a) que presenta grupos isocianato no porta grupos alcoxisililo y/o alquilsililo.

Otro objeto de la invención es el empleo de masas endurecibles que contienen grupos uretano como componente de masas de sellado y pegamentos endurecibles, agentes aglutinantes y agentes de modificación, y las propias masas de sellado y los pegamentos, agentes aglutinantes y agentes de modificación obtenidos de este modo, pudiendo contener los grupos alcoxisililo opcionalmente una o varias veces, y precisamente en posición terminal o dentro de la cadena de polímero, así como opcionalmente, también grupos isocianato adicionales en posición terminal.

A través de sus propiedades de aplicación, como reactividad, densidad de reticulación, adherencia, propiedades mecánicas y, por ejemplo, viscosidad, las masas de sellado y los pegamentos, agentes aglutinantes y agentes de modificación obtenidos de este modo, novedosos, posibilitan una unión flexible a través de la estructura de polímero con el sustrato a modificar en cada caso, o bien con las superficies a pegar o a sellar.

Estas masas de sellado y estos pegamentos, agentes aglutinantes y agentes de modificación novedosos se distinguen por que, opcionalmente, se pueden modificar de manera ulterior a través de los grupos isocianato y/o grupos hidroxilo contenidos en los mismos, pero también a través de los grupos alcoxisililo incorporados en los mismos.

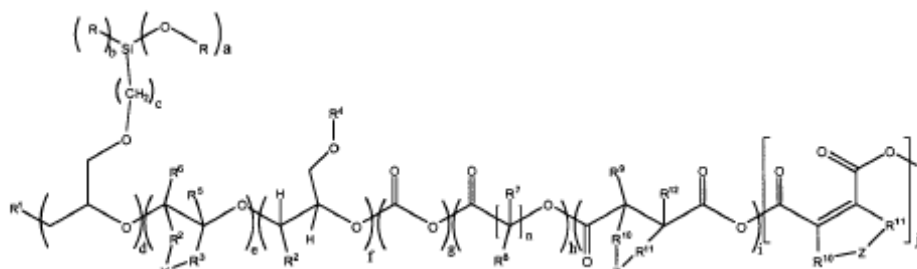
Otro aspecto de esta invención consiste en poner a disposición un procedimiento simple técnicamente y económico para la producción de estas nuevas masas de sellado y estos nuevos pegamentos, agentes aglutinantes y agentes de modificación.

Son objeto de esta invención masas de sellado y pegamentos, agentes aglutinantes y agentes de modificación que contienen grupos uretano, novedosos, que se obtienen mediante la reacción de compuestos que presentan uno o varios grupos isocianato con uno o varios compuestos que portan grupos alcoxisililo e hidroxilo, en especial compuestos de sililo 1 (fórmula 2).

Un grupo sililo en el ámbito de esta invención está caracterizado por que, además de al menos una función alcoxi, presenta una o dos funciones alquilo, o una o dos funciones alcoxi ulteriores en un átomo de silicio, pudiendo ser iguales o diferentes los grupos orgánicos u oxiorgánicos presentes en los restos.

La producción de compuestos de sililo 1 y los tipos estructurales de epóxido empleables se describen minuciosamente en el documento DE 10 2008 000360.3 no prepublicado, y de este modo se pueden obtener, por ejemplo, mediante alcoxilación de alcoxisilanos epoxifuncionales en catalizadores de cianuro metálico doble.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es una masa endurecible que contiene uno o varios compuestos de sililo 1 de la fórmula 2 como componente (b):



ES 2 627 557 T3

Compuestos de sililo 1 (2)

siendo

- a un número entero de 1 a 3, preferentemente 3,
- 5 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,
- 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 2 a 500, de modo especialmente preferente 2 a 20, y en especial preferentemente 2 a 10,
- 10 e un número entero de 2 a 10000, de modo especialmente preferente de 2 a 2000, y en especial 2 a 500,
- 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 entero de 0 a 1000, preferentemente 0 a 200, de modo especialmente preferente 0 a 100, y en especial 0 a 70,
- 15 h, i y j, independientemente entre sí, números enteros de 0 a 500, preferentemente 0 a 300, de modo especialmente preferente 0 a 200, y en especial 0 a 100,
- 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, que sean intercambiables entre sí dentro de la cadena de poliéter, 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 átomos de carbono, en especial 1 a 6 átomos de carbono o grupos alquilo halogenados con 1 a 20 átomos de carbono. R corresponde preferentemente a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo y sec-butilo; así como siendo
- 25 R¹ un grupo hidroxilo o un resto saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico, u oxiorgánico más sustituido, con 1 a 1500 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena también por heteroátomos, como O, S, Si, y/o N, o un resto que contiene un sistema oxiaromático, preferentemente un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, y en especial un resto poliéter, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o un grupo oxiaromático mono- o policondensado, o un resto orgánico que contiene silicona, en caso dado ramificado, siendo
- 30 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 más sustituido, en caso dado mono- o polivalente, siendo válido para los restos R⁵ o R⁶ 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, siendo R² o R³, si Y no está presente,
- 35 independientemente entre sí, iguales a un resto lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, 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 R² o R³ es hidrógeno. R²-R³ puede ser un grupo -CH₂CH₂CH₂CH₂, por consiguiente, Y puede ser un grupo -(CH₂CH₂)-. Los restos hidrocarburo R² y R³ pueden estar substituidos ulteriormente por su parte y portar grupos funcionales, como halógenos, grupos hidroxilo o grupos gliciloxipropilo.
- 40 R⁴ puede ser, independientemente entre sí, 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;
- R⁷ y R⁸ son, independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo,

R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son, independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, 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 alqueno, como también un resto alqueno divalente,

5 con la condición de que los fragmentos con los índices d, e, f y/o h sean libremente permutables entre sí, es decir, sean intercambiables entre sí dentro de la cadena de poliéter, y se puedan presentar distribuidos estadísticamente o en serie a modo de bloques, y siendo intercambiables entre sí, por lo tanto, en la secuencia dentro de la cadena de polímero.

10 A falta de una nomenclatura que describa decididamente su composición, los compuestos de la fórmula (2) se denominan compuestos de sílilo 1 en lo sucesivo, también si la estructura no comprende, en caso dado, las características de un éter polímero en sentido habitual. No obstante, para el especialista es clara y evidente la coincidencia estructural de elementos estructurales de poliéter con los de compuestos de sílilo 1.

15 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 habitual denominar estos compuestos polímeros incluso si no parecen cumplir una definición de polímero análogamente a las directrices OECD o REACH.

25 R¹ es un fragmento que procede del iniciador o de los compuestos iniciadores para la reacción de alcoxilación según la fórmula (3)



30 (el H pertenece al grupo OH de un alcohol o de un compuesto fenólico), pudiéndose emplear iniciadores de la fórmula (3) por separado o en mezclas entre sí, y presentando éstos al menos un grupo hidroxilo reactivo; por consiguiente, el iniciador puede ser también agua.

Como compuestos iniciadores OH-funcionales R¹-H (3) se emplean habitualmente compuestos con pesos moleculares de 18 (agua) a 10.000 g/mol, en especial 50 a 2000 g/mol, y con 1 a 8, preferentemente con 1 a 4 grupos hidroxilo.

35 Como iniciadores de la fórmula (3) se emplean preferentemente aquellos en los que R¹ es un grupo hidroxilo saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, o un resto oxiorgánico más substituido con 1 a 1500 átomos de carbono, que puede estar interrumpido, en caso dado, también por heteroátomos, como O, S, Si o N, o un resto que contiene un sistema oxiaromático; R¹ es preferentemente un grupo alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi, y en especial un resto poliéter, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, o un grupo oxiaromático mono- o policondensado, o un resto orgánico en caso dado ramificado, que contiene silicona.

40 R¹-H puede representar además un siloxano con funcionalidad oxialilo o un polietersiloxano oxifuncional. La longitud de cadena de los restos poliéter que presentan grupos alcoxi, arilalcoxi o alquilarilalcoxi empleables como compuesto iniciador 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.

45 Los compuestos de la fórmula (3) se seleccionan preferentemente a partir del grupo de alcoholes, polieteroles o fenoles. Como compuesto iniciador se emplea preferentemente un alcohol de poliéter mono- o polivalente, o alcohol R¹-H (el H pertenece al grupo OH del alcohol o fenol), o también agua. Ventajosamente se emplean polieteroles de bajo peso molecular con 1 a 8 grupos hidroxilo y pesos moleculares de 50 a 2000 g/mol, que se produjeron por su parte previamente mediante alcoxilación catalizada con DMC, como compuestos iniciadores (3). Cítense como ejemplos de compuestos de la fórmula (3) agua, 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, pentaeritritol, sorbita, azúcares de

celulosa, lignina, o también otros compuestos basados en sustancias naturales, que portan grupos hidroxilo. Además de compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos, es apropiado cualquier compuesto con 1 a 20 funciones OH fenólicas. A éstos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles, bisfenol A y novolacas.

5 Los compuestos producidos de este modo garantizan la libertad sintética de seleccionar entre compuestos de polioxialquileo que presentan grupos alcoxisililo, que contienen funciones alcoxisililo tanto en posición terminal, como también aislados, acumulados a modo de bloques, pero también distribuidos estadísticamente en la cadena de polioxialquileo.

10 Los compuestos de sililo 1 de la fórmula (2) se distinguen por que, respecto a construcción estructural y peso molecular, se pueden obtener selectivamente y de manera reproducible. La secuencia de unidades de monómero se puede configurar de manera variable en amplios límites. Los monómeros de epóxido pueden estar incorporados arbitrariamente a modo de bloques, en serie, o estadísticamente, en la cadena de polímero. Los fragmentos insertados en la cadena de polímero producida mediante la reacción bajo apertura de anillo de los componentes de reacción son libremente permutables entre sí en su secuencia, con la limitación de que anhídridos cíclicos, así como dióxido de carbono, se presentan insertados estadísticamente, es decir, no en bloques homólogos, en la estructura de poliéter.

20 Los compuestos de sililo de la fórmula (2) están constituidos por cadenas substituidas con grupos alcoxisililo, que están altamente funcionalizadas de manera selectiva 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 consiguiente, se pueden adaptar a campos de aplicación de diversos tipos.

Por lo tanto, los índices representados en las fórmulas aquí indicadas, y los intervalos de valores de los índices indicados, se entienden como los valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras presentes de hecho y/o sus mezclas. Esto se aplica también a aquellas fórmulas estructurales representadas exactamente en sí, como por ejemplo para la fórmula (2) y/o (3).

25 Según alcossilano con epoxifuncional empleado y otros monómeros empleados eventualmente, así como, eventualmente, también dióxido de carbono, se pueden obtener compuestos de sililo modificados con éster o carbonato. La unidad de alcoxisililo en el compuesto de la fórmula (2) es preferentemente una unidad de trialcoxisililo.

30 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 producción 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 (2), contienen aquellas con el peso molecular doble, en parte triple, o incluso cuádruple. Por lo tanto, la fórmula (2) representa la realidad química compleja solo de manera simplificada.

40 Por consiguiente, los compuestos de sililo 1 representan composiciones que contienen también compuestos en los que la suma de índices (a) y (b) en la fórmula (2) 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 (2). 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 (2). La presencia de más de una señal en espectros de ²⁹Si-NMR típicos de estos compuestos corrobora la aparición de grupos sililo con diferente tipo de substitución.

45 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 concebibles 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.

50 En el caso de los métodos del estado de la técnica se pueden formar solo prepolímeros terminados en grupos sililo. Los compuestos de sililo 1 empleados como componente reactivo se diferencian de oligómeros o polímeros modificados según métodos clásicos en que, mediante la estructura de cadenas selectiva y la inserción variable de grupos funcionales a modo de bloques, pero también aislados, se forman estructuras que presentan tanto una

funcionalización sililo dispersada o a modo de bloques, distribuida a lo largo de la cadena total, y además pueden portar adicionalmente, pero no de manera forzosa, una funcionalización sililo también en los extremos.

5 Está unida de manera inseparable al procedimiento de alcoxilación de alcoxisilanos epoxifuncionales, presentado en el documento DE 10 2008 000360.3 aún no publicado, la peculiaridad de que en los extremos está siempre presente una funcionalidad OH, procedente de la apertura de anillo de epóxido del último monómero de epóxido en cada caso, bajo enlace al extremo OH-funcional de la cadena creciente. Precisamente esta funcionalidad OH terminal de los compuestos de sililo empleados en este caso como componente reactivo abre su funcionalización ulterior con compuestos que presentan grupos isocianato, bajo formación de un enlace de uretano.

