

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 863**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015 E 15158615 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3067375**

54 Título: **Poliuretanos sililados, su preparación y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BÄTZGEN, RALF;
DAMKE, JAN-ERIK;
BRIERS, DAVID y
KLEIN, JOHANN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 645 863 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

Poliuretanos sililados, su preparación y su uso

5 La presente invención se refiere a poliuretanos sililados, su preparación y su uso en adhesivos, sellantes, y en composiciones de recubrimiento.

10 Se conocen sistemas poliméricos que poseen grupos alcoxisililo reactivos. En presencia de humedad atmosférica, estos polímeros con terminación de alcoxisilano son capaces, ya a temperatura ambiente, de condensarse entre sí con la liberación de los grupos alcoxi. Lo que se forma en este contexto, dependiendo de la concentración de grupos alcoxisililo y su configuración, son principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente amplia (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (plásticos termoestables).

15 En general, los polímeros comprenden una cadena principal orgánica que lleva grupos alcoxisililo en los extremos. La cadena principal orgánica puede abarcar, por ejemplo, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, etc.

20 Los adhesivos y sellantes monocomponentes de curado por humedad han desempeñado durante años un papel significativo en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano que tienen grupos isocianato libres y de los adhesivos y sellantes de silicona tradicionales basados en dimetilpolisiloxanos, los denominados adhesivos y sellantes de silano modificados también se han usado cada vez más recientemente. En este último grupo, el principal constituyente de la cadena principal polimérica es un poliéter, y los grupos terminales reticulables y reactivos son grupos alcoxisililo. Los adhesivos y sellantes de silano modificados tienen la ventaja, en comparación con los adhesivos y sellantes de poliuretano, de estar libres de grupos isocianato, en particular, de diisocianatos monoméricos; estos también son importantes para un amplio espectro de adhesión para una pluralidad de sustratos sin tratamiento previo usando cebadores.

30 Los documentos US 4.222.925 A y US 3.979.344 A describen composiciones sellantes orgánicas con terminación de siloxano, ya curables a temperatura ambiente, basadas en productos de reacción de prepolímeros de poliuretano con terminación de isocianato con 3-aminopropiltrimetoxisilano o 2-aminoetil- o 3-aminopropilmetoxisilano para producir prepolímeros con terminación de siloxano libres de isocianato. Los adhesivos y sellantes basados en estos prepolímeros tienen propiedades mecánicas no satisfactorias, sin embargo, especialmente en términos de su resistencia a elongación y a rotura.

35 Los métodos expuestos más adelante para la fabricación de prepolímeros con terminación de silano basados en poliéteres ya se han descrito:

- Copolimerización de monómeros insaturados con los que comprenden grupos alcoxisililo, por ejemplo, viniltrimetoxisilano.
- Injerto de monómeros insaturados, tales como viniltrimetoxisilano, sobre termoplásticos, tales como polietileno.
- 40 - Los poliéteres hidroxifuncionales se convierten en una síntesis de éter, usando compuestos de cloruro insaturados, por ejemplo, cloruro de aliilo, en poliéteres que tienen dobles enlaces olefínicos terminales, que, a su vez, se hacen reaccionar con compuestos de hidrosilano que tienen grupos hidrolizables, por ejemplo, $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$, en una reacción de hidrosililación con la influencia catalítica de, por ejemplo, compuestos de metales de transición del grupo octavo, para producir poliéteres con terminación de silano.
- 45 - En otro método, los poliéteres que contienen grupos olefínicamente insaturados se hacen reaccionar con un mercaptosilano, tal como, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrialcoxisilano.
- En un método adicional, en primer lugar, los poliéteres que contienen grupos hidroxilo se hacen reaccionar con di- o poliisocianatos, que, a su vez, se hacen reaccionar después con silanos aminofuncionales o silanos mercaptofuncionales para producir prepolímeros con terminación de silano.
- 50 - Una posibilidad adicional proporciona la reacción de poliéteres hidroxifuncionales con silanos isocianatofuncionales, tales como, por ejemplo, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

55 Estos métodos de fabricación, y el uso de los prepolímeros con terminación de silano mencionados anteriormente en aplicaciones de adhesivos/sellantes, se citan, por ejemplo, en los siguientes documentos de patente: US 3.971.751 A, EP-A-70475, DE-A-19849817, US 6.124.387 A, US 5.990.257 A, US 4.960.844 A, US 3.979.344 A, US 3.632.557 A, DE-A-4029504, EP-A-601021 o EP-A-370464.

60 El documento EP 0931800 A1 describe la fabricación de poliuretanos sililados mediante la reacción de un componente de polioliol que tiene una insaturación terminal menor de 0,02 meq/g con un diisocianato para producir un prepolímero con terminación de hidroxilo, y después mediante la reacción del mismo con un isocianatosilano de la fórmula $\text{OCN-R-Si}(\text{X})_m(\text{-OR}^1)_{3-m}$, en la que m es 0, 1 o 2 y cada residuo R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R es un grupo orgánico difuncional. Según la enseñanza de este documento, tales poliuretanos sililados presentan una combinación superior de propiedades mecánicas, y se curan en períodos de tiempo razonables para producir un sellante de baja adherencia sin que presente una viscosidad excesiva.

65

El documento WO 2009/071542 A1 describe un método para la preparación de un poliuretano sililado, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de poliol que tiene un peso molecular de 4.000 a 30.000 g/mol y al menos un compuesto monofuncional con respecto a los isocianatos con al menos un diisocianato, en un exceso estequiométrico de la suma del/de los compuesto/s de poliol y el/los compuesto/s monofuncional/es con respecto

5 al/a los compuesto/s de diisocianato, por lo que se forma un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo, que, posteriormente, se hace reaccionar con isocianatosilano.

