

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 409**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013 E 13158284 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2636696**

54 Título: **Productos de alcoxilación modificados, que contienen al menos un grupo alcoxisililo no terminal y varios grupos uretano, y su empleo**

30 Prioridad:

**09.03.2012 DE 102012203737**

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

**12.04.2018**

73 Titular/es:

**EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH (100.0%)  
Goldschmidtstrasse 100  
45127 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FERENZ, MICHAEL;  
BRUGGER, BASTIAN MATTHIAS;  
LOBERT, MATTHIAS;  
ZELLMER, VOLKER;  
SCHUBERT, FRANK;  
KNOTT, WILFRIED y  
ROESSING, MELANIE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 663 409 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

Productos de alcoxilación modificados, que contienen al menos un grupo alcoxisililo no terminal y varios grupos uretano, y su empleo

5 La invención se refiere a productos de alcoxilación, su obtención, composiciones que contienen los productos de alcoxilación según la invención, así como a su empleo como pegamentos y masas de sellado o para la obtención de los mismos.

10 Los alcoholes de poliéter convencionales, con frecuencia también denominados poliéteres de manera abreviada, y constituidos predominantemente por óxido de propileno y óxido de etileno, son conocidos desde hace tiempo, y se producen técnicamente en grandes cantidades. Entre otras mediante reacción con poliisocianatos, éstos sirven como compuestos de partida para la producción de poliuretanos, o bien también para la producción de agentes tensioactivos.

15 Los compuestos de alcoxisilano orgánicos, como 3-glicidiloxipropiltrimetoxi-, o bien -trietoxisilano, que se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales DYNASYLAN® GLYMO, o bien DYNASYLAN® GLYEO (marca registrada de Evonik Degussa GmbH), se integran en la obtención de retículos modificados orgánicamente en el procedimiento sol-gel, que sirve como proceso clave para la obtención de nanocompuestos, que proporcionan sistemas de revestimiento con propiedades mejoradas respecto a dureza, resistencia a arañazos y abrasión, resistencia térmica, así como estabilidad en disolventes y ácidos. Por lo demás, los compuestos de alcoxisilano se incorporan en masas de sellado y pegamentos de diversas maneras, así como, generalmente, a modo de agentes adhesivos reactivos e imprimadores para diversos sustratos, como metales, vidrio y fibras de vidrio/tejido de vidrio para materiales compuestos reforzados con fibras y para el tratamiento superficial, por ejemplo, de pigmentos y cargas en esmaltes.

20 No han faltado intentos de mejorar el perfil de propiedades de compuestos de alcoxisilano mediante modificaciones químicas, con el fin de abrir otros campos de aplicación para esta significativa clase de productos. De este modo, por la literatura es conocido combinar el perfil de propiedades de productos de alcoxilación (poliéteres) con los de compuestos reticulables, que portan especialmente grupos alcoxisililo. De este modo, el documento DE 69831518 T2 tiene por objeto, entre otras cosas, la modificación de alcoholes de poliéter, por ejemplo con alcoxisilanos que portan grupos isocianato bajo enlace uretanizante. Por lo demás, para la modificación con alcoxisililo se selecciona también el enlace hidrolizante de alcoximonohidrosilanos en polieteroles modificados previamente con grupos terminales con insaturación olefínica.

30 Los documentos JP 09012863, JP 09012861 y JP 07062222 reivindican un procedimiento para la obtención de polieteroles dotados de funciones trialcoxisililo hidrolizables exclusivamente en posición terminal, por ejemplo polieteroles de glicerina, que se obtienen en primer lugar vía catálisis con DMC, después se hacen reaccionar mediante adición de alcoholato alcalino y cloruro de alilo en los correspondientes éteres alílicos, y a continuación mediante hidrosililación catalizada con platino metálico, para dar los productos objetivo terminados en alcoxisililo.

35 Por consiguiente, todos los procedimientos descritos en el estado de la técnica son apropiados solo para la obtención de compuestos de polioxialquileno modificados con grupos trialcoxisililo exclusivamente en posición terminal, y en ningún caso para la modificación simple y/o múltiple de cadenas de poliéter con funciones trialcoxi también dentro de la secuencia de unidades oxialquileno.

40 Según el documento EP 2 093 244 se pudieron obtener por primera vez productos de alcoxilación que portan grupos alcoxisililo, que se distinguen por que, en contrapartida al estado de la técnica conocido hasta el momento, los grupos alcoxisililo están distribuidos en bloques o estadísticamente a lo largo de la cadena de poliéter, y no solo están localizados en los extremos de la cadena. Además, estos compuestos se distinguen por un grupo OH terminal debido a la reacción.

45 La reactividad intrínseca de los compuestos y la fácil reticulabilidad bajo formación de retículos poliméricos tridimensionales resultan de la presencia del grupo OH y los grupos alcoxisililo sensibles a la hidrólisis en una molécula. Sin embargo, los ensayos han mostrado también que la reactividad del grupo OH, en caso dado, es demasiado elevada.

50 El documento DE 10 2010 038774 describe polímeros no hidroxilados que contienen grupos alcoxisililo constituidos por bloques de poliéter y unidades uretano. Los productos de procedimiento presentan una tensión de rotura insuficiente.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención la puesta a disposición de compuestos que, tras su endurecimiento, presentan una tensión de rotura elevada frente a polímeros que contienen grupos alcoxisililo del estado de la técnica.

## Descripción de la invención

Sorprendentemente, se descubrió que los compuestos que contienen los productos de reacción con isocianatos polifuncionales, como se definen a continuación, solucionan este problema.

5 El objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-15 adjuntas. Por lo tanto, son objeto de la presente invención productos de alcoxilación como se describen en las reivindicaciones.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de productos de alcoxilación según la invención, que está caracterizado por que, en un primer paso de reacción (a), se hacen reaccionar poliéteres PE con diisocianatos y, en un segundo paso de reacción (b), el producto y/o la mezcla de productos del primer paso de reacción (a) se hace reaccionar con una molécula de la fórmula H-M. A continuación se definen poliéteres PE,  
10 diisocianato y moléculas de la fórmula H-M.

Son igualmente objeto de la presente invención composiciones que contienen al menos uno de los productos de alcoxilación según la invención por separado o en mezclas con otras sustancias, en caso dado endurecibles.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de los productos de alcoxilación según la invención, así como de los productos del procedimiento según la invención, así como de las composiciones según la invención que contienen los productos de alcoxilación según la invención.  
15

Una ventaja de la invención consiste en que los productos de alcoxilación según la invención, así como los productos del procedimiento según la invención, son extraordinariamente estables al almacenaje. Es igualmente ventajoso que las composiciones según la invención que contienen los productos de alcoxilación según la invención, así como los productos del procedimiento según la invención, sean extraordinariamente estables al almacenaje tras  
20 adición de un catalizador de endurecimiento bajo exclusión de agua y/o humedad.

Otra ventaja de la invención consiste en que los productos de alcoxilación según la invención, así como los productos del procedimiento según la invención, no emiten sustancias tóxicas.