10 Como compuestos que contienen grupos isocianato son apropiados todos los isocianatos conocidos. En el sentido de la enseñanza según la invención son preferentes, por ejemplo, poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con un peso molecular promedio en número inferior a 800 g/mol. A modo de ejemplo, son apropiados diisocianatos de la serie diisocianato de 2,4-/2,6-tolueno (TDI), diisocianato de metildifenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato de naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimethylciclohexilo (diisocianato de isoforona = IPDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-diclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodiclohexilpropano-(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisooctilcianato-4-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno (TMXDI), así como mezclas constituidas por estos compuestos. Son sustancias de partida preferentes para la producción de compuestos que contienen grupos uretano diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano. Son igualmente apropiados como componentes de partida que contienen isocianato productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente consigo mismos o entre sí, para dar uretdionas o isocianuratos. A modo de ejemplo cítense Desmodur[®] N3300, Desmodur[®] N3400 o Desmodur[®] N3600 (todos BayerMaterialScience, Leverkusen,DE). Además, también son apropiados derivados de isocianatos, como alofanatos o biurets. A modo de ejemplo cítense Desmodur[®] N100, Desmodur[®] N75MPA/BA o Desmodur[®] VPLS2102 (todos BayerMaterialScience, Leverkusen,DE). Si se hacen reaccionar tales poliisocianatos con poliéteres de sililo, que presentan más de un grupo OH reactivo en la molécula, se forman copolímeros lineales o ramificados, en los que los fragmentos de poliéter de sililo e isocianato están enlazados entre sí de manera alternante a través de grupos uretano. Si el componente de isocianato se emplea en exceso molar respecto al componente de poliéter de sililo, se producen prepolímeros reactivos que portan grupos NCO en posición terminal, con funcionalidad alcoxisililo adicional. Mediante reacción ulterior en los grupos uretano con isocianatos se pueden construir además estructuras de alofanato e incorporar ramificaciones adicionales en el esqueleto de los prepolímeros.

35 Si en otro caso se emplea el compuesto de sililo 1 en exceso, se producen polioles uretanizados que portan grupos alcoxisililo, con grupos OH terminales.

40 Los compuestos de sililo 1 también pueden estar modificados con isocianatos monofuncionales. En el más sencillo de los casos se hacen reaccionar isocianatos de alquilo, arilo, arilalquilo con los grupo OH del compuesto de sililo, bajo formación del respectivo aducto, y protección terminal simultánea del extremo de cadena reactivo del compuesto de sililo empleado. A tal efecto son apropiados, por ejemplo, isocianato de metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo, dodecilo, estearilo. Isocianatos monofuncionales especialmente apropiados son aquellos que portan por su parte grupos alcoxisililo reticulables en la molécula. A éstos pertenecen preferentemente isocianatoalquil-trialcoxisilanos e isocianatoalquilalquildialcoxisilanos.

45 Como monoisocianatos con funcionalidad alcoxisilano se pueden emplear isocianatotrimetoxisilano, isocianatometiltrióxosilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)-metildietoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrióxosilano y 3-isocianatopropilmetildietoxisilano. Es preferente el empleo de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y - trióxosilano.

50 Por esta vía química se pueden obtener compuestos de sililo modificados enriquecidos respectivamente en un grupo alcoxisililo adicional. La reacción de monoisocianatos con funcionalidad alcoxisilano es conocida hasta la fecha solo de polímeros OH-funcionales convencionales, como poliéteres, que no presentan grupos alcoxisililo en sí mismos. Tales productos y procedimientos se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos.

55 Para el especialista es completamente sorprendente que los prepolímeros endurecibles que presentan grupos uretano, contenidos en las masas endurecibles según la invención, presentan viscosidades sorprendentemente reducidas en comparación directa con compuestos análogos en peso molecular del estado de la técnica, como se dan a conocer, por ejemplo, para los productos Desmoseal[®] en un folleto de Bayer MaterialScience con el título "Prepolymers: Products and Applications", <http://www.bayercoatings.de/BMS/DB->

RSC/BMS_RSC_CAS.nsf/files/Broschueren/\$file/MS00030480-E_ECS_Prepolymer_04_08.pdf, página 18. En éste se indican viscosidades de 35.000 mPas.

5 Los pegamentos y las masas de sellado, agentes aglutinantes y agentes de modificación según la invención también pueden estar modificadas químicamente mediante reacciones sucesivas en las funciones NCO o/y alcoxisililo, a modo de ejemplo mediante reacción con alcoholes mono- o polifuncionales, como metanol, etanol, butanol, glicerina, trimetilolpropano, alcohol 2-etilhexílico o alcoholes fluorados, como 2,2,2-trifluoretanol, o alcoholes acrílicos, como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo o polieterdioles o poliesterdioles o politetrahydrofurano, igualmente mediante reacciones con copolímeros de poliéter de silicona, que presentan restos poliéter OH-funcionales, polímeros aminofuncionales, como poliéteres y polisiloxanos, o 3-aminopropil-trialcoxisilanos, generalmente aminas, alcoxisilanos, cloruros de ácido orgánicos, compuestos orgánicos de flúor, etc., para ajustar o poner de relieve propiedades especiales del prepolímero endurecible de este modo. De esta manera se pueden introducir, en caso dado, otros grupos funcionales en la molécula. También existe la posibilidad de influir selectivamente sobre el peso molecular y/o la viscosidad de los productos. De este modo, se pueden realizar pesos moleculares medios en un amplio intervalo de 500 g/mol a más de 100.000 g/mol.

15 Los pegamentos, masas de sellado, agentes aglutinantes y agentes de modificación que contienen grupos uretano según la invención, se obtienen mediante reacción de uno o varios isocianatos con uno o varios compuestos de sililo 1. En el proceso de producción, las funciones OH de los compuestos de sililo 1 se hacen reaccionar parcial o completamente con grupos isocianato, de modo que, según sustancia de empleo y estequiometría, se producen opcionalmente prepolímeros uretanizados endurecibles OH-funcionales o NCO-funcionales o protegidos en posición terminal. Por esta vía se pueden obtener también sistemas dual-cure, que se pueden endurecer simultánea o sucesivamente mediante reacciones de reticulación en ambos tipos de grupos reactivos.

20 En caso dado se debe procurar que una parte de las funciones NCO se transforme mediante reacciones secundarias, por ejemplo en la formación de alofanatos.

25 Las masas endurecibles según la invención, que contienen polímeros uretanizados y sililados, pueden contener otros componentes que portan grupos reactivos. A éstos pertenecen todos los compuestos con al menos un grupo isocianato, hidroxilo, amino, epoxi y C=C insaturado, como por ejemplo acrilatos, metacrilatos, compuestos de vinilo, alilo.

30 Debido a sus grupos alcoxisililo, y en caso dado isocianato, sensibles a la hidrólisis y tendentes a la reticulación, los pegamentos, masas de sellado, agentes aglutinantes y agentes de modificación según la invención constituyen polímeros endurecibles. Su reticulación para dar productos finales sólidos se efectúa de modo sencillo en presencia de agua, y opcionalmente bajo adición de ácido o base como acelerador, pudiéndose controlar el período de bote abierto mediante aumento de la temperatura durante el proceso de endurecimiento. La estructura de polímero de estos polímeros de uretano reticulables se puede variar de múltiples maneras para adaptar propiedades técnicas de aplicación del producto al respectivo fin de empleo. De este modo, mediante variación de la fracción de unidades alcoxisilano en la cadena de polímero se puede influir sobre la densidad de reticulación, y con ella sobre el perfil de propiedades físico-químico de los polímeros endurecidos en amplios límites. En este caso, los productos dotados en sí mismos de una densidad de funcionalización de alcoxisililo considerable, son generalmente líquidos convenientemente manejables, de modo que, también en el caso de uniones por pegado deseadas, altamente reticuladas, convenientemente adhesivas, no se registran limitaciones respecto a la aplicación de estos componentes. Esta observación diferencia la enseñanza según la invención del modo de proceder presentado en el documento DE 10 2006 054 155, que prescinde de la introducción de monómeros de silano libres como componentes de formulación en las recetas finales, para garantizar que se obtenga la densidad de reticulación necesaria, con aumento de la viscosidad de elaboración simultáneamente reducido. Los polímeros endurecibles uretanizados, apenas limitables en su pluralidad estructural, que presentan grupos alcoxisililo, abren una libertad de estructura, que cumple requisitos técnicos de aplicación casi arbitrarios, al especialista familiarizado con la química de polímeros mediante la incorporación, por ejemplo, de ésteres, carbonatos y elementos estructurales aromáticos en el compuesto de sililo 1, y mediante la variación del componente de isocianato.

40 Como es sabido por el especialista, la reticulación o el endurecimiento de grupos alcoxisililo se efectúa 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 alcoxí unidos a silicio se disocian como correspondientes alcoholes, y se forman grupos SiOH. En el caso de autocondensación, éstos últimos condensan a continuación bajo formación de puentes Si-O-Si, y forman materiales polímeros. Alternativamente, los intermedios SiOH-funcionales reaccionan con sustratos que presentan grupo reactivos, por ejemplo de modo especialmente conveniente con superficies de silicato que portan funciones OH, y conducen a un anclaje químico excelente en el respectivo sustrato. Se puede influir sobre la velocidad de endurecimiento de múltiples maneras mediante adición de catalizadores o variación de temperatura. Si el prepolímero de silano contiene además grupos NCO, éstos se pueden endurecer en presencia, por ejemplo, de compuestos OH-funcionales, como agua, alcoholes, dioles, polioles, polieteroles, compuestos

hidroxílicos aromáticos y/o aminas, diaminas, poliaminas. Como componente reactivo se pueden emplear aminas, que participan por una parte en el endurecimiento bajo formación de grupos urea, y por otra parte pueden tener acción catalítica respecto a la reticulación de grupos alcoxisililo.

5 Como catalizadores para la reticulación, o bien el endurecimiento, así como para la fijación química de prepolímeros de alcoxisililo que portan grupos uretano sobre la superficie de partículas y macroscópica, se pueden emplear los catalizadores de poliuretanización, alofanatización o biuretización conocidos, que son familiares en sí para el especialista, o bien los catalizadores conocidos por la literatura y empleados habitualmente para la hidrólisis y condensación de alcoxisilanos. Entre éstos cuentan compuestos, como por ejemplo las sales de cinc octoato de cinc, acetilacetato de cinc y II-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 (etilhexanoato de cinc (II)) y de compuestos tetraalquilamónicos, de modo especialmente preferente los de octoato de cinc. Además se pueden emplear como catalizadores los compuestos 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), compuestos de aluminio, como triisopropilato de aluminio, tri-sec-butilato de aluminio y otros alcoholatos, así como acetilacetato de aluminio, compuestos de calcio, como etilendiaminotetraacetato de calcio-disodio o diacetilacetato de calcio, o también aminas, 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 inorgánicos, como ácido acético, ácido trifluoroacético, 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.

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 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. El catalizador, o bien la fase fotolátente, se emplea en cantidades de un 0,001 a un 10,0 % 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 agente de modificación. El catalizador, o bien la base fotolátente, 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.

35 Por lo demás, los pegamentos y las masas de sellado, los agentes aglutinantes y de modificación, pueden contener otros silanos reactivos, preferentemente alcoxisilanos.

Estos alcoxisilanos pueden ser tanto silanos monómeros, como los de la fórmula (4), como también silanos unidos a polímero,



representando U grupos V iguales o diferentes, no hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brønstedt a temperaturas hasta 100°C, V = grupos iguales o diferentes hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brønstedt a temperaturas hasta 100°C o grupos hidroxilo, y x = 1, 2, 3 o 4. En el ámbito de esta invención, hidrolizable significa que al menos un 80 % de grupos se pueden hidrolizar, y disociar de este modo, bajo las condiciones seleccionadas.

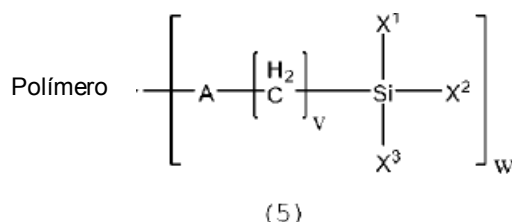
50 La cadena de alquilo puede presentar 0 a 50, preferentemente 0 a 22 átomos de carbono, y estar substituida también por heteroátomos, como oxígeno o nitrógeno o azufre, o puede ser también un resto silicona. El resto aromático puede ser también heteroaromático. En caso dado, los restos A y B pueden presentar uno o varios substituyentes habituales, como por ejemplo halógeno o alcoxi.

55 Los restos U no hidrolizables según la fórmula (4) con grupos funcionales se pueden seleccionar a partir del grupo de restos glicidilo o glicidiloxialquileno, como por ejemplo β-glicidiloxietilo, γ-glicidiloxipropilo, δ-glicidiloxipropilo, ε-glicidiloxipentilo, ω-glicidiloxihexilo o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, los restos metacriloxialquileno y acriloxialquileno, como por ejemplo metacriloximetilo, acriloximetilo, metacriloxietilo, acriloxietilo, metacriloxipropilo, acriloxipropilo, metacriloxibutilo o acriloxibutilo, y el resto 3-isocianatopropilo, y/o resto cíclico y/o lineal que contiene grupos (poli)uretano y/o que contiene urea y/o que contiene grupos (poli)amino.

Está especialmente extendido el empleo de compuestos de baja viscosidad, monómeros, que portan grupos trimetoxisililo y trietoxisililo, que, en presencia de humedad del aire y catalizadores apropiados, casi siempre ya a temperatura ambiente, son aptos para condensar entre sí bajo eliminación de grupos alcoxi y formación de enlaces Si-O-Si. Tales silanos organofuncionales monómeros 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 hexadeciltrimetoxisilano. Para el especialista es conocida esencialmente la metodica.