Aún existe la necesidad de composiciones basadas en poliuretanos sililados para su uso en adhesivos y sellantes que presenten mejor rendimiento, en particular, velocidad de curado y resistencia mecánica después del curado y, al mismo tiempo, muestren una viscosidad aceptable, permitiendo que las composiciones se apliquen fácilmente. Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar poliuretanos sililados y las respectivas composiciones que tengan una velocidad de curado mejorada, al mismo tiempo que tengan una resistencia mecánica y una viscosidad aceptables.

10

La manera en la que la invención logra el objeto puede obtenerse a partir de las reivindicaciones. Esta consiste esencialmente en un poliuretano sililado obtenible mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

15

(a) hacer reaccionar un poliol con al menos un triisocianato para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo; y

20 (b) hacer reaccionar dicho prepolímero de poliuretano con al menos un isocianatosilano de la fórmula (1)



en la que

25 m es 0, 1 o 2,

cada R^1 es independientemente entre sí un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o $-\text{OCH}(\text{R}^2)\text{COOR}^3$, en la que R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo ramificado o de

30 cadena lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, cada X es independientemente entre sí un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, y R es un grupo orgánico difuncional,

para la protección terminal de los grupos hidroxilo sobre dicho prepolímero con dicho isocianatosilano.

35 Según la presente invención, un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo se obtiene mediante la reacción de al menos un poliol con al menos un triisocianato.

Un "poliol" para el fin de la presente invención se entiende como un polímero que tiene al menos dos grupos hidroxilo. In principio, una gran cantidad de polímeros que llevan al menos dos grupos hidroxilo, tales como polioles de poliéster, policaprolactonas, polibutadienos o poliisoprenos, así como productos de hidrogenación de los mismos, o también poliacrilatos o polimetacrilatos, puede usarse como compuestos de poliol. También pueden usarse mezclas de diferentes compuestos de poliol.

40

Según la presente invención, se usa preferentemente un poliol de poliéter como poliol. Un "poliéter" para el fin de la presente invención se entiende como un polímero cuya unidad de repetición contiene funcionalidades de éter C-O-C en la cadena principal. Por lo tanto, la presente invención no abarca los polímeros que tienen grupos éter, tales como éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de éter de vinilo, así como poliacetales.

45

Los polímeros que contienen poliéteres como cadena principal tienen una estructura elástica y flexible con la que se pueden fabricar composiciones que tengan excelentes propiedades elásticas. Los poliéteres no son solamente flexibles en su cadena principal, sino que también son fuertes al mismo tiempo. Por tanto, por ejemplo, los poliéteres (al contrario de, por ejemplo, los poliésteres) no están atacados o descompuestos por el agua y las bacterias.

50

En una realización preferida de la presente invención, el poliol es un óxido de polialquileno, y más preferentemente, óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno.

55

De manera particular, pueden lograrse propiedades viscoelásticas ventajosas si los poliéteres que tienen una distribución de peso molecular estrecha y, por tanto, una polidispersidad baja, se usan como cadenas principales poliméricas. Estos se pueden preparar, por ejemplo, mediante la denominada catálisis de cianuro de doble metal (DMC). Los poliéteres preparados de esta manera son importantes para una distribución de peso molecular particularmente estrecha, un peso molecular promedio alto y una cantidad muy pequeña de enlaces dobles en los extremos de las cadenas poliméricas.

60

En una realización específica de la presente invención, el polioli es un polioli de poliéter que tiene una polidispersidad PD menor de 3, preferentemente menor de 1,7, más preferentemente menor de 1,5, y lo más preferentemente menor de 1,3.

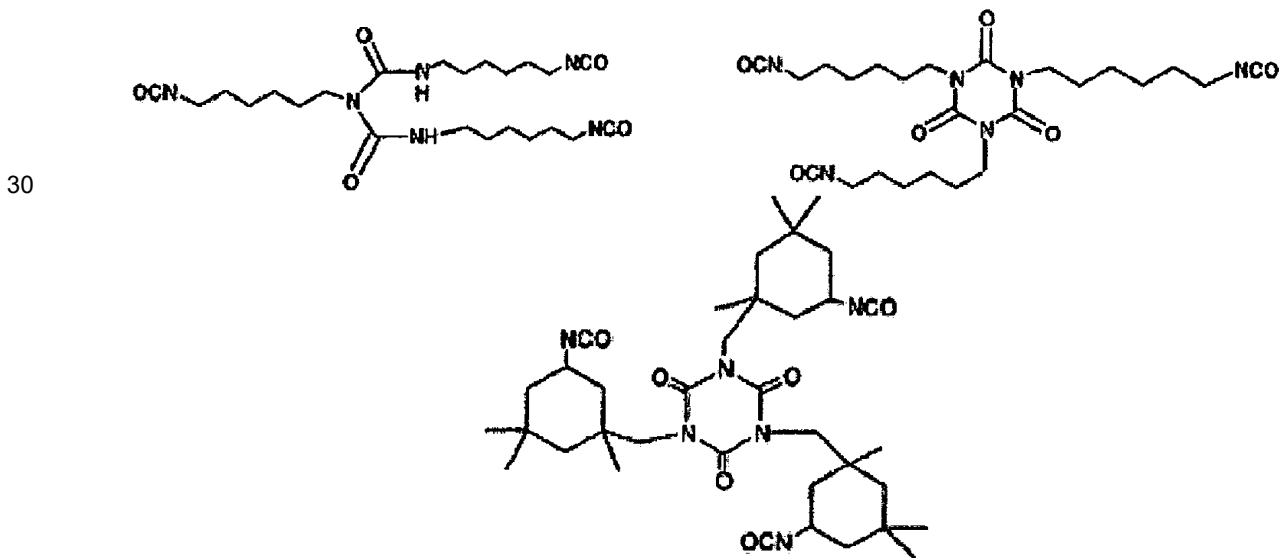
5 Según la presente invención, el peso molecular promedio en número M_n de la cadena principal polimérica de los compuestos de polioli es de 500 a 20.000 g/mol (daltons), preferentemente de 2.000 a 18.000 g/mol, y lo más preferentemente de 2.000 a 12.000 g/mol, siendo la insaturación terminal menor de 0,05 meq/g, preferentemente menor de 0,04 meq/g, y más preferentemente menor de 0,02 meq/g.