Los productos de alcoxilación según la invención, los productos del procedimiento según la invención, los productos según la invención para la obtención de las composiciones, así como su empleo según la invención, se describen a continuación de manera ejemplar sin que la invención deba estar limitada a estas formas de realización ejemplares.  
25 Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que se pueden obtener mediante extracción de valores aislados (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido debe pertenecer completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación o anteriormente se dan indicaciones de contenido (ppm o %), si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso o ppm en peso (wppm). En el caso de composiciones, si no se indica lo contrario, los datos de contenido se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario, se trata de media numérica. Si se emplean pesos moleculares, si no se indica lo contrario expresamente, se trata de pesos moleculares promedio en peso Mw con la unidad g/mol. Si a continuación se indican valores de medida, si no se indica lo contrario, estos valores medios se determinaron a una presión de 1013,25 hPa y una temperatura de 25°C.  
35

Las siguientes definiciones contienen ocasionalmente otros conceptos, que se emplean de manera equivalente y como sinónimo del concepto definido.

40 En relación con esta invención, el fragmento de palabra "poli" comprende no solo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades recurrentes de uno o varios monómeros en la molécula, sino, en especial, también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución de peso molecular, y poseen en este caso un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En esta definición se considera la circunstancia de que, en el campo contemplado, es habitual describir tales compuestos ya como polímeros, incluso si éstos no parecen cumplir una definición de polímero análoga a las directrices OECD o REACH.

45 Siempre que las moléculas, o bien los fragmentos moleculares, presenten uno o varios estereocentros, o se puedan diferenciar en isómeros debido a simetrías, o se puedan diferenciar en isómeros debido a otros efectos, por ejemplo rotación limitada, la presente invención incluye todos los posibles isómeros.

Los isómeros son conocidos por el especialista, de manera especial se remite a las definiciones del Prof. Kazmaier de la Universidad del Sarre, por ejemplo  
50 [http://www.unisaarland.de/fak8/kazmaier/PDF\\_files/vorlesungen/Stereochemie%20Strassb%20Vorlage.pdf](http://www.unisaarland.de/fak8/kazmaier/PDF_files/vorlesungen/Stereochemie%20Strassb%20Vorlage.pdf).

En tanto en el ámbito de esta invención se haga referencia a sustancias naturales, por ejemplo lactato, en principio se indica con ello todos los isómeros, son preferentes los isómeros presentes en la naturaleza respectivamente, es decir, en el caso aquí citado el L-lactato.

5 Para la definición de sustancias naturales se remite al ámbito del "Dictionary of Natural Products", Chapman and Hall/CRC Press, Taylor and Francis Group, por ejemplo en la configuración online de 2011: <http://dnp.chemnetbase.com/>.

10 Los diferentes fragmentos en las siguientes fórmulas (Ia) y (II) pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas pueden estar estructuradas en bloques con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria, o pueden estar sujetas a una distribución aleatoria, pueden presentar también estructura alternante, o formar también un gradiente a través de la cadena, en especial pueden formar también todas las formas mixtas en las que se pueden suceder, en caso dado, grupos de diferentes distribuciones. Las fórmulas (I), (Ia) y (II) describen polímeros que presentan una distribución de peso molecular. Por lo tanto, los índices representan la media numérica sobre todas las unidades monoméricas.

15 Los índices numéricos a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u y v empleados en las fórmulas, así como los intervalos de valores de los índices indicados, se pueden entender como valores medios de la posible distribución estadística de estructuras y/o mezclas presentes de hecho. Esto se considera también para fórmulas estructurales reproducidas exactamente en sí como tales, como por ejemplo para la fórmula (Ia) y (II).

Los productos de alcoxilación aquí descritos, que contienen los elementos estructurales de la fórmula (I)



20 se distinguen por que los fragmentos M, D, T, Q no están enlazados entre sí, sino a través de los grupos UR y/o AP, y los grupos UR y AP no están enlazados entre sí, sino correspondientemente a través de los fragmentos D, T o Q.

Los índices son

i = 2 a 16, preferentemente mayores que 2 a 12,

25 j = 1 a 10, preferentemente 1,2 a 8, de modo especialmente preferente 1,5 a 6, en especial preferentemente mayores, iguales a 2,

k = 0 a 6, preferentemente mayores que 0 a 4, en especial 0,5 a 2,

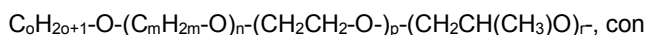
l = 0 a 4, preferentemente mayores que 0 a 3, en especial 0,5 a 2,

j + k es mayor o igual a 1,5, preferentemente mayor o igual a 2,

u = 2 a 17, preferentemente mayor a 2 a 15, de modo más preferente 2,5 a 10, en especial 3 a 8,

30 v = 0 a 6, preferentemente mayor que 0 a 4, en especial 0,1 a 2.

Independientemente entre sí, M es un resto hidrocarburo que porta radicales oxígeno, con un peso molecular numérico mínimo de 88 g/mol, que puede estar sustituido y/o interrumpido por heteroátomos en caso dado, preferentemente un resto hidrocarburo de la fórmula

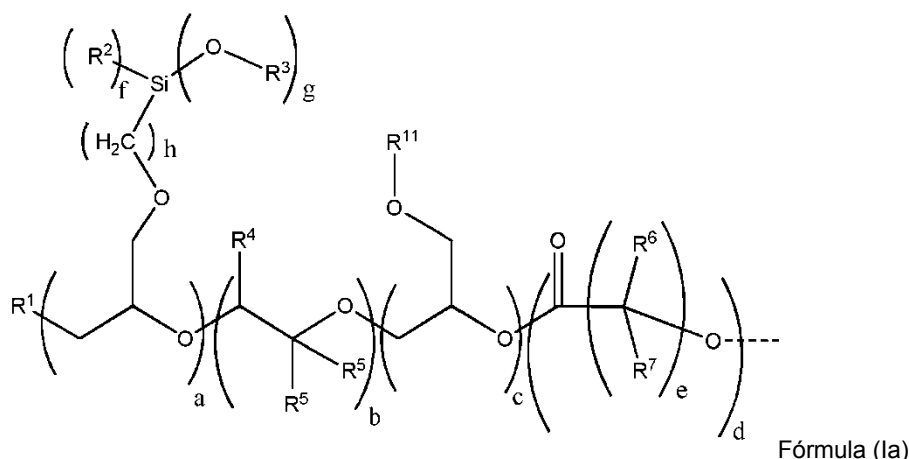


35 o = 1 a 36, a modo de ejemplo también 5 a 16 u 8 a 11, preferentemente 2 a 20, de modo más preferente 3 a 16, en especial 4 a 12,

m = 3 bis 6, n = 0 bis 50, p = 0 - 50,

r = 2 a 40, preferentemente 3 a 30, en especial 4 a 20,

40 de modo más preferente, el resto hidrocarburo es un poliéter constituido por óxido de polipropileno iniciado con butanol, M es en especial  $C_4 H_9 O [CH_2 CH(CH_3) O]_{5,3}$  - o M es un resto de la fórmula (Ia)



siendo

a = 0 a 1000, preferentemente 1 a 100 o mayor que 1 a 100, de modo especialmente preferente 2 a 50, con la condición de que la suma de los índices a de la fórmula (Ia) y la fórmula (II) sea mayor o igual a 1,