10 Los polímeros que sililados que presentan grupos uretano se pueden emplear igualmente en mezclas con todos los compuestos con funcionalidad sililo, que presentan al menos un grupo alcoxisililo unido a un esqueleto de polímero.

Tales polímeros modificados con silano son compuestos de silano del tipo de la fórmula (5)



siendo

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

15 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.

20 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 (5) empleados preferentemente en mezclas con los polímeros de sililo que presentan grupos uretano cuentan los denominados polímeros terminados con α -silano, cuyos grupos alcoxisililo reactivos están separados de un grupo A nitrogenado unido a polímero solo mediante una unidad metileno ($v = 1$), como se describe en los documentos WO 2005/100482 y EP-A1-1 967 550. Otros polímeros de silano de la fórmula (5) empleables en composiciones endurecibles según la invención son aquellos en los que los grupos silano están unidos a un esqueleto de polímero en posición terminal a través de una unidad de propileno ($v = 3$), y en los que A representa un grupo uretano. En este caso son preferentes óxidos de polialquileno, especialmente polipropilenglicoles ($w = 2$), con funciones silano en cada uno de ambos extremos, como se describe en el documento EP-A1-1 824 904. Compuestos de la fórmula (5) igualmente apropiados como componentes de mezcla son poliuretanos terminados en silano, cuya producción 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 aglutinante A es un resto que porta grupos uretano y urea. Otros polímeros empleables en el sentido de la invención son poliéteres exentos de uretano y urea terminados en sililo, de la fórmula (5), con A igual a oxígeno, en los que los grupos alcoxisililo terminales están unidos directamente al esqueleto de 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 (5) preferentemente el valor 3, y w preferentemente el valor 2, y se encuentran disponibles como productos MS-Polymer® de Kaneka. También polisiloxanos que portan grupos alcoxisililo, como se describen, por ejemplo, en el documento WO 2007/061847, son combinables con los polímeros uretanizados y sililados según la invención.

Es objeto de la invención el empleo de masas endurecibles, que contienen los prepolímeros de alcoxisililo que presentan grupos uretano, y en caso dado al menos un componente de alcoxisilano ulterior según la fórmula (4) o (5), como pegamentos, masas de sellado, agentes aglutinantes o agentes de modificación.

Las mezclas endurecibles pueden contener además uno o varios compuestos de isocianato, hidroxilo y/o amina.

- 5 Generalmente se deja al experto seleccionar los componentes apropiados para el perfil de propiedades deseado, para generar sistemas copolímeros adaptados de manera optimizada. Por consiguiente, mediante las composiciones según la invención se dispone de un sistema de diferentes perfiles de propiedades, a partir del cual se puede seleccionar una composición optimizada correspondientemente a la aplicación.

- 10 La introducción según la invención de grupos uretano en la estructura de prepolímero permite combinar las buenas propiedades de adherencia sobre diversos sustratos, la alta estabilidad frente a disolventes, productos químicos e influencias atmosféricas, conocidas de los poliuretanos puros, así como su flexibilidad mecánica, con las preferencias de poliéter de sililo endurecible.

- 15 Sorprendentemente, incluso los aductos de poliéter de sililo-isocianato uretanizados dotados de densidad de funcionalización de alcoxisililo considerable son casi siempre líquidos de baja viscosidad, convenientemente manejables, de modo que, también en el caso de uniones por pegado deseadas, altamente reticuladas, convenientemente adhesivas, no se registran limitaciones respecto a la aplicación 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 obtenga la densidad de reticulación necesaria, con aumento de la viscosidad de elaboración simultáneamente reducido. Los polímeros endurecibles uretanizados, apenas limitables en su pluralidad estructural, que presentan grupos alcoxisililo, abren ya una libertad de estructura, que cumple requisitos técnicos de aplicación casi arbitrarios, al especialista familiarizado con la química de polímeros mediante la incorporación, por ejemplo, de ésteres, carbonatos y elementos estructurales aromáticos.

- 25 Las masas endurecibles y prepolímeros obtenidos conforme al procedimiento según la invención, así como las composiciones que las contienen, son apropiados como sustancias básicas para la producción de una pluralidad de productos aplicables industrialmente. Por lo tanto, otro objeto de la invención es también el empleo de composiciones endurecibles que contienen grupos uretano para la producción de o como, a modo de ejemplo, pegamentos, masas de sellado, masas para juntas, agentes aglutinantes, agentes de revestimiento de superficie, reticulantes reactivos, agentes adhesivos, agentes de hidrofobización, agentes humectantes, imprimadores y/o agentes de modificación de superficie, agentes de hidrofobización para construcción, aditivos en formulaciones de esmalte o esmalte de uñas.

- 35 Las masas endurecibles son apropiadas para los más diversos sustratos macroscópicos o microscópicos, a modo de ejemplo seleccionadas a partir del grupo de: metales y/u óxidos metálicos, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, madera, materiales de madera, fibras naturales, así como, por ejemplo, también corcho y/o materiales generalmente de silicato, hormigón, mortero, yeso, mampostería, y/o partículas, partículas oxídicas, ácido silícico pirógeno, ácidos silícicos de precipitación, partículas de cuarzo y otras partículas de óxido inorgánicas, partículas de vidrio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxidos de hierro, óxidos de cobre, caolín, wollastonita, talco, mica, feldspatos, hidróxidos, trihidróxido de aluminio, dihidróxido de magnesio, boehmita, hidrotalcita, y pigmentos de hierro hidroxídicos, FeO(OH), carbonatos, carbonato de calcio y/o dolomita, hierro, 40 cobre, cinc, níquel, aluminio, magnesio, aleaciones metálicas y/o materiales que contienen carbono, grafito y/u hollín, sustratos orgánicos en partículas, resinas de silicona, siliconas organomodificadas, polímeros orgánicos y/o biopolímeros, cuero, papel tisú, papel y/o sus mezclas. De este modo, se muestra extremadamente ventajosa la incorporación selectiva de agrupaciones alquilsililo ancladas a través de procesos hidrolíticos en mampostería, hormigón, mortero, etc, en el empleo de sistemas con tal acabado en el sector de construcción, donde se trata del sellado conectivo y aislante, por ejemplo, de bastidores para ventanas y puertas en obras brutas.

Las masas endurecibles según la invención, y también las composiciones que las contienen, se pueden emplear en forma de disoluciones, o también emulsiones o suspensiones o espumas. El disolvente o el agentes de suspensión/emulsionante se puede seleccionar según aplicación. Además de agua, entran en consideración disolventes aromáticos y no aromáticos, también alcoholes, hidrocarburos, etc.

- 50 No obstante, en el ámbito de la creciente conciencia medioambiental, la adición de disolventes orgánicos para la reducción de la viscosidad de formulaciones para la modificación de superficies se ha criticado cada vez más en los últimos años. Como alternativa se ofrece aplicar los compuestos de sililo que presentan grupos uretano en la forma de una emulsión acuosa.

Otro empleo de las masas uretanizadas endurecibles que portan grupos alcoxisililo son emulsiones acuosas, obtenidas según el procedimiento dado a conocer en el documento DE 10 2009 022630.3. A pesar de la sensibilidad a la hidrólisis sospechada, y debida a causas estructurales, de los prepolímeros reactivos, sorprendentemente ahora se descubrió que éstas se pueden transformar en emulsiones estables. Una emulsión se denomina estable si la emulsión no muestra signos de descomposición a simple vista preferentemente tras un mes de almacenaje a temperatura ambiente, pero al menos tras una semana de almacenaje a temperatura ambiente. En este caso, la descomposición de una emulsión se define como la separación en una fase macroscópica oleaginosa, o bien acuosa. Una emulsión se denomina estable a la hidrólisis si, tras un mes de almacenaje a temperatura ambiente, pero al menos tras una semana de almacenaje a temperatura ambiente, el contenido en alcohol libre en la emulsión corresponde a una disociación de un máximo de un 10 % en peso de los grupo alcoxisililo emulsionados.

La fracción másica óptima de agua, o bien polímero, es dependiente de la aplicación. Se deja al especialista el encontrar la fracción másica de polímero reactivo óptima para un intervalo de aplicación determinado. Sin embargo, para el especialista es común que la fracción preferente de agua en tales emulsiones se sitúe entre un 10 % en peso y un 97 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 20 % en peso y un 90 % en peso, y en especial por encima de un 30 % en peso.

Como emulsionantes para tales emulsiones, en principio entran en consideración todos los emulsionantes aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros, así como mezclas de emulsionantes. Son ejemplos preferentes de tales emulsionantes etoxilatos de alcohol, etoxilatos de ácido graso, ésteres etoxilados y ésteres de sorbitano (etoxilados). La fase acuosa de las emulsiones puede contener cargas hidrófilas, inorgánicas, para la modificación de las propiedades mecánicas de los revestimientos según la invención, con la condición de que estas cargas hidrófilas se añadan posteriormente a la emulsión ya estabilizada. Puede ser ventajoso que la superficie de las cargas empleadas presente al menos un grupo funcional, de modo que, tras secado, o bien descomposición de la emulsión, se produzcan reacciones químicas entre grupos funcionales reactivos de los compuestos de sililo que contienen grupos uretano con los de la superficie de la carga. Son ejemplos de tales cargas ácido silícico pirógeno y precipitado, óxidos inorgánicos, como óxido de aluminio, dióxido de titanio y dióxido de circonio, vidrio y cuarzo, hidróxidos, como hidróxido de aluminio y magnesio, silicatos, como wollastonita, mica, caolín y talco, carbonato de calcio y otros carbonatos, metales, como cobre, cinc y níquel, y aleaciones metálicas, así como grafito y hollín.

Por lo demás, la emulsión puede contener silanos de bajo peso molecular, organofuncionales e insolubles en agua, como se describen anteriormente. La emulsión puede contener igualmente catalizadores para la fijación de los compuestos de sililo que contienen grupos uretano a una superficie.

Del mismo modo se pueden añadir a las emulsiones otras sustancias funcionales. Entre éstas cuentan, a modo de ejemplo, aditivos reológicos, antiespumantes, agentes de ventilación, polímeros filmógenos, sustancias antimicrobianas y conservantes, antioxidantes, colorantes, agentes de coloración y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, agentes adhesivos y/o diluyentes reactivos, así como plastificantes y complejantes. También se pueden añadir a las mezclas agentes auxiliares de pulverización, agentes humectantes, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas, sustancias perfumantes, agentes antisolares, capturadores de radicales, filtros UV, así como otros estabilizadores.

Otro objeto de la invención es el empleo de emulsiones y/o suspensiones que contienen las masas endurecibles según la invención, conteniendo las emulsiones y/o suspensiones compuestos seleccionados, a modo de ejemplo, a partir de los grupos de catalizadores, bases fotolatentes, aditivos para la modificación de propiedades reológicas, cargas hidrófilas, silanos y/o siloxanos organofuncionales y/o parcialmente solubles y/o insolubles en agua, sustancias auxiliares, sustancias filmógenas, sustancias antimicrobianas y conservantes, agentes dispersantes, antiespumantes y agentes de ventilación, colorantes, agentes de coloración y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, agentes adhesivos y/o diluyentes reactivos, plastificantes y complejantes, agentes auxiliares de pulverización, agentes humectantes, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas y/o sustancias perfumantes, agentes antisolares, capturadores de radicales, filtros UV y/o estabilizadores.

Otro objeto de la invención es el empleo de las masas endurecibles y/o las emulsiones y/o suspensiones como materias primas para esmaltes, tintas, agentes de separación, pegamentos, productos cosméticos, revestimientos resistentes a arañazos, agentes protectores de construcción, agentes anticorrosión y/o masas de sellado, para el revestimiento de papel, partículas; fibras textiles y de vidrio, para el revestimiento de cargas para papel, para la generación de superficies antiestáticas, y/o como material de partida para la producción de piezas de goma a base de óxido de polipropileno.

Las masas endurecibles según la invención se pueden emplear como agente aglutinante, es decir, para la unión de sustratos del mismo o diferente tipo entre sí. En el caso de sustancias a unir, o bien a pegar entre sí, se puede tratar, por ejemplo, de vidrio, metales, materiales sintéticos, madera o materiales de construcción, como hormigón,

clinkers, cerámica, piedra. En la producción de materiales de madera, como por ejemplo placas de virutas, placas de OSB o MDF, éstos sirven para el pegado de las partículas de madera o corcho (también virutas de madera o fibras de madera), y de este modo se encuentran disponibles para suelos, parquet y aplicaciones de laminado como sustitución de aminoplásticos o composiciones adhesivas de isocianato. Las masas endurecibles según la invención pueden poseer también propiedades termoplásticas, y con ello servir también para la producción de piezas moldeadas, en las que es necesario un comportamiento de fluidez dependiente de la temperatura. Las masas moldeadas se pueden emplear en procedimientos como, a modo de ejemplo, moldeo por inyección, extrusión o prensado en caliente. Los polímeros según la invención se pueden emplear preferentemente sin catalizadores, de modo que se suprime un reticulado y endurecimiento subsiguiente durante el proceso de conformación. Tras el reticulado, los polímeros que portan grupos sililo, y en caso dado NCO, se transforman en productos duroplásticos. Las masas endurecibles según la invención se aplican igualmente en el sector de poliuretanos. Según éstos presenten grupos hidroxilo o isocianato terminales, pueden adoptar la función de componente de polioliol y/o isocianato en sistemas de poliuretano conocidos por el especialista. En tales sistemas, los prepolímeros dotados de grupos alcoxisililo que reticulan con humedad se emplean preferentemente en mezcla con otros polioles, o bien compuestos de isocianato convencionales. El empleo de tales componentes que portan grupos alcoxisililo en sistemas de PU posibilita la unión reactiva de los poliuretanos y espumas de poliuretano producidos sobre diversas superficies de sustrato.