10 Estos pesos moleculares son particularmente ventajosos porque estos polioli están fácilmente disponibles en el mercado y los poliuretanos resultantes o las composiciones basadas en los mismos tienen un buen equilibrio de viscosidad (facilidad de procesamiento) antes del curado y resistencia y elasticidad después del curado.

15 El peso molecular promedio en número M_n , así como el peso molecular promedio en peso M_w , se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, también conocida como SEC). Este método es conocido por un experto en la materia. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares promedios M_w y M_n . Esta se calcula como $PD = M_w/M_n$.

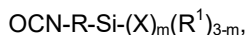
20 La relación M_w/M_n , también denominada "polidispersidad", indica la amplitud de la distribución de peso molecular y, por tanto, los diferentes grados de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. Para muchos polímeros y policondensados, el valor de polidispersidad aplicable es aproximadamente 2. La monodispersidad límite existiría para un valor de 1. Una baja polidispersidad (por ejemplo, menor de 1,5) indica una distribución de peso molecular de manera comparativa estrecha y, por tanto, la expresión específica de propiedades asociada al peso molecular, por ejemplo, la viscosidad.

25 Los triisocianatos adecuados para convertir el compuesto de polioli en un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo pueden derivarse de diisocianatos. Preferentemente, los triisocianatos se derivan de HDI, TDI, MDI, PDI o IPDI, o mezclas de los mismos. En particular, los más preferidos son los siguientes triisocianatos.



35 Según la presente invención, se usa un exceso estequiométrico de los grupos hidroxilo del/de los compuesto/s de polioli con respecto a los grupos NCO del/de los triisocianato/s o mezcla de triisocianatos. La relación molar preferida de los grupos NCO respecto a grupos hidroxilo es de 0,05 a 0,45, preferentemente de 0,1 a 0,45, y más preferentemente de 0,2 a 0,45. Esto garantiza que un prepolímero de poliuretano que tiene grupos hidroxilo terminales se forme en la Etapa (a) según la presente invención.

40 El prepolímero de poliuretano que tiene grupos hidroxilo terminales que se forma de este modo se hace reaccionar después con al menos un isocianatosilano de la fórmula (1):



45 para la protección terminal de los grupos hidroxilo sobre dicho prepolímero con dicho isocianatosilano.

En la fórmula (1) m es 0, 1 o 2, preferentemente 0 o 1.

Cada R^1 es independientemente entre sí un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o $-OCH(R^2)COOR^3$, en la que R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

5 En una realización preferida de la presente invención, cada R^1 es independientemente entre sí un grupo alcoxi o aciloxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferentemente, cada R^1 es independientemente entre sí un grupo metoxi o etoxi, particularmente un grupo metoxi. Los grupos metoxi y etoxi, como grupos hidrolizables de manera comparativa pequeños con bajo volumen estérico, son muy reactivos y, por tanto, capaces de un curado rápido incluso con bajo uso de catalizador. Por lo tanto, estos son de interés particular para sistemas en los que se desea un curado rápido, tales como, por ejemplo, en adhesivos que requieren una alta adhesión inicial. Particular y preferentemente, se usa el grupo metoxi. El grupo metoxi presenta la mayor reactividad entre los grupos alcoxi. Por lo tanto, los grupos sililo de este tipo pueden usarse cuando se desea un curado particularmente rápido. Los residuos alifáticos superiores, tales como etoxi, ya provocan una reactividad inferior del grupo alcoxisililo terminal, en comparación con los grupos metoxi, y pueden usarse ventajosamente para desarrollar velocidades de reticulación graduales.

20 En otra realización preferida de la presente invención, R^1 es $-OCH(R^2)COOR^3$, en la que R^2 es un grupo metilo R^3 es un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Cada X es independientemente entre sí un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. La expresión "interrumpido por al menos un heteroátomo" significa que la cadena principal de un residuo comprende, como un elemento de cadena, al menos un átomo que difiere del átomo de carbono. Preferentemente, cada X es independientemente entre sí un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente se prefiere metilo o etilo.

30 En una realización preferida de la presente invención, m en la fórmula (1) tiene el valor 0 o 1, por tanto, están presentes dos o tres grupos hidroxilo o hidrolizables, preferentemente los grupos alcoxi. En general, los polímeros que contienen grupos di o trialcóxisililo tienen sitios de unión altamente reactivos, que producen un curado rápido, grados elevados de reticulación y, por tanto, buenas resistencias finales posibles. La ventaja particular de los grupos dialcoxisililo es que las composiciones correspondientes son, después del curado, más blandas y más elásticas que los sistemas que contienen grupos trialcóxisililo. Por lo tanto, estos son particularmente adecuados para su utilización como sellantes. Además, estos liberan menos alcohol tras el curado y, por tanto, ofrecen también una ventaja de aplicación desde un punto de vista fisiológico. Por otro lado, con los grupos trialcóxisililo, puede lograrse un grado más alto de reticulación, que es particularmente ventajoso si se desea una sustancia sólida y dura después del curado. Los grupos trialcóxisililo son además más reactivos, es decir, se reticulan más rápidamente y, por tanto, disminuyen la cantidad de catalizador requerida, y tienen ventajas en términos de "flujo en frío".