5 b = 0 a 1000, preferentemente 1 a 500, de modo especialmente preferente mayor que 1 a 400,

c = 0 a 1000, preferentemente 1 a 100, o mayor que 1 a 100, de modo especialmente preferente 0 a 50,

d = 0 a 1000, preferentemente 1 a 500 o mayor que 1 a 500, de modo especialmente preferente 0 a 100,

con la condición de que los grupos con los índices a, b, c y d sean permutables libremente a lo largo de la cadena molecular,

10 e = 1 a 10,

g + f = 3 y g sea al menos igual a 1,

h = 0 a 10, preferentemente 1 a 10, de modo especialmente preferente 3,

15 y con la condición de que las diferentes unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c y d, como también la cadena de polioxilalquileno del sustituyente R<sup>1</sup>, puedan estar estructuradas entre sí a modo de bloques, o bien estén sujetas a una distribución estadística y además sean permutables libremente entre sí, y siendo

R<sup>1</sup> = independientemente entre sí un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede estar sustituido y puede contener como heteroátomos O, S y/o N, el resto hidrocarburo contiene preferentemente 4 a 400 átomos de carbono,

20 R<sup>2</sup> = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo o etilo,

R<sup>3</sup> = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo,

R<sup>4</sup> = independientemente entre sí un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

25 preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, en especial preferentemente hidrógeno, R<sup>5</sup> = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo,

preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, de modo especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo,

o  $R^4$  y uno de los restos  $R^5$  pueden formar conjuntamente un anillo que incluye los átomos a los que están unidos  $R^4$  y  $R^5$ , este anillo contiene preferentemente 5 a 8 átomos de carbono,

$R^6$  y  $R^7$  = independientemente entre sí iguales a  $R^5$  y/o alcoxi, preferentemente grupos metilo,

5  $R^{11}$  = independientemente entre sí un grupo alquilo saturado o insaturado con 1 a 24 átomos de carbono, preferentemente 1 a 14 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos carboxilo, en caso dado con alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxilo, en caso dado con ácidos, como ácido acético, ácido butírico o ácido (met)acrílico, o bien los polímeros de ácido (met)acrílico, o un grupo arilo con 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alcarilo con 7 a 30, preferentemente 7 a 20 átomos de carbono,

10 preferentemente un grupo metilo, etilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo o bencilo o/y un grupo alquilo o un (poli)(met)acrilato, de modo especialmente preferente se trata de un grupo 2-etilhexilo o un grupo terc-butilfenilo o bencilo;

Los fragmentos D, T y Q se pueden describir también de la siguiente manera:

D es un resto poliéter PE con t igual a 2,

15 T es un resto poliéter PE con t igual a 3, y

Q es un resto poliéter PE con t igual a 4.

PE es, independientemente entre sí, un resto poliéter de la fórmula  $-(D^A)_t-D^X$ , siendo t = 2 a 4, preferentemente mayor que 2 a menor que 4, y

20  $D^X$  es un resto hidrocarburo orgánico t-valente funcional, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S, Si y/o N, estando unido cada uno de los restos  $D^A$  mediante enlace covalente al resto  $D^X$ ,

el resto hidrocarburo contiene preferentemente 8 a 1500 átomos de carbono,

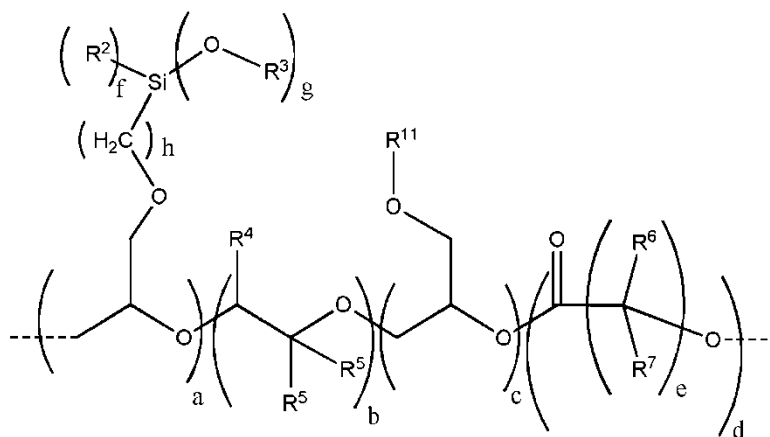
la cadena de carbono del resto hidrocarburo está interrumpida por átomos de oxígeno,

el resto hidrocarburo contiene preferentemente sustituyentes que contienen átomos de silicio,

25 los sustituyentes que contienen átomos de silicio son preferentemente grupos alcoxisililo, el resto hidrocarburo interrumpido por átomos de oxígeno es un resto polioxialquileo, un resto poliéter y/o un resto polieteralcoxi,

30 o  $D^X$  puede ser un grupo fenólico mono- o policondensado o, de modo especialmente preferente,  $D^X$  puede ser un resto t-valente de un alcohol hidroxilado t veces, polieterol, poliesterol, siloxano, polieterol perfluorado, (poli)-uretano o sacárido, preferentemente poliéter OH-funcional, poliéster, policarbonato, polieteréster o poliéter perfluorado, y polímeros mixtos de los mismos, de modo especialmente preferente poliéter OH-funcional o poliéster,

y siendo  $D^A$  un fragmento de la fórmula (II)



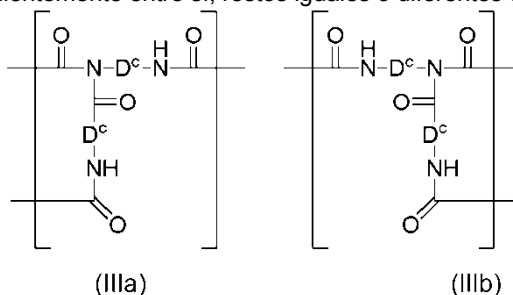
Fórmula (II)

5 con b a h y R<sup>2</sup> a R<sup>7</sup> y R<sup>11</sup> definidos como en la fórmula (Ia) y siendo a = 0 a 1000, preferentemente 1 a 100 o mayor que 1 a 100, de modo especialmente preferente 2 a 50, con la condición de que, en el caso de que M no porte sustituyentes con grupos alcoxisililo, o incluso no esté sustituido directamente con grupos alcoxisililo, el índice a debe ser igual o mayor que 1. De este modo, los restos poliéter D pueden ser poliéteres iniciados con un compuesto dihidroxi-sustituido. Los restos poliéter T pueden ser un poliéter iniciado con un compuesto trihidroxi-sustituido. Los restos poliéter Q pueden ser poliéter iniciado con un compuesto tetrahidroxi-sustituido. El fragmento M puede ser un poliéter iniciado con un compuesto monohidroxi-sustituido.

10 UR son, independientemente entre sí, restos divalentes iguales o diferentes de la forma -U-D<sup>C</sup>-U-, siendo U un grupo -C(O)-NH-, que está unido a D<sup>C</sup> a través de nitrógeno, siendo D<sup>C</sup> un resto hidrocarburo sustituido o no sustituido divalente,

15 D<sup>C</sup> es preferentemente un resto hidrocarburo con 6-30 átomos de carbono, de modo especialmente preferente, D<sup>C</sup> es igual a un resto isoforona.

AP son, independientemente entre sí, restos iguales o diferentes de la fórmula general (IIIa) o (IIIb)



El fragmento UR se puede denominar puente uretano. El fragmento AP se puede denominar puente alofanato.