Por lo tanto, son un objeto de la invención masas endurecibles, producidas mediante una reacción de al menos un compuesto de sililo 1 con al menos un compuesto de isocianato como componente de composiciones empleables como pegamento, agente aglutinante y/o de revestimiento, entre otros como componente en sistemas de poliuretano.

Las superficies a revestir se pueden recubrir mediante procedimientos conocidos, como pulverización, extensión, inmersión, etc. Las superficies a pegar se presan preferentemente en el procedimiento. La aplicación de la mezcla (composiciones), en caso dado espumable, para la producción del pegado se efectúa preferentemente a partir de una cápsula de presión, efectuándose la formación de espuma a través del agente propulsor contenido en la mezcla, en caso dado liberado también mediante reacción química. En el caso de compresión de las superficies a pegar, la estructura celular de la espuma se destruye, de modo preferente al menos de manera sensible. Por consiguiente, si se ha comprimido entre áreas a pegar, la espuma está constituida por burbujas de gas en menos de un 60 % de su volumen, de modo especialmente preferente en menos de un 40 % de su volumen, y en especial preferentemente en menos de un 20 % de su volumen. En una forma de realización preferente, al menos una de las superficies a unir se humedece antes de la aplicación de la espuma según la invención. De modo muy especialmente se humedece una de las superficies a unir, mientras que la espuma se aplica respectivamente sobre la otra superficie. A continuación se comprime la espuma entre ambas superficies. En este caso, la alta resistencia inicial de la espuma se puede atribuir a un fenómeno sorprendente para el especialista. De este modo, la fuerza adhesiva de la espuma – diferente que en el caso de pegamentos reticulantes con silano convencionales – se desarrolla no solo a través de la reticulación de silano química. En su lugar, en este caso, además de este proceso de endurecimiento químico se muestra adicionalmente otro efecto físico notable, como es conocido, por lo demás, solo en pegamentos de contacto, en los que el desarrollo de resistencia se efectúa solo a través de la evaporación de disolventes añadidos. En la espuma, la función de este disolvente se adopta por el agente propulsor, o bien la mezcla de agentes propulsores. No obstante, por el contrario que en pegamentos de contacto, que se endurecen apenas muy lentamente, los agentes propulsores no se evaporan lentamente, sino de manera repentina en grandes partes ya en el espumado de la mezcla espumable. En este caso, éstos se espuman para dar el material celular, permaneciendo la espuma, de manera sorprendente, extremadamente móvil a pesar de una viscosidad muy elevada tras evaporación del agente propulsor, de modo que la espuma se puede comprimir sin problema mediante prensado de las superficies a pegar. En el prensado de la espuma se produce una capa de pegamento uniforme y fina entre las superficies a pegar, y las superficies se humectan convenientemente, de modo que se puede obtener una acción adhesiva óptima. A continuación, ésta se intensifica adicionalmente mediante las reacciones de endurecimiento químicas en desarrollo.

Por consiguiente, otro objeto de la invención es un procedimiento para el pegado de superficies, en el que se pone a disposición una masa espumable endurecible, que se espuma para dar un material celular entre las superficies a pegar, o bien la espuma obtenible tras la mezcla se aplica sobre una de las superficies a pegar o entre las superficies a pegar tras el espumado, y a continuación se comprime la espuma entre las superficies a pegar.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la unión de superficies, en el que la masa endurecible se aplica sobre al menos una de las superficies a unir o se aplica entre las superficies a unir, y a continuación se pega bajo endurecimiento.

Otro objeto de la invención es un procedimiento análogo para el compactado o puenteado o relleno de superficies, grietas o ranuras, en el que una masa endurecible se aplica entre las superficies a compactar, y a continuación se

endurece garantizando la hermeticidad. En ambos procedimientos análogos, la masa endurecible se puede aplicar en forma de una espuma.

5 Si estas composiciones según la invención deben ser espumables, éstas contienen uno o varios agentes propulsores, en caso dado formados por vía química y/o física. Por lo tanto, otro objeto de la invención son también las masas endurecibles, que contienen uno o varios agentes propulsores, en caso dado formados por vía química y/o física, y las espumas producidas con los mismos. Otro objeto es un procedimiento para la unión de superficies, en el que se aplica la masa endurecible en forma de una espuma.

El elevado poder adhesivo inicial de la espuma se favorece mediante una densidad de espuma lo más elevada posible. Por consiguiente, se pueden obtener composiciones de espuma que contienen

10 (A) los prepolímeros uretanizados que portan grupos sililo, y

(B) menos de un 15 % en peso de agentes propulsores, referido a la mezcla total.

15 La mezcla contiene preferentemente menos de un 15 % en peso de agentes propulsores, referido a la mezcla total. Como agentes propulsores son apropiados gases condensables ya a presiones relativamente reducidas, que se pueden emplear también para la producción de espuma de montaje pulverizable. Los agentes propulsores de uso común son, a modo de ejemplo, hidrocarburos con 1 a 5, en especial 3 a 5 átomos de carbono en cada caso, 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 dimetiléter, así como mezclas correspondientes. El contenido en agentes propulsores 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 agentes propulsores se sitúa preferentemente en un máximo de un 20 10 % en peso, de modo especialmente preferente en un máximo de un 7 % en peso, referido a la mezcla total. La formación de espuma se puede efectuar también sin adición de un agente propulsor en base puramente química, pero aquí preferentemente en el caso de un endurecimiento por templado o en caliente. En este caso, en el calentamiento de la mezcla adhesiva se forma un agente propulsor de baja volatilidad, que comprende, a modo de ejemplo, alcoholes, como metanol, etanol, que se producen a partir de la hidrólisis del grupo alcoxisililo. También 25 agua o un disolvente inerte a temperatura elevada pueden servir como agente propulsor. Si se desea un revestimiento de un substrato también se puede prescindir del agente propulsor y ajustar selectivamente las propiedades materiales necesarias para revestimientos, en caso dado mediante adición de disolventes u otros aditivos y adyuvantes.

30 Las masas reactivas uretanizadas y con funcionalidad silano endurecibles son también extraordinariamente apropiadas para la modificación de superficies planas y/o de partículas.

35 En este caso se entiende por modificación la unión química o física de un agente de modificación a la respectiva superficie sólida. En este caso, la modificación puede ser parcial o completa de manera opcional, respecto a la superficie sólida, pudiendo estar revestida la superficie del producto sólido con una monocapa cerrada, o también con una multicapa. Una modificación en el sentido de esta definición incluye también revestimientos de superficie de manera concomitante, que abarcan generalmente toda la superficie, como por ejemplo en esmaltes, pinturas y/o, por ejemplo, agentes de hidrofobización. Las modificaciones de superficies o partículas para la modificación de superficies se llevan a cabo por múltiples motivos y según los más diversos procedimientos, y son conocidas por el especialista a partir de la bibliografía. Las modificaciones sirven en general para adaptar selectivamente las propiedades químicas y físicas de superficies de un material soporte al fin de empleo deseado en cada caso, 40 mediante aplicación de una capa de un agente de modificación, casi siempre fina. Por ejemplo, los agentes de modificación cumplen funciones importantes como agentes adhesivos, imprimadores, esmaltes, agentes de hidrofobización, o agente humectantes. A todas las variantes de revestimientos es común la aplicación de una capa lo más adhesiva posible sobre el respectivo substrato mediante empleo de un agente de modificación frecuentemente líquido o pulverulento, fácil de aplicar. Por consiguiente, en ningún caso se asegura la incorporación orientada de grupos de anclaje silano a los puntos del polímero que requieren su acción positiva. Según tipo de 45 superficie a modificar, la naturaleza química-física del respectivo agente de modificación y el objetivo técnico de aplicación de la modificación de superficie pretendida, se aplican procedimientos de aplicación de capa muy diferentes. Por ejemplo, además de procedimientos térmicos y electroquímicos, juegan un papel destacado en especial procedimientos de modificación químicos.

50 La buena adherencia sobre los más diversos substratos se basa en la alta densidad de grupo de anclaje silano, eventualmente favorecida por reacciones accesorias de funciones NCO del prepolímero con grupos reactivos sobre la superficie del substrato, en combinación con fuertes interacciones físicas de los grupos uretano con grupos polares químicos, como grupos OH, sobre la respectiva superficie del substrato. La ausencia de otros grupos sililo

en las estructuras del documento DE 10 2004 018548 dentro de la cadena de polímero básica, por ejemplo como grupos laterales, limita la densidad de reticulación, así como la adherencia tras el endurecimiento.

5 Su reticulación para dar productos finales o su unión química/física sobre superficies reactivas, por ejemplo sobre superficies de partículas, se efectúa de manera sencilla, opcionalmente bajo adición de agua, ácido o base, o compuestos metálicos como acelerador, pudiéndose controlar el tiempo de endurecimiento mediante aumento de la temperatura durante el proceso de endurecimiento. Las superficies pueden presentar configuración microscópica, a modo de ejemplo en forma de partículas o aglomerados de partículas, y/o macroscópica en forma de productos planos o fibras, o cuerpos tridimensionales similares.

10 Según la invención, las superficies de partículas sólidas, o también porosas, se pueden revestir superficialmente con métodos conocidos por el estado de la técnica. A éstos pertenece la aplicación por tobera de compuestos de sililo uretanizados sobre las partículas bajo mezclado, amasado y/o calentamiento, en caso dado en presencia de catalizadores de reticulación apropiados. Del mismo modo, los agentes de modificación según la invención se pueden aplicar en forma pura o a partir de disolventes orgánicos y/o inorgánicos apropiados sobre las superficies de partículas, donde éstos pueden reaccionar entonces bajo enlace covalente. Es igualmente posible aplicar emulsiones de los agentes de modificación según la invención en medios apropiados, en caso dado bajo adición de adyuvantes, otros agentes de modificación y emulsionantes y/o agentes humectantes, sobre las superficies de partículas. También la modificación de superficies de partículas en una matriz de partículas (pre)dispersadas, a modo de ejemplo de cargas particulares o partículas funcionales (pre)dispersadas en un polímero o en un esmalte, es posible mediante adición de agentes de modificación a los correspondientes sistemas bajo entremezclado, en caso dado bajo calentamiento y/o adición de un catalizador apropiado. En cualquier caso, a los compuestos de sililo que contienen grupos uretano se pueden añadir aún otros componentes, como por ejemplo silanos monómeros, oligómeros o polímeros, u otros componentes que portan grupos reactivos, así como materiales que se endurecen o se absorben según un mecanismo diferente, como por ejemplo acrilatos, epóxidos, isocianatos, carboxilatos, hidróxidos, lactonas, lactamas, entre otros. También se pueden emplear varios de los compuestos de sililo que contienen grupos uretano mezclados entre sí. Las superficies a modificar pueden ser de naturaleza microscópica o macroscópica y estar constituidas, por consiguiente, por partículas aisladas o agregadas. Los sustratos o las partículas a modificar pueden ser de diferente procedencia, de diferente tamaño, o bien distribución de tamaños de partícula, así como de diferente morfología (esférica, en forma de plaquetas (con diferentes relaciones de aspecto), y ser fibrosos, estar agregados de manera fractal, cúbicos o en forma de paralelepípedo, entre otros), y presentar diferentes estados de aglomeración; a éstos pertenecen, a modo de ejemplo, partículas oxídicas, como ácido silícico pirógeno, a modo de ejemplo AEROSIL[®]e de EVONIK Degussa GmbH, ácidos silícicos precipitados, a modo de ejemplo SIPERNAT[®]e de EVONIK Degussa GmbH, partículas de cuarzo y otras partículas de óxido inorgánicas, como partículas de vidrio, dióxido de titanio, como por ejemplo AEROXIDE[®] TiO₂ P25 y AEROXIDE[®] TiO₂ P90 de EVONIK Degussa GmbH, óxido de aluminio, como por ejemplo AEROXIDE[®] Alu C de EVONIK Degussa GmbH, dióxido de circonio y/o dióxido de cerio, óxidos de hierro, óxidos de cobre, entre otros, partículas de silicato, como por ejemplo partículas de caolín, wollastonita, talco, mica, feldespatos, entre otros, hidróxidos, como trihidróxido de aluminio y/o dihidróxido de magnesio, boehmita, hidrotalcita, materiales generalmente de silicato, hormigón, mortero, yeso, mampostería, partículas oxídicas, pigmentos de hierro hidroxídicos, como por ejemplo FeO(OH), carbonatos, como por ejemplo carbonato de calcio y/o dolomita, metales, como hierro, cobre, cinc, níquel, aluminio, magnesio, entre otros, aleaciones metálicas y/o materiales que contienen carbono, como por ejemplo grafito y/u hollín, entre otros. Como sustratos orgánicos en forma de partículas son empleables partículas, por ejemplo, de resinas de silicona, siliconas organomodificadas, polímeros orgánicos y/o biopolímeros, entre otros. Las diferentes partículas se pueden modificar también superficialmente en mezcla. La proporción de masa de partícula respecto a masa endurecible es dependiente de la superficie de partícula accesible, del grado de modificación deseado y del peso molecular del agente de modificación. Respecto a la masa de partículas a modificar, el agente de modificación, o bien la masa endurecible según la invención, se puede presentar en proporción másica de masa de partícula : masa endurecible en el intervalo de 1:10 a 1.000.000:1, preferentemente de 1:1 a 10.000:1, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 2:1 a 1.000:1.