40 R es un grupo orgánico difuncional, que puede ser un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y particular y preferentemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Más preferentemente, R es un residuo de metileno, etileno o n-propileno. Los residuos de metileno y n-propileno se usan particular y preferentemente. En particular, los compuestos en los que R es metileno presentan una reactividad alta en la terminación de los grupos sililo, que contribuye a reducir los tiempos de curado y de endurecimiento. Si se selecciona un grupo propileno para R, estos compuestos presentan entonces una flexibilidad particularmente alta. La velocidad de curado de las formulaciones basadas en estos polímeros también puede estar influida por medio de la longitud de los residuos de hidrocarburo que forman la unión entre la cadena principal polimérica y el residuo de sililo.

50 Los isocianatosilanos desglosados a continuación son particularmente adecuados:

55 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 2-isocianatoisopropiltrimetoxisilano, 4-isocianato-n-butiltrimetoxisilano, 2-isocianato-1,1-dimetilettrimetoxisilano, 1-isocianatometiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrióxisilano, 2-isocianato-2-metilet-trióxisilano, 4-isocianatobutiltrióxisilano, 2-isocianato-1,1-dimetilet-trióxisilano, 1-isocianatometiltrióxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropildimetilmetoxisilano, 3-isocianatopropilfenilmetilmetoxisilano, 1-isocianatometilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropiletildietoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano, 1-isocianatometilmetildietoxisilano, y mezclas de los mismos.

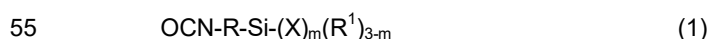
60 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrióxisilano, 1-isocianatometiltrióxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano, 1-isocianatometil-metildimetoxisilano, 1-isocianatometilmetildietoxisilano, o mezclas de los mismos son más particularmente preferidos.

65 En una realización específica según la presente invención, el proceso mencionado anteriormente para la preparación de un poliuretano sililado comprende una etapa adicional de añadir un catalizador. Los catalizadores adecuados son bien conocidos. In principio, puede usarse cualquier compuesto que pueda catalizar la reacción de un grupo hidroxilo y un grupo isocianato para formar un enlace de uretano. Los ejemplos de los mismos incluyen compuestos de

estaño, al igual que carboxilatos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, ditridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octaoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño, tales como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopróxido de dibutilestaño; óxidos de estaño, tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, bisacetilacetato de dibutilestaño; así como compuestos no de estaño. Los últimos incluyen titanatos, tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo; compuestos de organoaluminio, tales como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos de quelato, tales como tetraacetilacetato de circonio y tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos de amina o sales de los mismos con ácidos carboxílicos, tales como butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilaminas, monoetanolaminas, dietanolaminas, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, oleilaminas, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina, 2-etil-4-metilimidazol, y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU), una resina de poliamida de bajo peso molecular obtenida a partir de un exceso de una poliamina y un ácido polibásico, aductos de una poliamina en exceso con un epoxi, promotores de adhesión de silano que tienen grupos amino, tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(β-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano, así como compuestos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre, preferentemente carboxilatos (sales de ácidos carboxílicos alifáticos) o acetilacetatos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre. Preferentemente, el catalizador se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre, preferentemente carboxilatos (sales de ácidos carboxílicos alifáticos) o acetilacetatos de potasio, hierro, indio, cinc, bismuto y cobre. Pueden usarse ácidos monocarboxílicos mono- o poliinsaturados, saturados C₄ a C₃₆, en particular, como ácidos carboxílicos alifáticos. Los ejemplos de los mismos son: ácido araquídico (ácido n-eicosanoico), ácido araquidónico (ácido todo-cis-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido butírico (ácido butanoico), ácido caproleico (ácido 9-decenoico), ácido cáprico (ácido n-decanoico), ácido caproico (ácido n-hexanoico), ácido caprílico (ácido n-octanoico), ácido cerótico (ácido hexacosanoico), ácido cetoleico (ácido cis-11-docosenoico), ácido clupanodónico (ácido todo-cis-7,10,13,16,19-docosapentaenoico), ácido eleosteárico (ácido trans-9-trans-11-cis-13-octadeca-9,11,13-trienoico), ácido enántico (ácido 1-hexanocarboxílico), ácido erúxico (ácido cis-13-docosenoico), ácido gadoleico (ácido 9-eicosenoico), ácido gondoico (ácido cis-11-eicosenoico), ácido hiragónico (ácido 6,10,14-hexadecatrienoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido lindérico (ácido cis-4-dodecenoico), ácido linoleico (ácido (cis,cis)-octadeca-9,12-dienoico), ácido linoleico (ácido (todo-cis)-octadeca-9,12,15-trienoico), ácido melésico (ácido triacontanoico), ácido montánico (ácido octacosanoico), ácido estearidónico (ácido cis-6-cis-9-cis-12-cis-15-octadecatetraenoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido miristónico (ácido cis-9-tetradecenoico), ácido nafténico, ácido neodecanoico, ácido obtusilico (ácido cis-4-decenoico), ácido caprílico (ácido n-octanoico), ácido neo-octanoico, ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico), ácido palmítico (ácido n-hexadecanoico), ácido palmitoleico (ácido cis-9-hexadecenoico), ácido parinárico (ácido 9,11,13,15-octadecatetraenoico), ácido petroselinico (ácido cis-6-octadecenoico), ácido fisetérico (ácido 5-tetradecenoico), ácido punícico (ácido cis-9-trans-11-cis-13-octadeca-9,11,13-trienoico), ácido escoliodónico (ácido cis-5-cis-11-cis-14-eicosatrienoico), ácido selacoleico (ácido 15-tetracosenoico), ácido esteárico (ácido n-octadecanoico), ácido tricosanoico, ácido tsuzuico (ácido cis-4-tetradecenoico), ácido trans-vaccénico (ácido trans-11-octadecenoico), ácido palmitoleico (ácido 9-hexadecenoico). Además de los acetilacetatos, también pueden usarse quelatos de otros compuestos de β-dicarbonilo de potasio, hierro, indio, zinc, bismuto o cobre. Los ésteres de alquilo de ácido acetoacético, malonatos de dialquilo, ésteres benzoilacéticos, dibenzoilmetano, benzoilacetona y ácido dehidroacetoacético pueden citarse de manera concreta.