20 El resto R<sup>11</sup> puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo ácido (met)acrílico, o bien polímeros de ácido (met)acrílico. Por lo tanto, los grupos hidroxilo, presentes en caso dado, también pueden estar esterificados con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Los dobles enlaces del ácido (met)acrílico son polimerizables, por ejemplo a través de radicales, por ejemplo de modo inducido por UV.

25 La polimerización de grupos (met)acrílicos se puede efectuar tras la obtención del poliéter. Ésta se puede llevar a cabo también con los productos de alcoxilación según la invención, con los productos del procedimiento según la invención, así como conforme al procedimiento según la invención.

30 D<sup>X</sup> es un resto hidrocarburo orgánico t-valente funcional. La funcionalidad se distingue por que es apta para inducir una polimerización de óxidos de alquileo bajo apertura de anillo, de éteres de ácido bajo transesterificación y/o de lactonas de ácido bajo apertura de anillo. En este sentido, ésta representa un compuesto de partida. En caso dado, la polimerización se puede efectuar por vía catalítica. Como catalizadores pueden servir ácidos, bases y complejos

que contienen átomos metálicos. Preferentemente se emplean los denominados catalizadores de DMC. En este caso son válidas las reglas de adición comunes conocidas por el especialista, a modo de ejemplo que el iniciador reaccione preferentemente en el lado de menor sustitución de los óxidos de alquileo o en el carbono carbonílico de la lactona. En el caso de la fórmula (II), esto corresponde al lado izquierdo de la fórmula.

- 5 Las funciones OH de los poliéteres reaccionan con las funciones isocianato para dar uretanos. En el caso de esta reacción se presentan generalmente una serie de reacciones secundarias (por ejemplo adición de un grupo isocianato en una unidad uretano para dar el grupo alofanato), cuya medida se puede controlar mediante la selección de las condiciones de reacción.

- 10 Son preferentes productos de alcoxilación de la fórmula (I) según la invención en los que los índices k y l son cero. Son especialmente preferentes productos de alcoxilación/polímeros de poliéteres PE, que son hidroxifuncionales. Son especialmente preferentes poliéteres divalentes PE, que se obtuvieron a partir de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (GLYEO) y óxido de propileno (PO), y además opcionalmente óxido de etileno (EO) y/o glicidiléter y/o lactona. En especial son preferentes poliéteres PE dihidroxifuncionales, que se obtuvieron exclusivamente a partir de GLYEO y PO, o que se se obtuvieron exclusivamente a partir de GLYEO y PO y EO. El iniciador D<sup>X</sup> es preferentemente un polipropilenglicol.

15 Son especialmente preferentes productos de alcoxilación de la fórmula (I) según la invención en los que el fragmento M no presenta grupos alcoxisililo y/o alquilsililo.

Además, son especialmente preferentes productos de alcoxilación según la invención que presentan más de un grupo alcoxisililo por grupo UR en media numérica, referido a la molécula individual.

- 20 Además son preferentes productos de alcoxilación de la fórmula (I) en los que k, l, v son = cero. Además son preferentes productos de alcoxilación en los que el índice i es igual a 2, el índice j es igual a 2 a 3, y el índice u es igual a 3 o 4.

- 25 En el documento EP 2 093 244 se describe que se puede alcoxilar selectivamente alcoxisilanos que portan funciones epóxido de modo ventajoso en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble conocidos. Con el procedimiento aquí reivindicado se abre la posibilidad de efectuar de modo reproducible la modificación simple o múltiple de grupos alcoxisililo de compuestos polioxialquileo no solo en posición terminal, sino también dentro de la secuencia de unidades oxialquileo. El contenido divulgativo del documento EP 2 093 244 se debe considerar parte y componente de esta descripción en su totalidad.

- 30 Los productos según la invención son obtenibles preferentemente a través de un procedimiento de alcoxilación bajo empleo de catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC). Estos catalizadores son conocidos en su obtención y empleo como catalizadores de alcoxilación desde los años 60, y se presentan, por ejemplo, en los documentos US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,427,335, US 3,278,457, US 3,278,458 o US 3,278,459. Entre los tipos de catalizadores de DMC desarrollados ulteriormente en los años siguientes y descritos, por ejemplo, en los documentos US 5,470,813 y US 5,482,908, cada vez más eficaces, se encuentran especialmente complejos de hexaciano de cinc-cobalto. Gracias a su actividad extraordinariamente elevada, para la obtención de polieteroles se requieren apenas concentraciones de catalizador reducidas, de modo que se puede prescindir de la etapa de elaboración necesaria para catalizadores alcalinos convencionales – constituida por neutralización, precipitación y separación por filtración de catalizador – al final del proceso de alcoxilación. Se puede atribuir a la alta selectividad de alcoxilación catalizada con DMC que, por ejemplo, los poliéteres basados en óxido de propileno contengan solo
- 35 40 cantidades muy reducidas de productos secundarios insaturados.

Como referencia remítase, por ejemplo, a los documentos EP-A1-1 017 738, US 5,777,177, EP-A1-0 981 407, WO 2006/002807 y EP-A1-1 474 464.

- 45 Son compuestos de óxido de alquileo empleables, por ejemplo, óxido de etileno, 1,2-epoxipropano (óxido de propileno), 1,2-metil-2-etoxipropano, epiclorhidrina, 2,3-epoxi-1-propanol, 1,2-epoxibutano (óxido de butileno), 2,3-epoxibutano, 1,2-metil-3-etoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-metil-3-etoxipentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, óxido de estireno, 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, óxido de vinilciclohexeno, (2,3-epoxipropil)benceno, viniloxirano, 3-fenoxi-1,2-epoxipropano, 2,3-epoximetiléter, 2,3-epoxietiléter, 2,3-epoxiisopropiléter, 2,3-epoxi-1-propanol, estearato de (3,4-epoxibutilo), acetato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 2,3-epoxilpropano, acrilato de 2,3-epoxilpropano, butirato de glicidilo, glicidato de metilo, 2,3-epoxibutanoato de etilo, 1,2-epóxido de 4-(trimetilsilil)butano, 1,2-epóxido de 4-(trietilsilil)butano, óxido de 3-(perfluorometil)propeno, óxido de 3-(perfluoretil)propeno, óxido de 3-(perfluorbutil)propeno, 4-(2,3-epoxipropoxi)morfolina, 1-(oxiran-2-ilmetil)pirrolidin-2-ona. Preferentemente se emplean óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. De modo especialmente preferente se emplean óxido de etileno y óxido de propileno.
- 50



Según alcoxisilano epoxifuncional empleado y monómeros ulteriores empleados eventualmente, se pueden obtener productos de alcoxilación modificados (II), así como mezclas de estructura arbitraria.

Una recopilación no concluyente de alcoxisilanos sustituidos con grupos epóxido, que se pueden emplear por separado o en mezclas entre sí, o en combinación con compuestos epoxídicos en el ámbito de la invención, comprende, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)diethoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etil-diethoxisilano.

En el ámbito de la presente invención, se entiende por compuestos que proporcionan el resto  $R^1$  de la fórmula (Ia) sustancias que constituyen el comienzo (inicio) del producto de alcoxilación a obtener, en especial de la fórmula (Ia), que se obtiene mediante la adición según la invención de monómeros epoxifuncionales y eventualmente otros comonómeros. El compuesto de partida empleado en el procedimiento según la invención se selecciona preferentemente a partir del grupo de alcoholes, polieteroles o fenoles. Como compuesto de partida se emplea preferentemente un alcohol de poliéter o alcohol mono- o polivalente. Preferentemente se emplean alcohol de poliéter o alcohol mono- a tetravalente.