50 Si se observa el peso de partícula en relación con la mezcla total que se emplea para la modificación superficial, constituida por composiciones que contienen la masa endurecible o las masas endurecibles según la invención, o agentes de modificación, en caso dado catalizador, disolvente, compuestos de silano ulteriores, así como otros adyuvantes, la proporción másica de peso de partícula : mezcla de modificación se puede situar en el intervalo de 1:1.000 a 100.000:1, preferentemente en el intervalo de 1:100 a 1.000:1, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2:1 a 1.000:1.

55 Las superficies macroscópicas se pueden revestir igualmente con los compuestos de sililo que contienen grupos uretano según métodos conocidos por el estado de la técnica. En este caso, los agentes de modificación se pueden emplear para la modificación superficial en forma pura, o bien en mezcla con otros componentes, por ejemplo disolventes inorgánicos y/u orgánicos, componentes reactivos, como silanos monómeros, oligómeros o polímeros,

acrilatos, epóxidos, compuestos hidroxílicos, aminas, entre otros, así como otros componentes de revestimiento o adyuvantes.

5 En este caso, la aplicación de compuestos de sililo que contienen grupos uretano se puede efectuar en forma pura, en disolventes orgánicos o inorgánicos, como emulsiones acuosas, como mezclas de compuestos de sililo que contienen grupos uretano con otros componentes que portan grupos sililo, en combinación con agentes de modificación funcionalizados de otro modo, como por ejemplo isocianatos, compuestos hidroxílicos, epóxidos, acrilatos, aminas.

10 La modificación de superficies macroscópicas con los materiales descritos se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, como revestimiento por inmersión, pulverización o centrifugado, inundación, nebulización, aplicación por pincel, aplicación por rodillo, estampado, serigrafía, aplicación por sello y – en el caso de consistencia apropiada de las recetas empleadas para la modificación superficial según la invención – también mediante procedimientos de revestimiento pulverulento. Además, también es posible emplear emulsiones de los compuestos de sililo que contienen grupo uretano en disolventes orgánicos y/o inorgánicos apropiados, en caso dado bajo adición de otras sustancias, como por ejemplo componentes de revestimiento, sustancias auxiliares, como por ejemplo agentes humectantes, emulsionantes y/o aditivos reológicos, así como cargas y/o partículas funcionales, para la modificación de las superficies.

20 Son ejemplos de tales superficies superficies macroscópicas y microscópicas, como superficies de vidrio, esmaltes, metales, materiales semiconductores, materiales oxidicos, como piedras, hormigones o morteros, madera, fibras, tejidos y partículas orgánicas e inorgánicas, polímeros, biopolímeros, corcho, cuero, papel, papel tisú, entre otros.

25 Las posibilidades de aplicación de superficies o superficies de partículas modificadas de tal manera son múltiples. De este modo, las partículas tratadas de tal manera se pueden emplear, a modo de ejemplo, como cargas para polímeros, o bien la producción de compuestos polímeros, nanocompuestos y mezclas madre. En este caso, el empleo de compuestos de sililo que portan grupos uretano según la invención se puede realizar de modo que las partículas a modificar se modifiquen en un proceso previo y se dispersen en el polímero a continuación, pero también es posible añadir los compuestos de sililo que portan grupos uretano en la dispersión de las cargas en el respectivo polímero, a modo de ejemplo a través de una dosificación líquida en la extrusora bajo conexión subsiguiente de un tramo de dispersión efectivo. Sorprendentemente, por regla general se consiguió la modificación de superficie de partículas con los compuestos de sililo que portan grupos uretano sin una aglomeración o agregación de materiales en forma de partícula a modificar, a pesar del carácter multifuncional de los prepolímeros.

35 Las partículas modificadas superficialmente según la invención se pueden emplear además como componentes de diluyentes reactivos, emulsiones, agentes humectantes, esmaltes, agentes adhesivos, agentes aglutinantes, plastificantes, agentes tixótrópicos, fungicidas, agentes ingífugos, pigmentos, cargas, aditivos funcionales en materiales sintéticos, espumas polímeras, resinas orgánicas o resinas de silicona, en caso dado bajo unión reactiva a las respectivas matrices, rectificadores del índice de fluidez en fusión en aplicaciones de moldeado por inyección, aditivos deslizantes textiles o para fibras, agentes de deslizamiento, agentes de mateado, ad- o absorbentes, partículas autodispersantes, emulsiones en forma de partículas, antiespumantes, agentes aglutinantes para masas cerámicas, agentes protectores de construcción, agentes de encapsulado, sellados, aditivos antiestáticos, adyuvantes de dispersión, aditivos microbicidas, marcadores fluorescentes, pigmentos de efecto, agentes de mateado, agente separadores, revestimientos de cable estables a alta temperatura, revestimientos conductores, cableados planos, revestimientos antiestáticos, componentes electrónicos y/o eléctricos, piezas de goma y membranas, encolantes en la industria textil y de fibras de vidrio, papel, aditivos para toner, abrasivos o agentes de revestimiento de arrugas en cosméticos, agentes de formulación o materiales soporte, colorantes y conservantes, revestimientos, agentes anticorrosivos, pinturas y/o esmaltes, revestimientos tribológicos y/o hápticos para la consecución de efectos físicos sobre superficies, como por ejemplo superhidrofobia, humectabilidad dependiente de la temperatura, efectos nacarados, influencia del comportamiento de contaminación y del comportamiento de eliminación de suciedad en superficies sólidas en construcciones, materiales textiles o fibras, así como la adherencia de condensados y hielo en superficies y partículas acabadas, revestidas según la invención, como aditivos de deslizamiento, o bien agentes lubricantes, en sellados, para la consecución de efectos hápticos, como por ejemplo un tacto sedoso (superficies de tacto suave) o de un determinada adherencia o rugosidad superficial (agarre), como agentes de mateado, como puntos de unión para otros materiales, como por ejemplo otros materiales de revestimiento, como ad- o absorbentes, a modo de ejemplo en materiales de papel o filtrantes, o telas, como partículas autodispersantes para la producción de dispersiones, como emulsionantes en forma de partículas (para las denominadas "emulsiones Pickering" (s. a. "Emulsions", Spencer Umfreville Pickering, Journal of the Chemical Society, Transactions (1907), 91, 2001-2021), como partículas reactivas y/o reticulables, en caso dado dispersadas en medios líquidos, como componentes eficaces en antiespumantes, en agentes protectores de construcción, a modo de ejemplo como componentes activos para la hidrofobización de masas integral, como componente estructurado, hidrófobo, para la hidrofobización de superficies, o como soporte para componentes activos, líquidos,

como agente de encapsulado (en caso dado reactivo), como por ejemplo para partículas núcleo-cubierta o para el microencapsulado de sistemas líquidos, para la modificación de materiales de membrana, a modo de ejemplo para la consecución de una determinada porosidad, selectividad o permeabilidad ajustable, como aditivos antiestáticos, a modo de ejemplo tras una modificación superficial de partículas hidrófila o higroscópica, como agentes auxiliares de dispersión, como aditivos para la consecución o mejora de la resistencia al rayado de materiales o superficies equipados con las partículas, o como aditivos en forma de partículas con otras funciones, a modo de ejemplo como aditivos microbicidas, como marcadores fluorescentes o como pigmentos de efecto, como agentes separadores, como componentes para revestimientos de cables estables a bajas temperaturas, como componentes de producción de piezas de goma y membranas, como revoques o componentes para revoques en la industria textil y de fibras de vidrio, para papel, como aditivos para toner, como abrasivos o agentes de recubrimiento de arrugas en cosméticos, como componentes de formulación que liberan productos activos o adyuvantes durante un intervalo de tiempo más largo, o bien materiales soporte, pudiendo estar presentes como sustancias a liberar en las partículas, a modo de ejemplo, aceites cosméticos y productos activos, sustancias perfumantes, productos activos farmacéuticos, productos activos antimicrobianos, también por ejemplo plata y compuestos que contienen plata, así como colorantes y sustancias conservantes, entre otros.

Por consiguiente, otro objeto de la invención son las superficies y sustancias, materiales revestidos, producidos bajo empleo de las masas endurecibles que portan grupos uretano, citados anteriormente. Las masas reactivas endurecibles se pueden emplear para la modificación superficial o como revestimiento, como material a granel, así como también, a modo de ejemplo mediante una polimerización en suspensión, para la producción de materiales en forma de partículas. Mediante reticulación para dar productos finales duroplásticos sólidos y fijación sobre grupos reactivos, en especial substratos que presentan grupos hidroxilo, se efectúa de manera sencilla en presencia de agua, y opcionalmente bajo adición de ácido o base, u otros aceleradores, pudiéndose controlar la velocidad de endurecimiento mediante aumento de la temperatura durante el proceso de endurecimiento.

Esto permite modificar las más diversas superficies, constituidas, por ejemplo, por óxidos metálicos, óxidos mixtos, nitruros, hidróxidos, carburos, carbonatos, silicatos, pigmentos, hollines, elementos o aleaciones, así como también superficies de materiales orgánicos. Además, naturalmente también pueden acceder a una modificación superficial las superficies de partículas orgánicas, como las de resinas de silicona, siliconas organomodificadas, polímeros orgánicos o biopolímeros.

Por lo tanto, las masas endurecibles pueden servir, a modo de ejemplo, como sustancias básicas para la producción de pegamentos, como reticulantes reactivos, como agentes adhesivos e imprimadores, así como agentes aglutinantes para metales, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, madera, materiales de madera, fibras naturales, para el acabado y tratamiento de productos planos, en caso dado textiles, y fibras de materias primas naturales y/o sintéticas, así como minerales, así como, por ejemplo, también corcho, cuero, papel, papel tisú, materiales de silicato y oxídicos. La incorporación selectiva de las agrupaciones alcoxisililo que se anclan a través de procesos hidrolíticos en mampostería, hormigón, mortero, etc, se muestra extremadamente ventajoso en el caso de empleo de sistemas acabados de tal manera en el sector de construcción, donde se trata del sellado de unión y aislamiento, por ejemplo, de bastidores para ventanas y puertas en obras brutas. Otro objeto de la invención es la hidrofobización de obras mediante empleo de las masas endurecibles como componente de agentes de hidrofobización, y la hidrofobia de la superficie garantizada con ello según fin de aplicación, y ajustable selectivamente, que ayuda a evitar por una parte la humectación completa de la superficie, pero deja pasar hidrógeno por otra parte. En especial en el caso de compuestos de sililo que presentan grupos uretano con un resto hidrófobo, o bien un contenido elevado en PO, BO o SO (contenido de óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno), se pueden obtener tasas de hidrofobización elevadas. En especial los poliéteres que contienen SO son convenientemente apropiados, por ejemplo, para modificar materiales de carbono, como por ejemplo grafito y/u hollín, de modo que éstos sean, por ejemplo, más fáciles de dispersar. El acabado o tratamiento de productos planos sirve por una parte para la protección de la superficie o fibra, su mejora de propiedades y/o modificaciones de propiedades, o para la consecución de nuevos perfiles de propiedades.

De este modo se pueden haber incorporado, por ejemplo, grafito y también nitruro de boro hexagonal, en un poliéter de sililo que presenta grupos uretano, para producir los denominados esmaltes deslizantes. Estos esmaltes deslizantes presentan "pulimento" como efecto háptico, a diferencia con revestimientos, a modo de ejemplo cargados con AEROSIL[®] 200, que parecen muy "adherentes". Otro objeto de la invención son los revestimientos tribológicos y/o hápticos que contienen grafito, o bien nitruro de boro, producidos de este modo.

Otro objeto de la invención son masas de sellado y/o masas adhesivas que contienen las masas endurecibles según la invención, siendo apto un revestimiento superficial también para hermetizarse o pegarse a sí mismo. Estas masas de sellado y/o adhesivas pueden contener especialmente aditivos deslizantes, como, por ejemplo, también MoS₂ o partículas de PTFE.

Además, las masas endurecibles se pueden emplear también en la producción de componentes eléctricos y/o electrónicos, como por ejemplo también OLEDs, paneles solares. En este caso, como aditivos pueden estar contenidas partículas conductoras o líquidos iónicos, y éstos pueden posibilitar con ello el empleo en revestimientos conductores y pegamentos conductores, a modo de ejemplo en cableados planos, para la puesta en contacto y/o el acabado antiestático.