La presente invención también proporciona un proceso para la preparación de un poliuretano sililado que comprende las siguientes etapas:

- (a) hacer reaccionar un poliol con al menos un trisocianato para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo; y
- (b) hacer reaccionar dicho prepolímero de poliuretano con al menos un isocianatosilano de la fórmula (1)



en la que

- m es 0, 1 o 2,
- cada R¹ es independientemente entre sí un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o -OCH(R²)COOR³, en la que R² es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R³ es un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- cada X es independientemente entre sí un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, y R es un grupo orgánico difuncional,

para la protección terminal de los grupos hidroxilo sobre dicho prepolímero con dicho isocianatosilano.

Las realizaciones generales, preferidas y particularmente preferidas descritas para el poliuretano sillado según la presente invención también se aplican de este modo al proceso para la preparación del poliuretano sillado según la presente invención.

La presente invención también proporciona una composición curable, en particular, un adhesivo, un sellante o una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliuretano sillado según la invención u obtenible mediante el proceso mencionado anteriormente según la presente invención.

El adhesivo, el sellante y la composición de recubrimiento según la presente invención también pueden contener, además del poliuretano sillado mencionado anteriormente según la presente invención, adyuvantes y aditivos adicionales que confieran a estos adhesivos, sellantes y composiciones de recubrimiento propiedades elásticas mejoradas, recuperación elástica mejorada, un tiempo de procesamiento suficientemente largo, un tiempo de curado rápido y baja adherencia residual. Entre estos adyuvantes y aditivos se incluyen, por ejemplo, catalizadores, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de adhesión y estabilizantes de UV, fungicidas, retardantes de llama, adyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color, y/o también, opcionalmente, hasta cierto punto, disolventes.

Un "plastificante" se entiende como una sustancia que disminuye la viscosidad de las composiciones y, por tanto, facilita la procesabilidad. El plastificante se selecciona preferentemente entre un éster de ácido graso, un éster de ácido dicarboxílico, un éster de ácidos grasos epoxidados o que llevan un grupo OH, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un plastificante de poliéter, un poliestireno, un plastificante de hidrocarburo y una parafina clorada, así como mezclas de dos o más de los mismos. La selección diana de uno de estos plastificantes, o de una combinación específica, puede dar como resultado no solamente una disminución de la velocidad y, por tanto, una mejor procesabilidad, sino también propiedades ventajosas adicionales de la composición según la presente invención, por ejemplo, la capacidad de gelificación de los polímeros, elasticidad a baja temperatura y/o resistencia a baja temperatura, o incluso propiedades antiestáticas.

In principio, pueden usarse ésteres de ácido ftálico como plastificante. Sin embargo, estos no se prefieren debido a su potencial toxicológico.

Entre los plastificantes de poliéter, se prefiere usar glicoles de polietileno con protección terminal, por ejemplo, éteres de di-C₁₋₄ alquilo de polietileno o polipropileno glicol, en particular, éteres de dimetilo o dietilo de dietileno glicol o dipropileno glicol, así como mezclas de dos o más de los mismos. También son adecuados como plastificantes, por ejemplo, los ésteres de ácido abiético, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido cítrico y ésteres basados en nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. También son adecuados, por ejemplo, los ésteres asimétricos de éster de monoctilo de ácido adipico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ ramificados o de cadena lineal monofuncionales, o las mezclas de dos o más éteres diferentes de tales alcoholes, por ejemplo, los éteres de dioctilo (obtenibles como Cetiol OE, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf), también son adecuados como plastificantes. Asimismo, son adecuados como plastificantes en el contexto de la presente invención los diuretanos, que pueden fabricarse, por ejemplo, mediante la reacción de dioles que tienen grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, mediante la selección de la estequiometría de manera que sustancialmente todos los grupos OH libres se hagan reaccionar completamente. Un método adicional para la fabricación de diuretanos implica hacer reaccionar los alcoholes monofuncionales con diisocianatos, de tal manera que todos los grupos NCO se hagan reaccionar completamente según sea posible.

Los plastificantes pueden usarse adicionalmente en la composición entre el 0 y el 40, por preferencia, entre el 0 y el 20 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Los "estabilizantes" para los fines de la presente invención deben entenderse como antioxidantes, estabilizantes de UV o estabilizantes de hidrólisis. Los ejemplos de los mismos son los fenoles y/o tioéteres estéricamente impedidos habituales en el mercado y/o benzotriazoles sustituidos y/o aminas del tipo de estabilizante de luz de amina impedida (HALS). Se prefiere, en el contexto de la presente invención, si se usa un estabilizante de UV que lleva un grupo sililo, y que se incorpora en el producto final tras la reticulación o el curado. Los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (Grandes Lagos, EE.UU.) son particularmente adecuados para este fin. También pueden añadirse benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo, y/o azufre.

La composición según la presente invención puede contener hasta aproximadamente el 2 % en peso, por preferencia, aproximadamente el 1 % en peso de estabilizantes. Además, la composición según la presente invención puede contener adicionalmente hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular, hasta aproximadamente el 5 % en peso de antioxidantes.