Como compuesto de partida OH-funcional  $R^1$ -H, siendo el hidrógeno parte del grupo hidroxilo, se emplean preferentemente compuestos con pesos moleculares de 31 a 10000 g/mol, de modo especialmente preferente 50 a 2000 g/mol, en especial 60 a 80 g/mol. Los compuestos de partida se pueden emplear en cualquier mezcla entre sí, o como sustancia pura. También se pueden emplear como compuestos de partida sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo de modo concomitante, o compuestos hidroxílicos sustituidos directamente con grupos alcoxisililo, como los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244.

Ventajosamente se emplean como compuestos de partida polieteroles de bajo peso molecular con pesos moleculares de 50 a 2000 g/mol, que se obtuvieron previamente por su parte mediante catálisis con DMC.

Además de compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos es apropiado cualquier compuesto con funciones OH. A éstos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles.

Compuestos de partida OH-funcionales  $R^1$ -H, que se pueden emplear ventajosamente, son, por ejemplo, alcohol alílico, 2-aliloxietanol, alcohol vinílico, etanol, así como todos los isómeros de propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol y nonanol. Además se pueden emplear en especial alcoholes grasos. Son ejemplos típicos alcohol cáprico, 1-undecanol, alcohol láurico, 1-tridecanol, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, 1-pentadecanol, alcohol cetílico, alcohol palmoleico, 1-heptadecanol, alcohol esteárico, alcohol isoesteárico, alcohol oleico, alcohol elaídico, alcohol petrosélico, alcohol linólico, alcohol linoléico, 1-nonadecanol, alcohol eleosteárico, alcohol aráquico, 1-heneicosanol, alcohol gadoleico, alcohol behénico, alcohol erúxico y alcohol brasídico, así como sus mezclas técnicas. Además de la clase de compuestos de oxoalcoholes, que portan casi siempre 2 a 4 grupos metilo como ramificaciones, también se pueden emplear como compuestos de partida los denominados alcoholes Guerbet, que están ramificados con un grupo alquilo en posición 2. Los alcoholes Guerbet apropiados son, entre otros, 2-etilhexanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol y/o 2-octildodecanol. Como alcoholes se pueden emplear también los alcoholes cíclicos ciclopentanol, 1-metilciclopentanol, ciclohexanol, alcohol furfúrico y solcetal. También son alcoholes apropiados todos los poliéteres mono-OH-terminales, o bien óxidos de polialquileno, como por ejemplo óxidos de polietileno o polipropileno iniciados con metilo o butilo, o bien sus óxidos mixtos. De modo especialmente preferente se emplean butanol, 2-etilhexanol, nonanol, iso-nonanol, 3,5,5-trimetilhexanol, decanol y alcohol isotridecílico, o un poliéter constituido por óxido de polipropileno iniciado con butanol, de modo especialmente preferente con  $R^1$  correspondiente a  $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_x$  y  $x = 4$  a  $7$ , de modo especialmente preferente con  $x = 5,3$ .

Como compuestos de partida OH-funcionales 2 a 4 veces, por ejemplo de la fórmula  $D^x$  con  $t = 2$  a  $4$ , se emplean preferentemente compuestos con pesos moleculares de 62 a 10000 g/mol, preferentemente 92 a 7000 g/mol, de modo especialmente preferente 122 a 5000 g/mol, y de modo especialmente preferente 2000 a 4000 g/mol. Los compuestos de partida se pueden emplear en cualquier mezcla entre sí o como sustancia pura. También se pueden emplear como compuestos de partida sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo, o compuestos hidroxílicos sustituidos directamente con grupos alcoxisililo, como los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244.

Como compuestos de partida se emplean ventajosamente polieteroles de bajo peso molecular con pesos moleculares de 62 a 2000 g/mol, que se obtuvieron previamente por su parte mediante alcoxilación catalizada con DMC.

Además de compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos es apropiado cualquier compuesto con funciones OH. A éstos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles, o también hidratos de carbono, como por ejemplo sacáridos, en especial son apropiados bisfenol A y novolacas como compuestos de partida.

Los productos de alcoxilación según la invención se pueden obtener de diferentes maneras. La obtención de los productos de alcoxilación según la invención se efectúa preferentemente conforme al procedimiento según la invención descrito a continuación.

5 El procedimiento según la invención para la obtención de los productos de alcoxilación según la invención se distingue por que, en un primer paso de reacción (a), se hacen reaccionar poliéteres de la fórmula PE con diisocianatos y, en un segundo paso de reacción (b), el producto/la mezcla de productos del primer paso de reacción (a) se hace reaccionar con una molécula de la fórmula H-M. Los poliéteres de la fórmula PE se describen anteriormente. Las moléculas de la fórmula H-M son compuestos que contienen hidrógeno unidos al fragmento M, que se describe anteriormente.

10 En el procedimiento según la invención, los diisocianatos se emplean preferentemente en exceso molar frente a los poliéteres PE.

Además, en el procedimiento según la invención, los poliéteres se seleccionan de modo que en el producto estén contenidos más grupos alcoxisililo que grupos UR.

15 Preferentemente, ambas reacciones (a) y (b) se llevan a cabo de manera separada en el tiempo. En este caso los poliéteres PE se hacen reaccionar preferentemente con los diisocianatos. En este paso, las proporciones estequiométricas determinan el número de fragmentos UR en el producto. En el segundo paso de reacción (b) se hacen reaccionar los grupos isocianato no transformados con la molécula H-M.

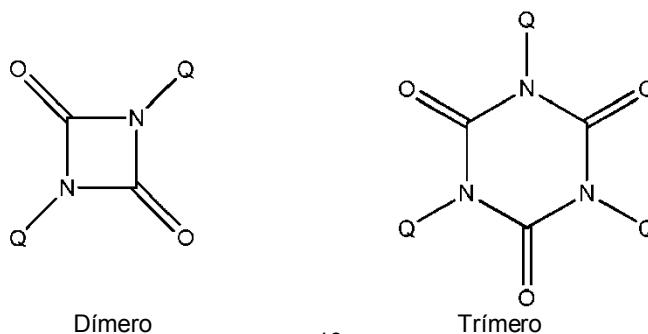
La reacción con la molécula H-M corresponde a un procedimiento de protección terminal. Con este paso de reacción se pretende hacer reaccionar preferentemente todos los grupos isocianato.

20 En el procedimiento según la invención se pueden seleccionar isocianatos difuncionales a partir del grupo que comprende, a modo de ejemplo; 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano o diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de hexametileno (HMDI), 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano (TMDI), diisocianato de difenilmetano polímero (PMDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI), siendo preferentes los productos alifáticos, y diisocianato de isoforona (IPDI). Los isocianatos trifuncionales que se pueden emplear se seleccionan a partir del grupo que comprende, a modo de ejemplo; 25 triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno y triisocianato de 2,4,6-tolueno.