5

Las masas endurecibles se pueden utilizar por separado o como aditivos en sistemas acuosos para el tratamiento de los citados productos planos y las citadas fibras, y de este modo posibilitan el empleo de productos planos acabados de este modo y fibras en el sector sanitario, médico, de construcción, automovilístico, textil-hogar, confección, deportes y agrícola.

10 Por lo tanto, a las partículas o los productos planos modificados superficialmente de este modo se pueden añadir propiedades nuevas u optimizadas, como por ejemplo respecto a suavidad, deslizamiento, transporte/absorción de agua, hidro/lipofobia, protección UV, autolimpieza (efecto Lotus), por ejemplo para marquesinas, protección ignífuga, aumento de la resistencia con la máxima flexibilidad posible, acabado antiestático, resistencia contra bacterias, virus, productos químicos.

15 Por lo tanto, otro objeto de la invención es también un procedimiento para la modificación superficial de partículas o productos planos, pudiéndose aplicar las masas endurecibles bajo mezclado y en presencia de catalizadores de reticulación apropiados, en forma pura o a partir de disolventes orgánicos y/o inorgánicos apropiados, sobre las superficies de partículas, o a partir de emulsiones, donde éstas pueden reaccionar a continuación bajo unión covalente o física. Como superficies a modificar se emplean preferentemente partículas inorgánicas y/u orgánicas o
20 productos planos y/o partículas organomodificadas o productos planos y/o sus mezclas entre sí. Otro objeto de la invención es el empleo de masas endurecibles en aplicaciones cosméticas, como aditivos en formulaciones de esmalte o esmalte de uñas.

Además, con las masas endurecibles también es posible ocasionar selectivamente efectos físicos sobre sustratos sólidos, como por ejemplo propiedades superficiales hidrófobas o hidrófilas. En este caso, tales efectos pueden estar sujetos también a un estímulo adicional, como por ejemplo de la temperatura dominante. Como es sabido por la bibliografía, dependiendo de la temperatura, los poliéteres presentan en agua los denominados puntos de turbidez, que resultan de la incompatibilización con el medio circundante a temperatura creciente. Se pudo mostrar que, a través de la unión de poliéteres de sililo que presentan grupos uretano en diversas superficies, se consigue configurar su ángulo de contacto frente a diversos líquidos, a modo de ejemplo agua, dependiendo de la
25 temperatura.

30

Otro objeto de la invención es la producción de compuestos polímeros ignífugos termoplásticos o masas de moldeo duroplásticas que contienen las masas endurecibles según la invención, que pueden contener además sustancias ignífugas y/o inhibitoras de llamas, como por ejemplo ATH (hidrato de aluminio = hidróxido de aluminio = trihidróxido de aluminio) o MDH (dihidróxido de magnesio). Tales compuestos polímeros se emplean, a modo de ejemplo, para la producción de materiales aislantes para cables a base de polipropileno, polietileno o acetato de etilvinilo, para cables y revestimientos de cables, o se producen, por ejemplo paredes separadoras ignífugas a base de polipropileno, que están sujetas a requisitos especialmente elevados en edificios públicos, como por ejemplo polideportivos. Las masas, compuestos ignífugos acabados de este modo, o también cables de electricidad, presentan, en caso dado, una estabilidad mecánica mejorada, dispersión mejorada de otros aditivos, buena capacidad de extrusión también en el caso de grado de carga elevado con aditivos en forma de partículas (a modo de ejemplo con talco, carbonato de calcio, entre otros), así como protección frente a llamas mejorada, o un bajo desprendimiento de humo en el caso de fuerte calentamiento. En especial en el caso de empleo de poliéteres de sililo que presentan grupos siloxano, mediante el contenido en silicio se puede dar una estabilidad adicional en caso de combustión, ya que, tras combustión, permanece una fracción de SiO₂ de acción estabilizante e ignífuga.
35 Además, ya durante la combustión, en un momento temprano, se fuerza una denominada formación de película, que reduce el aumento adicional de la temperatura de masa, y con ello inhibe el avance de la combustión, lo que es especialmente relevante, por ejemplo, en cables, que conducen de un espacio al siguiente espacio.

40

45

Otro objeto de la invención son materiales compuestos, como por ejemplo compuestos de madera-plástico (WPC), que se obtienen bajo empleo de las masas endurecibles, WPC's son materiales compuestos elaborables como termoplásticos, que están constituidos por diversas fracciones de madera, materiales sintéticos y aditivos, y se elaboran mediante procedimientos de conformación termoplásticos, como por ejemplo extrusión, moldeo por inyección, o técnicas de prensado. Frente a copolímeros de injerto de polipropileno-anhídrido de ácido maleico, los nuevos compuestos de poliéter de sililo presentan una unión mejorada con el cuerpo básico de madera o fibra de estos materiales. En este caso, las masas endurecibles se enlazan a las fibras a base de madera, coco, u otros productos de fibra disponibles naturalmente, bajo hidrofobización simultánea de esta superficie, y de este modo garantizan un tiempo de secado reducido de los aglomerados de fibras de madera (ahorro de energía!). Otro objeto de la invención son endurecedores de esmalte pulverulento.

50

55

Otro objeto de la invención son pastas líquidas, en las que se emplean únicamente las masas endurecibles, a modo de ejemplo, en lugar de un polieterpoliol habitual (PPG 1000), que requiere en general el empleo adicional de un agente dispersante, ya que el poliéter de sililo uretanizado reúne en sí las propiedades de ambas sustancias. Tales pastas, que pueden contener pigmentos o, en caso dado, adicionalmente colorantes como agentes de coloración, entre otros aditivos, se emplean para la coloración de sistemas basados en polioliol, como por ejemplo espumas de PU, uretanos termoplásticos o similares.

Las masas endurecibles según la invención son empleables además como agente aglutinante para la unión de partículas de cerámica para la producción de productos cerámicos, en especial productos cerámicos refractarios de polvo cerámico. Un objeto de la invención se refiere además al empleo del agente aglutinante y a un procedimiento para la producción de los productos cerámicos citados anteriormente, así como productos cerámicos como tales, siendo especialmente preferentes productos cerámicos refractarios según la invención. Los productos cerámicos refractarios se emplean para la protección de temperaturas elevadas en numerosas plantas industriales.

Preferentemente se emplean agentes aglutinantes de viscosidad baja a media con <10.000 mPas, que permiten primeramente una envoltura completa y uniforme de todas las partículas cerámicas en la fase de preparación, como base para la siguiente consecución de densidades de reticulación, y con ello resistencias básicas mecánicas elevadas ya a las temperaturas de cuerpo bruto, o bien a las temperaturas ya más elevadas en la producción de cuerpo elevadas de cuerpo marrón, o incluso de cuerpo blanco.

De modo completamente sorprendente se pudo observar que, en el caso de empleo de las masas endurecibles reactivas según la invención en el intervalo de temperaturas entre, a modo de ejemplo, 100 °C y 1.000 °C, preferentemente 200 °C y 800 °C, no se produce descenso, o se produce solo un descenso reducido de la resistencia del material (en comparación con el cuerpo bruto tratado a menores temperaturas), es decir, resistencia a presión en frío [MPa]. En el sentido de esta invención, los productos cerámicos incluyen también productos cerámicos desecados, temperados y/o calcinados. El concepto producto cerámico comprende también los denominados cuerpos brutos. El concepto producto cerámico comprende en especial productos cerámicos resistentes a temperatura y/o refractarios, así como cuerpos moldeados y materiales en cuyo caso se trata de un denominado material compuesto, es decir, que están constituidos por un material cerámico y al menos otro material, o bien otra fase.

El agente aglutinante de cerámica reactivo según la invención que contiene la masa endurecible se puede añadir al polvo cerámico, referido al peso total de polvo cerámico, con una fracción total de un 0,01 a un 70 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 50 % en peso, y preferentemente de un 0,5 a un 30 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 0,5 a un 5 % en peso. Según la invención son preferentes cantidades de estas masas endurecibles en el intervalo de un 0,05 a < 10 % en peso, en especial un 0,1 a un 5 % en peso, referido respectivamente a la cantidad de polvo cerámico. Si la cantidad de masa endurecible añadida se sitúa por debajo de un 0,01 % en peso, es muy complicado obtener un producto calcinado con resistencia elevada.

Según la invención, la masa reactiva endurecible se puede emplear para la preparación de productos cerámicos, en especial de productos cerámicos moldeados y no moldeados, calcinados y no calcinados, a partir de polvo/s cerámico/s.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención se refiere también a masas cerámicas endurecibles, que presentan agentes aglutinantes cerámicos y polvo cerámico según la invención. Las masas cerámicas se pueden emplear directamente o elaborar en primer lugar para dar polvos o granulados. También es objeto de la invención el empleo de las masas endurecibles uretanizadas según la invención como diluyentes reactivos, emulsiones, agentes humectantes, esmaltes, agentes adhesivos, plastificantes, agentes tixótrópos, fungicidas, agentes ignífugos, pigmentos, cargas, espumas polímeras, resinas orgánicas o resinas de silicona, rectificadores del índice de fluidez en fusión, en protección de construcciones, para la modificación de materiales textiles o fibras, como aditivos de deslizamiento, agentes lubricantes, agentes de mateado, ad- o absorbentes, partículas autodispersantes, emulsionantes en forma de partículas, antiespumantes, agentes protectores de construcción, agentes de encapsulamiento, en sellados, como aditivos antiestáticos, agentes auxiliares de dispersión, aditivos microbicidas, marcadores fluorescentes, pigmentos de efecto, agentes separadores, revestimientos de cables estables a baja temperatura, revestimientos conductores, cableados planos, revestimientos antiestáticos, componentes electrónicos y/o eléctricos, piezas de goma y membranas, encolantes en la industria textil y de fibras de vidrio, aditivos de papel, aditivos para toner, abrasivos o agentes de revestimiento de arrugas en cosméticos, agentes de formulación o materiales soporte, colorantes y conservantes, revestimientos, agentes anticorrosivos, pinturas, revestimientos tribológicos y/o hápticos.

Las partículas de cerámica apropiadas pueden comprender todas las materias primas cerámicas típicas, oxídicas, no oxídicas, ácidas o básicas, así como mezclas de las mismas. Son especialmente preferentes productos

cerámicos a base de Al_2O_3 . También se pueden presentar mezclas de estas materias primas. Polvos cerámicos empleables de modo especialmente apropiado, en especial mezclas de polvos cerámicos, así como sus materias primas, comprenden:

5 óxidos, como BeO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , SrO , Y_2O_3 , BaO , CeO_2 , UO_2 ; y/o
 10 carburos, como B_4C , Be_2C , Be_4C , Al_4C_3 , SiC , TiC , Cr_3C_2 , Mn_3C , Fe_3C , SrC_2 , YC_2 , ZrC , NbC , Mo_2C , BaC_2 , CeC_2 , HfC ,
 TaC, WC, UC, carbono, por ejemplo en forma de grafito, hollín (negro de carbón), o material de carbono grafitizado;
 y/o nitruros, como Be_3N_2 , BN, Mg_3N_2 , AlN, Si_3N_4 , Ca_3N_2 , TiN, VN, CrN, Mn_3N_2 , Sr_3N_2 , ZrN, NbN, Mo_3N_2 , HfN, TaN,
 WN_2 , UN; y/o boruros, como AlB_4 , CaB_6 , TiB_2 , VB_2 , CrB_2 , MnB, FeB, CoB, NiB, SrB_6 , YB_6 , ZrB_2 , NbB_2 , MoB_2 , BaB_6 ,
 LaB_6 , CoB_6 , HfB_2 , TaB_2 , WB, TUB₄; y/o siliciuros, como CaSi, Ti_5Si_3 , V_5Si_3 , CrSi_2 , FeSi, CoSi, ZrSi_2 , NbSi_2 , MoSi_2 ,
 TaSi_2 , WSi_2 ; y/o mezclas de las sustancias cerámicas citadas anteriormente.

Otras partículas cerámicas que se pueden emplear comprenden compuestos oxídicos y no oxídicos, fases mixtas, etc, a modo de ejemplo mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), cristales mixtos del sistema Al_2O_3 - Cr_2O_3 , MgSiO_4 , CaSiO_4 , ZrSiO_4 , MgAl_2O_4 , CaZrO_3 , SIALON, ALON, y/o B_4C - TiB_2 .

15 Según la invención se pueden emplear además partículas cerámicas con composición no estequiométrica, como silicatos de TiO_x , vidrios y materiales cerámicos con una fase metálica. Partículas cerámicas empleables según la invención pueden comprender también óxidos de aluminio calcinados, óxidos de aluminio reactivos, materias primas finamente molturadas, refractarias, como microsílíce, arcilla refractaria y/o arcilla aglutinante. También los prepolímeros uretanizados con contenido elevado en óxido de estireno se pueden distinguir con propiedades especialmente ventajosas en la elaboración para dar masas de moldeo. En especial se pueden dispersar materiales de carbono, como por ejemplo hollines o grafitos, en los compuestos de sililo 1 con contenido en óxido de estireno elevado, lo que conduce a resultados/propiedades favorables en las masas de moldeo. Las masas cerámicas pueden presentar adicionalmente catalizadores, aditivos habituales, agentes aglutinantes y/o aditivos. Las masas cerámicas también pueden contener en especial cantidades reducidas de agentes desmoldeantes, estabilizadores y/o pigmentos. Además puede ser igualmente ventajoso el empleo de masas cerámicas que contienen agentes aglutinantes cerámicos en combinación con agentes aglutinantes hidráulicos, como cemento de alúmina, cemento Portland, en caso dado con agua en cantidades variables.