Los catalizadores que pueden usarse son todos los compuestos conocidos que pueden catalizar la escisión hidrolítica de los grupos hidrolizables de los agrupamientos de silano, así como la condensación posterior del grupo Si-OH para producir agrupamientos de siloxano (reacción de reticulación y función de promoción de la adhesión). Los ejemplos de los mismos son los titanatos, tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, carboxilatos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, ditridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octaoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño, tales como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopróxido de dibutilestaño; óxidos de estaño, tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, bisacetilacetato de dibutilestaño; compuestos de organoaluminio, tales como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos de quelato, tales como tetraacetilacetato de circonio y tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos de amina o sales de los mismos con ácidos carboxílicos, tales como butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilaminas, monoetanolaminas, dietanolaminas, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, oleilaminas, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina, 2-etil-4-metilimidazol, y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU), una resina de poliamida de bajo peso molecular obtenida a partir de un exceso de una poliamina y un ácido polibásico, aductos de una poliamina en exceso con un epoxi, promotores de adhesión de silano que tienen grupos amino, tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(β -aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano.

El catalizador, preferentemente las mezclas de varios catalizadores, pueden usarse en una cantidad del 0,01 % a aproximadamente el 5 % en peso basado en el peso total de la composición.

La composición según la presente invención puede contener adicionalmente cargas. En este caso, son adecuados, por ejemplo, creta, polvo de cal, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, diatomita, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales fundamentales. También pueden usarse cargas orgánicas, en particular, negro de carbono, grafito, fibras de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, algodón, virutas de madera, paja cortada, tamo, cáscaras de nueces molidas, y otras fibras cortadas. También pueden añadirse fibras cortas, tales como fibras de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de Kevlar o fibras de polietileno. El polvo de aluminio es igualmente adecuado como carga.

Los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados tienen ventajosamente un área superficial BET de 10 a 90 m²/g. Cuando estos se usan, no causan ningún aumento adicional de la viscosidad de la composición según la presente invención, pero contribuyen a conferir resistencia a la composición curada.

Igualmente es concebible usar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados que tengan un área superficial BET superior, ventajosamente de 100 a 250 m²/g, en particular, de 110 a 170 m²/g, como carga. Debido a la mayor área superficial BET, el mismo efecto, por ejemplo, que confiere resistencia a la composición curada, se logra con una proporción de peso menor de ácido silícico. Por tanto, pueden usarse sustancias adicionales para mejorar la composición según la presente invención en términos de diferentes requisitos.

También son adecuadas como cargas las esferas huecas que tienen una cubierta mineral o una cubierta de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que son obtenibles en el mercado con los nombres comerciales Glass Bubbles®. Las esferas huecas basadas en plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 520 426 B1. Estas están hechas de sustancias inorgánicas u orgánicas y cada una tiene un diámetro de 1 mm o menor, preferentemente 500 μ m o menor.

Se prefieren las cargas que confieren tixotropía a la composición para muchas aplicaciones. Tales cargas también se describen como adyuvantes reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos hinchables, tales como PVC. Con el fin de que sean fácilmente exprimibles fuera de un aparato dispensador adecuado (por ejemplo, un tubo), tales composiciones poseen una viscosidad de 3.000 a 150.000, preferentemente de 40.000 a 80.000 mPas, o incluso de 50.000 a 60.000 mPas.

Las cargas pueden usarse, por preferencia, en una cantidad del 1 al 80 % en peso, por preferencia, del 5 al 60 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Los ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio, óxidos de hierro o negro de carbono.

Con el fin de potenciar aún más la vida útil, a menudo es aconsejable estabilizar adicionalmente la composición según la presente invención con respecto a la penetración de humedad usando agentes de secado. De manera ocasional, también existe la necesidad de disminuir la viscosidad del adhesivo o sellante según la presente invención para aplicaciones específicas, mediante el uso de un diluyente reactivo. Pueden usarse como diluyentes reactivos

todos los compuestos que sean miscibles con el adhesivo o sellante con una reducción de viscosidad, y que posean al menos un grupo que sea reactivo con el aglutinante.

Las siguientes sustancias pueden usarse, por ejemplo, como diluyentes reactivos: polialquilen glicoles reaccionados con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, Dow), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano (VTMO Geniosil XL 10, Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isooctiltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isooctiltriethoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (XL63, Wacker), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano, e hidrolizados parciales de los compuestos mencionados anteriormente.

También son útiles como diluyentes reactivos los siguientes polímeros de Kaneka Corp.: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

Los polímeros modificados de silano que se derivan, por ejemplo, de la reacción de isocianatosilano con clases de Synalox pueden usarse igualmente.

Del mismo modo, los poliuretanos sililados según la presente invención pueden usarse en una mezcla con polímeros o prepolímeros habituales en sí conocidos, opcionalmente con uso concurrente de los diluyentes reactivos, cargas y adyuvantes y aditivos adicionales mencionados anteriormente. Los "polímeros o prepolímeros habituales" pueden seleccionarse en este contexto entre poliésteres, polioxilquilenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, o mezclas de los mismos; estos pueden estar libres de grupos reactivos con grupos siloxano, pero, opcionalmente, también pueden comprender grupos alcoxisililo o grupos hidroxilo.

Una pluralidad de los diluyentes reactivos con funcionalidad silano mencionados anteriormente tienen, al mismo tiempo, un efecto de secado y/o de promoción de adhesión en la composición. Estos diluyentes reactivos pueden usarse en cantidades entre el 0,1 y el 15 % en peso, por preferencia, entre el 1 y el 5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Sin embargo, también son adecuados como promotores de adhesión los denominados agentes adherentes, tales como resinas de hidrocarburo, resinas de fenol, resinas terpen-fenólicas, resinas de resorcinol o derivados de las mismas, ácidos de resina modificada o no modificada o ésteres de resina (derivados de ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos, y copolímeros que contienen anhídrido. La adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades también puede mejorar la adhesión sobre muchos sustratos. Las resinas de epoxi sólidas que tienen un peso molecular por encima de 700, en forma finamente molida, se usan preferentemente después para esto. Si los agentes adherentes se usan como promotores de adhesión, su naturaleza y cantidad dependen de la composición adhesiva/sellante y del sustrato sobre el que se aplica. Las resinas adherentes típicas (agentes adherentes), tales como, por ejemplo, resinas terpen-fenólicas o derivados de ácido de resina, pueden usarse en concentraciones entre el 5 y el 20 % en peso; los promotores de adhesión típicos, tales como poliaminas, poliaminoamidas, o resinas fenólicas o derivados de resorcinol, pueden usarse en el intervalo entre el 0,1 y el 10 % en peso, basado en el peso total de la composición.