Algunos de estos isocianatos presentan estereocentros. En especial se remite a los isómeros de isoforona. En el ámbito de esta invención se incluyen expresamente todos los isómeros concebibles. A modo de ejemplo, de este modo se puede diferenciar diisocianato de isoforona en un isómero cis y un isómero trans. Es especialmente 30 preferente diisocianato de isoforona a partir de una mezcla cis/trans de 5:1 a 1:5, preferentemente 3:1 a 1:3, de modo más preferente 1:1. Un producto comercial especialmente preferente está constituido por una mezcla cis/trans de 3:1. El empleo de diisocianato de isoforona comercial es preferente. El diisocianato de isoforona se encuentra disponible bajo otras denominaciones que están incluidas como sinónimos en el ámbito de esta invención: isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, CA RN: 4098-71-9. Son habituales diversos nombres comerciales, éstos contienen frecuentemente el nombre de la molécula 35 madre isoforona, aunque también son de uso común otros nombres comerciales: por ejemplo Desmodur®I (BAYER), Isocur IPDI 22-200 (ISO-ELEKTRA), VESTANAT® IPDI (EVONIK INDUSTRIES), que están incluidos igualmente en el ámbito de la presente invención. Son especificaciones habituales para diisocianato de isoforona:

40 Contenido en cloro total <400 mg/kg, cloro hidrolizable <200 mg/kg, pureza > 99,5 % en peso, índice de refracción  $n_D^{25}$  1,483 (DIN 51 423, Teil 2), contenido en NCO 37,5 - 37,8 % en peso (EN ISO 11 909 / ASTM D 2572), el producto comercial se describe como incoloro a ligeramente amarillo.

Los isocianatos se pueden oligomerizar. Los productos comerciales contienen frecuentemente cantidades mas o menos importantes de tales oligómeros. Éstos se pueden describir, por ejemplo, mediante las siguientes fórmulas:



Q designa el resto de isocianato. Para el especialista es posible deducir las estructuras indicadas en este caso de los isocianatos citados anteriormente. Los dímeros y trímeros se deben entender como homo-dímeros, o bien homo-trímeros.

- 5 En el caso de los diisocianatos citados anteriormente se pueden producir estructuras que pueden contener uretanos correspondientes como elementos puente con UR análogos, que son derivables directamente de los diisocianatos dímeros mostrados.

10 En caso dado, los diisocianatos trímeros pueden reaccionar con más de dos poliéteres PE. Si en este caso se pudieron formar elementos puentes con AP análogos, estos triuretanos son igualmente derivables de la estructura mostrada anteriormente.

15 Para la reacción de la molécula H-M y poliéter PE con diisocianatos puede ser necesario acelerar la reacción mediante catálisis. Como catalizadores se pueden emplear catalizadores de estaño, bismuto y titanio, bastante conocidos por el especialista a partir de la química de uretanos, como laurato de dibutilestaño, dicetonato de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, a modo de ejemplo disponibles bajo el nombre comercial TIB KAT® 216 (Goldschmidt TIB / TIB Chemicals), diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño o diacetilacetato de dioctilestaño, catalizadores Borchio®, óxidos de bismuto, carboxilato de bismuto, a modo de ejemplo disponible bajo el nombre comercial TIB KAT® 722 (Goldschmidt TIB / TIB Chemicals), metanosulfonato de bismuto, nitrato de bismuto, cloruro de bismuto, trifenilbismuto, sulfuro de bismuto, así como preparados con estos catalizadores, 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.

20 Por lo demás, también son apropiadas sales de cinc, como octoato de cinc, acetilacetato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos de tetraalquilamonio, como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Es preferente el empleo de octoato de cinc (2-etilhexanoato de cinc), dilaurato de dioctilestaño, óxidos de bismuto, carboxilato de bismuto, preparados de catalizador de bismuto y/o de compuestos de tetraalquilamonio, de modo especialmente preferente aquellos de octoato de cinc, dilaurato de dioctilestaño y/o carboxilato de bismuto, así como preparados con catalizadores de bismuto.

25 El catalizador se emplea preferentemente en concentraciones de 5 - 5000 ppm. La cantidad de empleo de catalizador puede influir considerablemente sobre la composición del producto final. Por lo tanto, puede ser razonable seleccionar diferentes concentraciones de empleo para diversos catalizadores. Por ejemplo se pueden emplear catalizadores orgánicos de estaño preferentemente en concentraciones de 5 - 150 ppm, y carboxilatos de bismuto preferentemente en concentraciones de 300 - 2000 ppm.

30 Los productos de alcoxilación según la invención se pueden producir/obtener preferentemente mediante cualquier procedimiento que sea apropiado para generar productos de alcoxilación según la invención. Son especialmente preferentes aquellos productos de alcoxilación según la invención que se pueden producir/son obtenibles, o bien se producen/se obtienen mediante los procedimientos descritos a continuación.

35 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención son procedimientos, preferentemente para la obtención de productos de alcoxilación. Los procedimientos descritos a continuación son especialmente apropiados para la obtención de productos de alcoxilación según la invención en general, así como, en especial, para la obtención de productos de alcoxilación según la invención que comprenden las formas preferentes de realización de productos de alcoxilación según la invención descritas.

40 El procedimiento reivindicado para la obtención de los productos de alcoxilación finales puede estar constituido por una secuencia de reacción de dos etapas, haciéndose reaccionar preferentemente, en un primer paso de reacción (a), poliéteres de la fórmula PE con diisocianatos (como se definen anteriormente) y, en un segundo paso de reacción (b), el producto del primer paso de reacción (a) con una molécula de la fórmula H-M.

45 En procedimientos preferentes según la invención para la obtención de productos de alcoxilación, los poliéteres PE y los diisocianatos pueden reaccionar preferentemente en presencia de un catalizador. Preferentemente se pueden emplear diisocianatos en exceso molar frente a los poliéteres PE.

50 En el procedimiento según la invención, en el paso de reacción (a) se mezclan preferentemente poliéteres PE y diisocianatos entre sí. Preferentemente se pueden añadir los diisocianatos a los poliéteres PE. Preferentemente se pueden añadir los diisocianatos a los poliéteres PE calentados. La mezcla se efectúa preferentemente a temperatura elevada, que comprende temperaturas mayores de 25°C, de modo especialmente preferente a temperaturas de