Respecto al peso total de polvo cerámico, el agente aglutinante cerámico reactivo según la invención puede estar contenido en la masa de moldeo o masa cerámica con una fracción ponderal de un 0,01 % en peso a un 70 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 50 % en peso, y preferentemente de un 0,5 a un 30 % en peso.

30 La reacción, responsable del enlace, entre polvo cerámico y el prepolímero que porta grupos alcoxisililo, que porta grupos uretano, del agente aglutinante reactivo según la invención, puede tener lugar, en caso dado, ya a temperatura ambiente. Con temperatura creciente, el enlace solidifica. Ya tras un tratamiento térmico en el intervalo medio de temperaturas de 400°C a 1000°C , o parcialmente incluso de 200°C a 600°C , los productos cerámicos pueden adquirir resistencias elevadas, por lo cual no es necesaria una combustión a alta temperatura de $> 1000^\circ\text{C}$.

35 Sorprendentemente, ahora se descubrió que, en el caso de empleo de los agentes aglutinantes cerámicos según la invención, que contienen prepolímeros de alcoxisililo que comprenden grupos uretano:

- en un tiempo relativamente más corto a las mismas temperaturas de combustión; y/o
- a temperaturas de combustión relativamente menores en tiempos comparables

40 se puede obtener una combustión de productos cerámicos sin roturas, con excelentes propiedades físicas y mecánicas.

La medida del endurecimiento es dependiente de la forma del producto cerámico. En cualquier caso, el cuerpo moldeado cerámico se endurece hasta que posee la resistencia necesaria para evitar una modificación de forma durante el proceso de combustión.

45 Otros objetos de la invención se describen mediante las reivindicaciones, cuyo contenido informativo es componente de esta descripción en su totalidad.

Los empleos y procedimientos de masas endurecibles según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se deba considerar limitada 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 (intervalos) o compuestos aislados.

5 Ejemplos de realización

En los siguientes ejemplos se emplearon las siguientes masas endurecibles, que contienen compuestos de sililo 1 que comprenden grupos trialcoxisililo, que se produjeron según el documento DE 10 2008 000360.3 aún no publicado, según el principio de procedimiento de alcoxilación catalizada por DMC de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (Dynasylan® GLYEO) de Evonik Degussa GmbH. PO significa óxido de propileno.

10 Las medidas por GPC para la determinación de polidispersividad y pesos moleculares medios se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones de medida: combinación de columna SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, velocidad de fluencia 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, valoración frente a patrón de polipropilenglicol.

15 Las viscosidades se midieron en ajuste a la norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación de la marca Brookfield (modelo LVT) a 25°C.

El contenido en NCO en porcentaje se determinó mediante retitración con ácido clorhídrico 0,1 molar tras reacción con butilamina según la norma DIN EN ISO 11909.

Trialcóxipoliéter de sililo SP-1:

Poliéter de sililo casi incoloro, de baja viscosidad, con funcionalidad de trialcoxisilano cuádruple.

20 Estructura química según dosificación de monómeros:

Monobutíler de polipropilenglicol (400 g/mol) + 2 moles de PO + (21 moles de PO/4 moles de GLYEO estadísticamente) + 2 moles de PO

Peso molecular medio M_w 2760 g/mol, polidispersividad M_w/M_n 1,38, viscosidad (25 °C) 365 mPa*s.

Poliéter de trialcoxisililo SP-2:

25 Poliéter de sililo casi incoloro, de baja viscosidad, con funcionalidad de trialcoxisilano cuádruple.

Estructura química según dosificación de monómeros

Polipropilenglicol (2000 g/mol) + 17 moles de PO + (103 moles de PO / 4 moles de GLYEO estadísticamente)

Peso molecular medio M_w 10900 g/mol, Polydispersität M_w/M_n 2,16, viscosidad (25 °C) 5050 mPa*s.

Masa endurecible que contiene el poliéter de sililo uretanizado USP-1:

30 Producción de un poliéter de sililo que contiene grupos NCO y uretano

Se dispusieron 150,2 g (49 mmoles corresponden a 49 mmoles de funciones OH) de poliéter de sililo SP-1 en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo, termómetro y agitador KPG. A continuación se añadieron con dosificación 10,8 g de diisocianato de isoforona –IPDI (49 mmoles corresponden a 98 mmoles de funciones NCO) lentamente a temperatura ambiente, y se combinó la mezcla con 0,08 g de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y se agitó una hora a esta temperatura. Se obtuvo un producto claro con una viscosidad de 760 mPa*s y un valor de NCO de $w(\text{NCO}) = 1,26 \%$.

35

La pesada en el diisocianato de isoforona se seleccionó de modo que los grupos NCO se presentaban en exceso respecto a los grupos OH de poliéter de sililo SP-1, formándose productos que portan, además de los grupos alcoxisililo, también grupos NCO libres.

40 Masa endurecible que contiene el poliéter de sililo uretanizado USP-2:

Producción de un poliéter de sililo que contiene grupos uretano

5 Se dispusieron 100 g de poliéter de sililo SP-1 (32 mmoles corresponden a 32 mmoles de funciones OH) en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo, termómetro y agitador KPG. A continuación se añadieron con dosificación 3,6 g de diisocianato de isoforona (16 mmoles corresponden a 32 mmoles de funciones NCO) lentamente a temperatura ambiente, y se combinó la mezcla con 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y se agitó dos horas a esta temperatura. Se obtuvo un producto claro con una viscosidad de 880 mPa*s y un valor de NCO de $w(\text{NCO}) = 0 \%$.

10 La pesada de diisocianato de isoforona se seleccionó de modo que los grupos OH de poliéter de sililo se presentaban en proporción equimolar respecto a las funciones NCO, enlazándose los poliéteres entre sí, y formándose poliéteres de peso molecular más elevado.

Masa endurecible que contiene el poliéter de sililo uretanizado USP-3:

Producción de un poliéter de sililo que contiene grupos uretano con un grupo terminal trietoxisililo

15 Se dispusieron 100 g de poliéter de sililo SP-1 (32 mmoles corresponden a 32 mmoles de funciones OH) en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo, termómetro y agitador KPG. A continuación se añadieron con dosificación 8,0 g de 3-isocianatopropiltrietsilano (32 mmoles corresponden a 32 mmoles de funciones NCO) lentamente a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 80°C y se combinó con 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se agitó una hora a esta temperatura. Se obtuvo un producto claro a temperatura ambiente con una viscosidad de 800 mPa*s y un valor de NCO de $w(\text{NCO}) = 0 \%$.

20 La pesada de diisocianato de isoforona se seleccionó de modo que los grupos OH de poliéter de sililo se presentaban en proporción equimolar respecto a las funciones NCO, consumiéndose los grupos OH lo más completamente posible, y modificándose los poliéteres con grupos trietoxisililo posteriores.

Masa endurecible que contiene el poliéter de sililo uretanizado USP4:

Producción de un poliéter de sililo que contiene grupos uretano con Desmodur® N 3300

25 Se dispusieron 100 g de poliéter de sililo SP-1 (32 mmoles corresponden a 32 mmoles de funciones OH) en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo, termómetro y agitador KPG. A continuación se añadieron con dosificación 6,25 g de Desmodur® N 3300 ($w(\text{NCO}) = 21,8 \%$ corresponde a 32 mmoles de funciones NCO) de la firma Bayer (poliisocianato alifático, trímero de HDI) lentamente a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla a 80°C y se mezcló con 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño. Se inició una reacción exotérmica, en la que la mezcla de reacción se calentó a 105°C. A continuación se agitó la mezcla de reacción una hora a 80°C. Se obtuvo un producto claro con una viscosidad de 1665 mPa*s y un valor de NCO de $w(\text{NCO}) = 0 \%$.

30 La pesada de Desmodur® N 3300 se seleccionó de modo que los grupos OH de poliéter de sililo se presentaban en proporción equimolar respecto a las funciones NCO, consumiéndose los grupos lo más completamente posible y enlazándose los poliéteres entre sí, formándose un poliéter de sililo ramificado.

Masa endurecible que contiene el poliéter de sililo uretanizado USP-5:

35 Producción de un poliéter de sililo que contiene grupos uretano con IPDI

40 Se dispusieron 100 g de poliéter de sililo SP-2 (10 mmoles corresponden a 20 mmoles de funciones OH) en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo, termómetro y agitador KPG. A continuación se añadieron con dosificación 1,48 g de Vestanat® IPDI (6,7 mmoles corresponden a 13,4 mmoles de funciones NCO) de la firma Evonik Degussa GmbH (isocianato alifático) lentamente a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla a 80°C y se mezcló con 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño. A continuación se agitó la mezcla de reacción una hora a 80°C. Se obtuvo un producto claro con una viscosidad de 21750 mPa*s y un valor de NCO de $w(\text{NCO}) = 0 \%$.

La pesada de Vestanat® IPDI se seleccionó de modo que los grupos OH de poliéter de sililo se presentaban en exceso respecto a las funciones NCO, enlazándose entre sí varios poliéteres, y formándose correspondientemente un poliéter en bloques de peso molecular elevado.

45 Masa endurecible que contiene el poliéter de sililo uretanizado USP-6:

Producción de un poliéter de sililo que contiene grupos uretano y grupos isocianato con IPDI

5 Se dispusieron 150 g de poliéter de sililo SP-2 (15 mmoles corresponden a 30 mmoles de funciones OH) en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo, termómetro y agitador KPG. A continuación se añadieron con dosificación 6,67 g de Vestanat® IPDI (30 mmoles corresponden a 60 mmoles de funciones NCO) de la firma Evonik Degussa GmbH (isocianato alifático) lentamente a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla a 60°C y se mezcló con 0,08 g de dilaurato de dibutilestaño. A continuación se agitó la mezcla de reacción una hora a 60°C. Se obtuvo un producto claro con una viscosidad de 16000 mPa*s y un valor de NCO de $w(\text{NCO}) = 0,68 \%$.

10 La pesada de Vestanat® IPDI se seleccionó de modo que los grupos OH de poliéter de sililo se presentaban en exceso respecto a las funciones NCO, quedando una parte de funciones NCO y formándose correspondientemente polímeros que portaban tanto grupos NCO, como también grupos alcoxisililo.

Producción de revestimientos

15 Se pesaron 20 g de poliéter de sililo uretanizado, 0,4 g de agua y 0,4 g de diacetilacetato de dibutilestaño en un vaso, y se entremezclaron intensivamente por medio de disolventador durante 20 s a 1000 rpm. Se vertieron 10 g de esta mezcla endurecible en una cápsula de aluminio a temperatura ambiente. Durante el endurecimiento se verificó el endurecimiento con una punta de pipeta a intervalos breves. Al no pegarse ya la muestra, se había formado una película. Se midieron los siguientes tiempos de formación de película como medida de la velocidad de endurecimiento:

Poliéter de sililo uretanizado:	Tiempo de formación de película:
USP-1	2,5 h
USP-2	2,5 h
USP-3	1,5 h
USP-4	20 min
USP-5	2 h
USP-6	2 h

20 La velocidad de endurecimiento de poliéteres de sililo uretanizados que portan grupos NCO se puede aumentar mediante adición de aminas. En una variante del experimento de endurecimiento con USP-1 citado anteriormente se añadieron adicionalmente 17 g de etilendiamina a la mezcla endurecible:

Poliéter de sililo uretanizado:	Tiempo de formación de película:
USP-1 con etilendiamina	30 min

Tras el endurecimiento se obtuvieron revestimientos de aproximadamente 2 mm de grosor en la cápsula de aluminio.

25 Producción de una emulsión acuosa

Se calentaron a 60°C 12,0 g de TEGO® Alkanol S100P (alcohol esteárico, éter de polioxietileno (100), Evonik Goldschmidt GmbH), 3,0 g de TEGO® Alkanol TD6 (isotridecanol, éter de polioxietileno (6), Evonik Goldschmidt

GmbH) y 15,0 g de agua en un recipiente de vidrio, y se agitaron con un disco mezclador a 1000 rpm hasta que se produjo una pasta homogénea, viscosa. Con ayuda de un embudo de goteo se incorporaron gota a gota en la pasta bajo agitación 100,0 gramos de poliéter de sililo USP-1 uretanizado en el intervalo de 30 minutos. La pasta lista se agitó 10 minutos a 1000 rpm. Después se diluyó la pasta con los 200 g de agua restantes. Se produjo una emulsión.

- 5 La distribución de tamaños de gota se midió por medio de dispersión de luz dinámica (Malvern HPPS con láser de HeNe de 633 nm). La valoración de la función de correlación con el algoritmo CONTIN dio por resultado una distribución de tamaños de gota monomodal, con un radio promedio de 115 nm.