La presente invención también proporciona el uso del poliuretano sililado según la presente invención como un adhesivo, sellante, composición de recubrimiento, o para la producción de los mismos.

En principio, en la presente invención, todas las características enumeradas en el contexto del presente texto, particularmente las realizaciones, los intervalos proporcionales, los componentes y otras características de la composición según la invención, del método según la invención y del uso según la invención identificados como preferidos y/o especiales, pueden implementarse en todas las combinaciones posibles y no limitarse entre sí, con combinaciones de características identificadas como preferidas y/o especiales, que también se consideren como preferidas y/o especiales.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Ej. 1)

- Fabricación de un poliuretano sililado (uso de trisocianato):

Se secaron 384,02 g (33,88 mmol) de poliol de éter de polipropileno (Acclaim 12200, valor de hidroxilo = 9,90) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80-90 °C al vacío. En una atmósfera de nitrógeno, se añadieron 0,28 g de neodecanoato de bismuto (Borchi Kat 315) con agitación. Después, se añadieron 2,52 g (4,52 mmol) de trisocianato (Tolonate HDT-LV) (relación de NCO/OH = 0,2) con agitación. La mezcla se dejó durante una hora a 80-95 °C. La conversión se efectuó con control de NCO y tan pronto como había alcanzado por titulación el valor teórico de NCO del prepolímero (% de NCO = 0), se añadieron 13,18 g (62,69 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 40) con agitación y la mezcla se dejó durante una hora más a 80-95 °C (% de NCO = 0,00 a 0,09). Se obtuvo un

polímero en forma de estrella. El polímero resultante se almacenó en un recipiente de vidrio resistente a la humedad en una atmósfera de nitrógeno antes de procesarse adicionalmente en una composición curable. La viscosidad era de 41.200 mPas.

5 Ejemplo comparativo 1 (Ej. comp. 1)

- Fabricación de un poliuretano sililado (uso de diisocianato):

10 Se llevó a cabo un procedimiento similar al Ejemplo 1, salvo que se usó HDI en lugar de triisocianato. La viscosidad era de 28.200 mPas. Los datos se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Ej. 2)

15 - Fabricación de un poliuretano sililado (uso de triisocianato):

Se llevó a cabo un procedimiento similar al Ejemplo 1, salvo que se usó una relación de NCO/OH = 0,4 y Acclaim 4200 (valor de hidroxilo = 29,50) en lugar de Acclaim 12200. La viscosidad era de 78.600 mPas. Los datos se resumen en la Tabla 1.

20 Ejemplo comparativo 2 (Ej. comp. 2)

- Fabricación de un poliuretano sililado (uso de diisocianato):

25 Se llevó a cabo un procedimiento similar al Ejemplo 2, salvo que se usó HDI en lugar de triisocianato. La viscosidad era de 10.600 mPas. Los datos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

| | Ej. 1 | Ej. comp. 1 | Ej. 2 | Ej. comp. 2 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Acclaim 12200 | 384,02 g (33,88 mmol) | 385,33 g (34,00 mmol) | | |
| Acclaim 4200 | | | 357,13 g (93,90 mmol) | 364,02 g (95,71 mmol) |
| Borchi Kat 315 | 0,28 g | 0,28 g | 0,28 g | 0,28 g |
| Tolonate HDT-LV | 2,52 g (4,52 mmol) | | 13,95 g (25,04 mmol) | |
| HDI | | 1,16 g (6,80 mmol) | | 6,52 g (38,28 mmol) |
| Relación de NCO/OH | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 |
| Geniosil GF 40 | 13,18 g (62,69 mmol) | 13,23 g (62,90 mmol) | 28,64 g (136,15 mmol) | 29,18 g (138,78 mmol) |
| % de NCO después de añadir Geniosil GF 40 | 0,00-0,09 | 0,00-0,09 | 0,00-0,25 | 0,00-0,25 |
| Viscosidad | 41.200 mPas | 28.200 mPas | 78.600 mPas | 10.600 mPas |

30 Determinación de la viscosidad del polímero:

Los valores de la viscosidad se determinaron usando el viscosímetro de Brookfield (DV-II+ Pro), huso de 7, 20 rpm, a 23 °C.

35 Ejemplos A-F

- Fabricación de composiciones que comprenden un poliuretano sililado:

40 Cada poliuretano sililado según los ejemplos anteriores se calentó durante 24 horas a 23 °C y, después, se añadieron 0,35 g de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 91) y 0,14 g de DOTL o DBU a 34,51 g de cada polímero preparado. Esta mezcla se homogenizó dos veces durante 60 segundos a 2.700 rpm en un SpeedMixer (DAC 150 FC).

El tiempo de formación de piel (SOT) y la resistencia mecánica (resistencia a la tracción y alargamiento) se determinaron para las mezclas mencionadas anteriormente. Los resultados se resumen en la Tabla 2, a continuación. Se usó DOTL en la preparación de los Ejemplos A a D y se usó DBU como catalizador libre de estaño en la preparación de los Ejemplos E a F.