40°C a 100°C, en especial preferentemente a 60°C a 80°C. La reacción puede tener lugar preferentemente en presencia de un catalizador, en especial preferentemente en concentraciones de 5-5000 ppm. Además puede ser preferente que el catalizador se añada a la temperatura de la mezcla, que comprende temperaturas mayores que 25°C, de modo especialmente preferente a temperaturas de 40°C a 100°C, de modo especialmente preferente a 60°C hasta 80°C. La mezcla que comprende diisocianatos y poliéteres PE, así como, preferentemente, catalizador, se agita de modo preferente antes y/o durante y/o tras la adición de los componentes aislados. En el sentido de esta invención, se entiende por agitación cualquier tipo de mezclado de una mezcla de reacción. La agitación puede tener lugar preferentemente a temperatura elevada, que comprende temperaturas mayores que 25°C, de modo especialmente preferente a temperaturas de 40°C a 100°C, a 60°C hasta 80°C. Preferentemente se agita durante el tiempo de reacción total. De modo especialmente preferente, la mezcla se puede agitar 15 min a 90 min, de modo especialmente preferente 30 min a 60 min, en especial 45 min, preferentemente a la temperatura de la mezcla. En caso deseado, a la mezcla de reacción se pueden añadir además como componentes especialmente preferentes catalizador, en especial preferentemente en concentraciones de 5-5000 ppm, referido a la concentración total de todos los catalizadores en la mezcla de reacción, y/o diisocianatos y/o poliéteres PE. Preferentemente, la mezcla se puede calentar a continuación de manera adicional, o por primera vez previamente si no ha tenido lugar ningún calentamiento. De modo especialmente preferente, la mezcla se puede calentar en 5°C a 30°C, de modo especialmente preferente en 7°C a 20°C, de modo especialmente preferente en 10°C a 15°C. La mezcla de reacción se puede calentar preferentemente a 60 hasta 100°C, de modo especialmente preferente a 60 hasta 80°C. Puede ser especialmente preferente que la temperatura de la mezcla se pueda situar en 70°C - 80 °C, y que esta temperatura se pueda mantener para pasos de procedimiento subsiguientes. Preferentemente, a la mezcla de reacción se añade además la molécula H-M en el paso de reacción (b). Preferentemente se puede añadir una cierta cantidad de molécula H-M a la temperatura elevada. La molécula H-M se puede añadir preferentemente a 60 hasta 80°C, de modo especialmente preferente a 65 hasta 75°C. Preferentemente se puede agitar (además) durante y/o tras la adición de la molécula H-M. En formas de realización especiales puede ser ventajoso efectuar una adición de catalizador ulterior antes o durante la reacción con H-M. En el caso de esta nueva adición de catalizador se puede añadir tanto el mismo catalizador que se añadió en el primer paso de reacción, como también un catalizador diferente. Preferentemente, la mezcla se puede agitar algunas horas, de modo preferente 1 a 8 horas, de modo especialmente preferente 1,5 a 4 horas, en especial 3 horas, preferentemente a la temperatura elevada. Los pasos del procedimiento se pueden llevar a cabo en cualquier orden. En una forma de realización especialmente preferente, el orden de los pasos de procedimiento se efectúa en el orden de su descripción indicado previamente.

A continuación, los productos de reacción se pueden enfriar, preferentemente a temperatura ambiente. No obstante, también es posible alimentar a la mezcla de reacción otros componentes, como catalizadores, PE y diisocianatos, así como, en caso dado, compuestos H-M, y continuar la reacción. En el transcurso de la misma, a modo de ejemplo es posible añadir además uno o varios catalizadores, que pueden ser iguales o diferentes al/a los catalizador(es) empleados en pasos de procedimiento (a) y (b). Además, a modo de ejemplo es posible añadir además uno o varios compuestos de la fórmula H-M, que pueden ser iguales o diferentes al/a los compuesto(s) H-M dosificados previamente. A modo de ejemplo, es igualmente posible añadir además uno o varios diisocianatos, que pueden ser iguales o diferentes al/a los diisocianato(s) empleados previamente en pasos de reacción (a).

Como componentes especialmente preferentes, a la mezcla de reacción se pueden añadir catalizador, en especial preferentemente en concentraciones de 5-5000 ppm, referidas a la concentración total de todos los catalizadores en la mezcla de reacción, y/o diisocianato y/o poliéter PE, preferentemente solo catalizador. Los componentes se pueden alimentar simultánea o sucesivamente y/o también en porciones, preferentemente en 2 a 12 porciones, a la mezcla de reacción. En una forma de realización preferente se pueden alimentar catalizador y al menos otro componente seleccionado a partir de diisocianato y/o poliéter PE de manera alternante a la mezcla de reacción, pudiéndose subdividir la cantidad total de componentes aislados respectivamente en 2 a 12 porciones, y alimentándose, en caso dado de manera alternante, cada porción de componentes seleccionados a la mezcla de reacción. Si a la mezcla de reacción se alimenta catalizador, puede ser preferente añadir el mismo catalizador, en caso dado como en el paso de reacción previo, preferentemente en porciones, o bien añadir uno o varios catalizadores ulteriores, diferentes al primer catalizador en caso dado, preferentemente en porciones. La adición de componentes ulteriores se puede efectuar preferentemente a temperatura elevada, que comprende temperaturas mayores que 25°C, de modo especialmente preferente a temperaturas de 40°C a 100°C, a 60°C hasta 80°C, y de modo muy especialmente preferente a temperatura constante, que comprende modificaciones de temperatura de 5°C más o menos, como en el paso previo. La mezcla de reacción se agita preferentemente antes y/o durante y/o tras la adición de otros componentes, de modo especialmente preferente catalizador y/o diisocianato y/o poliéter PE. La mezcla se puede agitar preferentemente algunas horas, de modo especialmente preferente 1 a 8 horas, en especial 1,5 a 4 horas. En caso deseado, la adición de otros componentes, preferentemente de catalizador, se puede llevar a cabo bajo los intervalos de temperatura indicados anteriormente y, en caso dado, las condiciones de agitación citadas, una o varias veces, es decir, dos veces, tres veces, cuatro veces, etc, es decir, tantas veces como se desee, de modo especialmente preferente una vez.

Según la invención son muy especialmente preferentes aquellos procedimientos que tienen lugar en presencia de un catalizador, de modo especialmente preferente en concentraciones de 5-5000 ppm, y en las que se añade catalizador como componente ulterior al menos una vez más, preferentemente en porciones, de modo

especialmente preferente en concentraciones de 5-5000 ppm, referido a la concentración total de todos los catalizadores en la mezcla de reacción.

5 Estos productos de alcoxilación según la invención representan polímeros u oligómeros endurecibles modificados debido a sus grupos alcoxisililo sensibles a la hidrólisis y propensos a la reticulación. La reticulación para dar  
10 productos finales duroplásticos sólidos o, dependiendo de la selección de la densidad de reticulación o determinadas cargas, también elastómeros o termoplásticos, se efectúa de manera sencilla en presencia de agua, y opcionalmente bajo adición de un catalizador. Este catalizador puede ser, por ejemplo, un ácido o una base, o también un compuesto que contiene metales. Mediante variación, a modo de ejemplo aumento de la temperatura durante el proceso de endurecimiento, se puede controlar, a modo de ejemplo acortar el período de vida útil. A modo  
15 de ejemplo, mediante una variación de la fracción de unidades alcoxisilano en la cadena polimérica modificada se puede influir en un gran rango sobre la densidad de reticulación, y de este modo sobre el perfil de propiedades mecánicas y físico-químicas de los polímeros endurecidos modificados.

Además del producto de alcoxilación según la invención y/o del producto del procedimiento de la fórmula (I) según la invención, las composiciones según la invención pueden contener preferentemente otros aditivos seleccionados a  
20 partir del grupo de plastificantes, cargas, disolventes, emulsionantes, agentes adhesivos, aditivos para el ajuste del comportamiento de fluidez, los denominados aditivos reológicos, y al menos un catalizador de endurecimiento. En caso necesario, en la formulación se pueden introducir además aditivos para el secado químico y/o estabilizadores frente a cargas térmicas y/o químicas y/o cargas debidas a luz ultravioleta y visible.