Procedimiento para empleo como aglutinante cerámico en la producción de materiales refractarios

- 10 Se mezcló de manera homogénea un corindón sinterizado altamente puro, T60 disponible en la firma ALMATIS GmbH en Ludwigshafen, con la siguiente estructura de grano:

Grano grueso	1 a 2 mm	50 % en peso
Grano medio	0,2 a 0,5 mm	10 % en peso
Harina	< 0,1 mm	40 % en peso

con 4 partes en peso del respectivo poliéter de sililo uretanizado. A partir de las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo cilíndricos de 36 mm de diámetro bajo una presión de moldeo de 100 MPa, y a continuación se calcinaron 2 h a 200 °C y 1500 °C.

- 15 Tras la combustión, los cuerpos de ensayo cerámicos poseían la siguiente resistencia a la presión en frío/MPa (DIN EN 993-1)

Poliéter de sililo uretanizado USP-1:

Temperatura de combustión 200 °C: 13,5 MPa

Temperatura de combustión 1500 °C: 96,3 MPa

- 20 Poliéter de sililo uretanizado USP-4:

Temperatura de combustión 200 °C: 14,7 MPa

Temperatura de combustión 1500 °C: 106,1 MPa

Revestimiento con esmalte de una placa de vidrio

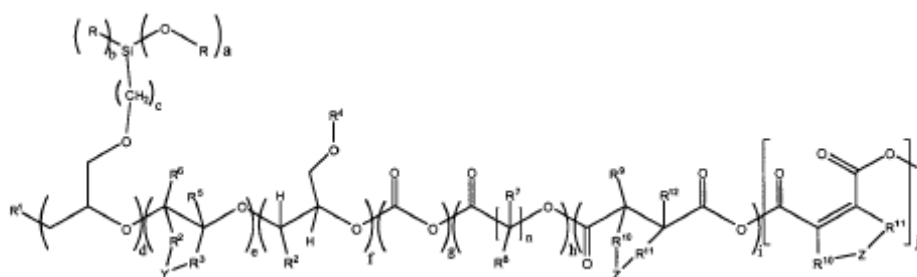
- 25 Con una pipeta se añadió 1,00 ml de diacetilacetato de dibutilestaño a 50 ml de poliéter de sililo uretanizado USP-6. Ambos componentes se homogeneizaron con un disco mezclador a 1000 rpm. En una placa de vidrio purificada con isopropanol, seca, se extendió con una rasqueta rectangular una capa de prepolímero con un grosor de 150 micrómetros. El prepolímero uretanizado extendido se endureció a temperatura ambiente y en aproximadamente un 60 % de humedad relativa del aire para dar una película clara.

REIVINDICACIONES

1.- Masa endurecible que contiene productos de reacción que comprenden grupos uretano, que es obtenible mediante la reacción de

- a) al menos un compuesto que presenta uno o varios grupos isocianato, con
- 5 b) al menos un compuesto que porta uno o varios grupos alcoxisililo, que porta adicionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- c) opcionalmente en presencia de uno o varios catalizadores,
- d) opcionalmente en presencia de otros componentes reactivos frente a los productos de reacción, en especial aquellos que poseen grupos funcionales con hidrógeno prótico,
- 10 e) opcionalmente en presencia de otros compuestos no reactivos frente a los productos de reacción y eductos,

empleándose como componente (b) de la reivindicación 1 uno o varios compuestos de sililo 1 de la fórmula (2):



Compuesto de sililo 1 (2)

siendo

- 15 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,
- c un número entero de 0 a 22,
- d un número entero de 2 a 500,
- e un número entero de 2 a 10000,
- 20 f un número entero de 0 a 1000,
- g un número entero de 0 a 1000,
- h, i y j, independientemente entre sí, números enteros de 0 a 500,
- n un número entero entre 2 y 8, representando
- 25 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 átomos de carbono, o grupos alquilo halogenado con 1 a 20 átomos de carbono; así como siendo
- R^1 un grupo hidroxilo o un resto saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico, u oxiorgánico más substituido, con 1 a 1500 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena también por heteroátomos, como O, S, Si, y/o N, o un resto que contiene un sistema oxiaromático, siendo

R² o R³, así como R⁵ o R⁶, iguales o también independientemente entre sí, H y/o un resto hidrocarburo saturado y/o mono- y/o poliinsaturado, también más substituido, en caso dado mono- o polivalente, siendo válido para los restos R⁵ o R⁶ que son iguales a un resto hidrocarburo monovalente;

5 Los restos hidrocarburo R² y R³ pueden estar unidos a través de enlace cicloalifático por medio del fragmento Y; Y puede no estar presente, o bien ser un puente metileno con 1 o 2 unidades metileno, siendo R² o R³, si Y no está presente, independientemente entre sí, iguales a un resto lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono,

R⁴ independientemente entre sí, 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;

10 R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alcoxi, arilo o aralquilo,

R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, alcoxi, arilo o aralquilo, pudiendo estar unido el resto hidrocarburo mediante enlace cicloalifático o alifático a través del fragmento Z, y pudiendo representar Z tanto un resto alqueno, como también un resto alqueno divalente, con la condición de que los fragmentos con los índices d, e, f y/o h sean libremente permutables entre sí, es decir, sean intercambiables entre sí dentro de la cadena de poliéter, y se puedan presentar distribuidos estadísticamente o en serie a modo de bloques, y siendo intercambiables entre sí, por lo tanto, en la secuencia dentro de la cadena de polímero,

no presentándose anhídridos cíclicos, así como dióxido de carbono, en bloques homólogos,

20 estando contenidos, respecto a la molécula de producto de reacción individual, en promedio más de 1 grupo alcoxililo por producto de uretano o su producto sucesivo de reacción, como alofanatos y/o grupos biuret, o también grupos urea.

2.- Masa endurecible según la reivindicación 1, caracterizada por que el componente (a) que presenta grupos isocianato no porta grupos alcoxililo y/o alquilsililo.

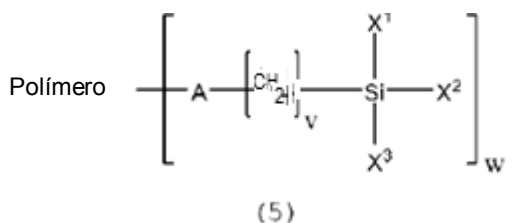
25 3.- Masa endurecible según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene otros compuestos con al menos un grupo isocianato, hidroxilo, amino, epoxi y C=C insaturado, acrilatos, metacrilatos, compuestos vinil-alílicos y/o silanos reactivos o compuestos con funcionalidad sililo.

4.- Masa endurecible según la reivindicación 3, caracterizada por que como silanos se emplean aquellos de la fórmula (4)



representando U grupos V iguales o diferentes, no hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brønstedt a temperaturas hasta 100°C, V = grupos iguales o diferentes hidrolizables en presencia de agua y cantidades catalíticas de ácido de Brønstedt a temperaturas hasta 100°C o grupos hidroxilo, y x = 1, 2, 3 o 4, y/o como compuestos con funcionalidad sililo se emplean aquellos de la fórmula (5)

35



siendo

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, preferentemente 1 a 15, y en especial 1 a 5,

5 y seleccionándose el resto polímero 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

10 celulosa, rayón, goma-laca, ceras, copolímeros de etileno, cauchos orgánicos, polisiloxanos, polietersiloxanos, resinas de silicona, poliéteres, ésteres de poliéter y/o carbonatos de poliéter.

5.- Masa endurecible según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene uno o varios agentes propulsores, en caso dado formados por vía química y/o física.

6.- Empleo de masas endurecibles según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de o como:

15 composiciones endurecibles, pegamentos, masas de sellado, masas para juntas, agentes aglutinantes, agentes de revestimiento de superficie, reticulantes reactivos, agentes adhesivos, agentes de hidrofobización, agentes humectantes, imprimadores y/o agentes de modificación de superficie, agentes de hidrofobización para construcción, aditivos en formulaciones de esmalte o esmalte de uñas.

7.- Empleo de masas endurecibles según la reivindicación 6 sobre o para diversos sustratos macroscópicos o microscópicos seleccionados a partir del grupo de metales y/u óxidos metálicos, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio, madera, materiales de madera, fibras naturales, así como, por ejemplo, también corcho y/o materiales generalmente de silicato, hormigón, mortero, yeso, mampostería, y/o partículas, partículas oxídicas, ácido silícico pirógeno, ácidos silícicos de precipitación, partículas de cuarzo y otras partículas de óxido inorgánicas, partículas de vidrio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxidos de hierro, óxidos de cobre, caolín, wollastonita, talco, mica, feldspatos, hidróxidos, trihidróxido de aluminio, dihidróxido de magnesio, boehmita, hidrotalcita, y pigmentos de hierro hidroxídicos, FeO(OH), carbonatos, carbonato de calcio y/o dolomita, hierro, cobre, cinc, níquel, aluminio, magnesio, aleaciones metálicas y/o materiales que contienen carbono, grafito y/u hollín, sustratos orgánicos en partículas, resinas de silicona, siliconas organomodificadas, polímeros orgánicos y/o biopolímeros, cuero, papel tisú, papel y/o sus mezclas.

30 8.- Empleo según la reivindicación 6 o 7 en forma de disoluciones o emulsiones o suspensiones o espumas.

9.- Empleo de masas endurecibles según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 como componente de diluyentes reactivos, emulsiones, agentes humectantes, esmaltes, agentes adhesivos, agentes aglutinantes, plastificantes, agentes tixótrópicos, fungicidas, agentes ingífugos, pigmentos, cargas, aditivos funcionales en materiales sintéticos, espumas polímeras, resinas orgánicas o resinas de silicona, rectificadores del índice de fluidez en fusión, aditivos deslizantes textiles o para fibras, agentes de deslizamiento, agentes de mateado, ad- o absorbentes, partículas autodispersantes, emulsiones en forma de partículas, antiespumantes, agentes aglutinantes para masas cerámicas, agentes protectores de construcción, agentes de encapsulado, sellados, aditivos antiestáticos, adyuvantes de dispersión, aditivos microbicidas, marcadores fluorescentes, pigmentos de efecto, agentes de mateado, agente separadores, revestimientos de cable estables a alta temperatura, revestimientos conductores, cableados planos, revestimientos antiestáticos, componentes electrónicos y/o eléctricos, piezas de goma y membranas, encolantes en la industria textil y de fibras de vidrio, papel, aditivos para toner, abrasivos o agentes de revestimiento de arrugas en cosméticos, agentes de formulación o materiales soporte, colorantes y conservantes, revestimientos, agentes anticorrosivos, pinturas y/o esmaltes, revestimientos tribológicos y/o hápticos.

45 10.- Procedimiento para la unión de superficies, en el que se pone a disposición una masa endurecible según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, que se aplica sobre al menos una de las superficies a unir o entre las superficies a unir, y a continuación se pegan las mismas bajo endurecimiento.

11.- Procedimiento para el sellado o puentado o relleno de superficies, grietas o ranuras, en el que se pone a disposición una masa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, que se aplica entre las superficies a sellar, y a continuación se endurece garantizando la hermeticidad.

- 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que la masa endurecible se aplica por medio de una espuma.
- 5 13.- Procedimiento para la modificación superficial de partículas o productos planos, caracterizado por que las masas endurecibles según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 se aplican sobre las superficies de partículas o los productos planos, bajo mezclado y en presencia de catalizadores de reticulación apropiados, en forma pura o a partir de disolventes orgánicos y/o inorgánicos apropiados, o a partir de emulsiones, donde reaccionan a continuación bajo unión covalente o física.
- 10 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que como superficies a modificar se emplean partículas orgánicas y/o inorgánicas o productos planos orgánicos y/o inorgánicos, y/o partículas organomodificadas o productos planos organomodificados y/o sus mezclas entre sí.
- 15 15.- Empleo de emulsiones y/o suspensiones según la reivindicación 8, caracterizado por que las emulsiones y/o suspensiones contienen compuestos seleccionados a partir de los grupos de catalizadores, bases fotolatentes, aditivos para la modificación de propiedades reológicas, cargas hidrófilas, silanos y/o siloxanos organofuncionales y/o parcialmente solubles y/o insolubles en agua, sustancias auxiliares, sustancias filmógenas, sustancias antimicrobianas y conservantes, agentes dispersantes, antiespumantes y agentes de ventilación, colorantes, agentes de coloración y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, agentes adhesivos y/o diluyentes reactivos, plastificantes y complejantes, agentes auxiliares de pulverización, agentes humectantes, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas y/o sustancias perfumantes, agentes antisolares, capturadores de radicales, filtros UV y/o estabilizadores.
- 20 16.- Empleo de las masas endurecibles según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 y/o de las emulsiones y/o suspensiones según la reivindicación 15 como materias primas para esmaltes, tintas, agentes de separación, pegamentos, productos cosméticos, revestimientos resistentes al rayado, agentes protectores de construcción, agentes anticorrosión y/o masas de sellado, para el revestimiento de papel, partículas; fibras textiles y de vidrio, para el revestimiento de cargas para papel, para la generación de superficies antiestáticas, y/o como material de partida
- 25 para la producción de piezas de goma a base de óxido de polipropileno.

Figura 1: compuestos de sililo 1 de la fórmula (2)