5

Tabla 2

| | A | B | C | D | E | F |
|--|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| Poliuretano sililado | Ej. 1 | Ej. comp. 1 | Ej. 2 | Ej. comp. 2 | Ej. 1 | Ej. comp. 1 |
| SOT | 14 min | 16 min | 22 min | 1 h 21 min | 33 min | 44 min |
| Resistencia a la tracción (N/mm ²) | 0,88 | 0,85 | 1,10 | 0,89 | 0,80 | 0,76 |
| Alargamiento (%) | 57,98 | 61,75 | 43,28 | 39,38 | 55,53 | 53,88 |

Determinación del período de tiempo de formación de piel (SOT) y la resistencia mecánica (resistencia a la tracción y alargamiento):

10 Las mezclas mencionadas anteriormente se homogenizaron en un bastidor (50x130x2 mm). Cada mezcla se distribuyó uniformemente de tal manera que el bastidor se pudo llenar por completo. De este modo se obtuvo una película polimérica final. El tiempo de formación de piel (SOT) se determinó para estas composiciones usando una herramienta que tiene una espátula redondeada en la punta (150x5 mm). La punta de la espátula se puso en contacto suavemente con la superficie de la película polimérica cada 1 a 5 minutos y se retiró con cuidado. El SOT se midió una vez que no quedaba más residuo de la formulación en la espátula, cuando se retiró de la superficie de la película polimérica. Después, la cadena resultante debe retirarse de la espátula sin residuo. La película polimérica volvió a su forma original. En el examen del SOT, se debe usar una parte diferente de la superficie de la película polimérica cada vez. El ensayo se realizó a 23 °C y al 50 % de humedad relativa.

20 Después de almacenarse durante 7 días (23 °C, 50 % de humedad relativa), se prepararon cuatro muestras de ensayo de la película polimérica y se perforaron usando una prensa Mäder (APK T3-5-40) y una unidad de herramienta de perforación según la DIN 53504-S3A. Los datos mecánicos se determinaron por referencia a la DIN 53504:2009-10. Cada muestra de ensayo se ajustó a la posición de ensayo inicial usando una precarga de 0,05 MPa y una velocidad de 40 mm/min. Se hizo la medición real usando una velocidad de 50 mm/min.

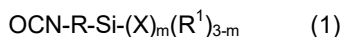
25 Los ejemplos muestran que las mezclas A, C y E, que contienen un poliuretano sililado según la presente invención (Ejemplos 1 a 2), muestran una viscosidad razonable, presentan un SOT significativamente más corto que las mezclas que comprenden un poliuretano sililado según los Ejemplos comparativos 1 a 2, al tiempo que tienen una buena resistencia mecánica (resistencia a la tracción y alargamiento). Además, la comparación de los Ejemplos E y F muestra que, incluso en el caso de usar catalizador no de estaño, la mezcla que contiene un poliuretano sililado según la presente invención también presenta un SOT corto y buenas propiedades mecánicas.

30

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano sililado obtenible mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) hacer reaccionar al menos un poliol con al menos un triisocianato para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo; y
 (b) hacer reaccionar dicho prepolímero de poliuretano con al menos un isocianatosilano de la fórmula (1)



10 en la que

- m es 0, 1 o 2,
 cada R^1 es independientemente entre sí un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o $-\text{OCH}(\text{R}^2)\text{COOR}^3$, en la que R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
 cada X es independientemente entre sí un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, y R es un grupo orgánico difuncional, para la protección terminal de los grupos hidroxilo sobre dicho prepolímero con dicho isocianatosilano.

2. El poliuretano sililado según la reivindicación 1, en el que la relación molar de los grupos NCO del triisocianato respecto a los grupos hidroxilo del poliol es de 0,05 a 0,45, preferentemente de 0,1 a 0,45, y más preferentemente de 0,2 a 0,45.

3. El poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho poliol es un poliol de poliéter.

4. El poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho poliol tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 20.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 20.000 g/mol, más preferentemente de 2.000 a 18.000 g/mol, y lo más preferentemente de 2.000 a 12.000 g/mol.

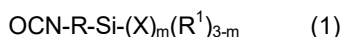
5. El poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho triisocianato se deriva de HDI, TDI, MDI, PDI o IPDI, o mezclas de los mismos.

6. El poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho isocianatosilano se selecciona entre el grupo que consiste en 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 2-isocianatoisopropiltrimetoxisilano, 4-isocianato-n-butiltrimetoxisilano, 2-isocianato-1,1-dimetiltrimetoxisilano, 1-isocianatometiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 2-isocianato-2-metiletetriethoxisilano, 4-isocianatobutiltriethoxisilano, 2-isocianato-1,1-dimetiletetriethoxisilano, 1-isocianatometiltriethoxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropildimetilmetoxisilano, 3-isocianatopropilfenilmetilmetoxisilano, 1-isocianatometilmetildimetoxisilano, 3-isocianatopropiletildietoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano, 1-isocianatometilmetildietoxisilano, y mezclas de los mismos.

7. El poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho proceso comprende una etapa adicional de añadir un catalizador.

8. Un proceso para la preparación de un poliuretano sililado que comprende las siguientes etapas:

- 50 (a) hacer reaccionar al menos un poliol con al menos un triisocianato para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de hidroxilo; y
 (b) hacer reaccionar dicho prepolímero de poliuretano con al menos un isocianatosilano de la fórmula (1)



en la que

- m es 0, 1 o 2,
 cada R^1 es independientemente entre sí un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o $-\text{OCH}(\text{R}^2)\text{COOR}^3$, en la que R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
 cada X es independientemente entre sí un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, y R es un grupo orgánico

difuncional, para la protección terminal de los grupos hidroxilo sobre dicho prepolímero con dicho isocianatosilano.

5 9. Un adhesivo, sellante o composición de recubrimiento que comprende un poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.

10. Uso del poliuretano sililado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 como un adhesivo, sellante, composición de recubrimiento, o para la producción de los mismos.