Por lo demás, las composiciones pueden contener también sustancias funcionales conocidas en sí, como aditivos  
25 reológicos, capturadores de agua, agentes tixotrópicos, agentes ignífugos, agentes propulsores o antiespumantes, agentes aireadores, polímeros filmógenos, sustancias antimicrobianas y conservantes, antioxidantes, colorantes, agentes de teñido y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, agentes adhesivos y/o diluyentes reactivos, así como plastificantes y complejantes, agentes auxiliares de pulverización, agentes humectantes, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas, productos activos farmacológicos, sustancias perfumantes, agentes de protección lumínica, capturadores de radicales, filtros UV y/u otros estabilizadores.

Los productos de alcoxilación según la invención y los productos del procedimiento según la invención se pueden emplear por separado o en mezcla con un producto de alcoxilación obtenido según el procedimiento EP 2 093 244.  
30 La fracción de productos de alcoxilación según la invención y/o de productos del procedimiento según la invención en mezclas que contienen productos de alcoxilación obtenidos correspondientemente según el documento EP 2 093 244 asciende preferentemente a más de un 25 % en peso, preferentemente a más de un 50 % en peso, y de modo especialmente preferente a más de un 75 % en peso, referido a la masa total de productos de alcoxilación.

Los plastificantes se seleccionan a partir del grupo de ftalatos, de poliésteres, alquilsulfonatos de fenol, ciclohexanodicarboxilatos, o también de poliéteres, pudiendo ascender su fracción en la formulación a un 0 % en peso hasta un 90 % en peso, preferentemente a un 2 % en peso hasta un 70 % en peso, de modo especialmente  
35 preferente a un 5 % en peso hasta un 35 % en peso.

Como cargas se pueden emplear cretas precipitadas o molturadas, silicatos precipitados o molturados, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, polvos de vidrio, bolas de vidrio, bolas huecas de vidrio (las denominadas burbujas), óxidos metálicos, como por ejemplo  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , hidróxidos metálicos, como por ejemplo hidróxidos metálicos, como por ejemplo hidróxido de aluminio, harina de madera, sulfatos de bario naturales o precipitados,  
40 fibras de refuerzo, como por ejemplo fibras de vidrio o fibras de carbono, volastonita de fibras largas o cortas, corcho, hollín o grafito. Las cargas se emplean preferentemente en una concentración de un 0 a un 90 % en peso, referido a la mezcla acabada, siendo especialmente preferentes concentraciones de un 5 a un 70 % en peso. Además, es ventajoso emplear cargas hidrofobizadas, ya que estos productos presentan una entrada de agua menor, y mejoran la estabilidad al almacenaje de las formulaciones. Muchas de las cargas citadas se pueden  
45 hidrofobizar posteriormente, o bien se pueden obtener hidrofobizadas mediante un control de proceso hábil, o incluso hidrofobizar mediante los productos de alcoxilación según la invención. Los métodos de hidrofobización son múltiples y conocidos por el especialista.

Las mezclas pueden contener sustancias orgánicas, preferentemente líquidos y disolventes. En este caso, los disolventes sirven, a modo de ejemplo, para la reducción de la viscosidad de las mezclas no reticuladas y favorecen  
50 la absorción sobre la superficie de las partículas. Como disolventes entran en consideración en principio todos los disolventes, así como mezclas de disolventes. Son ejemplos preferentes de tales disolventes éteres, como por ejemplo t-butil-metiléter, éteres, como por ejemplo acetato de etilo o acetato de butilo, o carbonato de dietilo, así como alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, así como los diferentes regioisómeros de propanol y butanol, o también tipos de glicol seleccionados específicamente para la aplicación. Además, también se pueden emplear  
55 disolventes aromáticos y/o alifáticos, así como disolventes halogenados, como por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, hidrocarburos fluorados (FREON), entre otros, pero también disolventes inorgánicos, como por ejemplo agua,  $CS_2$ ,  $CO_2$ , y otros.

Los aditivos reológicos se pueden seleccionar a partir del grupo de ceras amídicas, disponibles, por ejemplo, en Cray Valley bajo la marca comercial Crayvallac®, aceites vegetales endurecidos y grasas, ácidos silícicos pirógenos, como por ejemplo Aerosil® R202 o R805 (ambos disponibles en Evonik) o Cab-O-Sil® TS 720 o TS 620 o TS 630 (distribuido por Cabot). Según comportamiento de fluidez deseado, estos aditivos se emplean con una fracción de un 0 % en peso a un 10 % en peso, preferentemente con una fracción de un 2 % en peso a un 5 % en peso en la formulación total. Como agentes desecantes químicos se puede emplear viniltrimetoxisilano (Dynasytan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG), viniltriatoxisilano (Dynasytan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker), viniltriacetoxisilano (Geniosil® GF 62, Wacker), carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (Geniosil® XL 63, Wacker) carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo, carbamato de N-metil[3-(trimetoxisilil)-propilo] (Geniosil® GF 60, Wacker), vinildimetoximetilsilano (Geniosil® XL 12, Wacker), viniltris(2-metoxietoxi)silano (Geniosil® GF 58, Wacker) bis(3-trietoxisililpropil)amina (Dynasytan® 1122, Evonik), bis(3-trimetoxisililpropil)amina (Dynasytan® 1124), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (Geniosil® XL 65, Wacker) o vinilsilanos oligómeros, como por ejemplo Dynasytan® 6490 y Dynasytan® 6498 (ambos disponibles en Evonik), por separado o en mezcla. La concentración de empleo se ajusta al grado de estabilización y a la efectividad del agente desecante, preferentemente con una fracción en la formulación total de un 0 a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente con una fracción de un 0,2 a un 3 % en peso. Además, para el secado químico se puede emplear de manera adicional o alternativa un agente desecante físico, como por ejemplo zeolita, tamices moleculares, sulfato sódico anhidro o sulfato de magnesio anhidro. Como agentes adhesivos se emplean las sustancias conocidas por el especialista, particularmente compuestos que portan grupos alcoxisililo, que disponen adicionalmente de grupos amina primarios o secundarios, grupos vinilo, grupos tiol, grupos arilo, o alternativamente grupos oxirano, como 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® DAMO (Evonik)), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® MTMO, Evonik), 3-glicidiloxipropiltriatoxisilano (Dynasytan® GLYEO, Evonik), glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan® GLYMO, Evonik), feniltrimetoxisilano (Dynasytan® 9165 o Dynasytan® 9265, Evonik) o amino/alquil-alcoxisilanos oligómeros, como por ejemplo, como por ejemplo Dynasytan® 1146 (Evonik), respectivamente por separado o en mezcla. Como estabilizadores se pueden emplear los productos conocidos por el especialista, o combinaciones de productos, por ejemplo de estabilizadores Tinuvin® (Ciba), a modo de ejemplo Tinuvin® 1130, Tinuvin® 292, o también Tinuvin® 400, ventajosamente también en combinación. Su cantidad de empleo se ajusta al grado de estabilización necesario. Adicionalmente se pueden añadir correticulantes a la formulación para el aumento de la dureza mecánica y la reducción de la tendencia a la fluidez. Tales correticulantes son típicamente sustancias que son capaces de disponer 3, 4 o más grupos reticulables. Son ejemplos en el contexto de esta invención 3-aminopropiltriatoxisilano, tetrametoxisilano o tetraetoxisilano.

Como componentes ulteriores, las composiciones según la invención pueden contener preferentemente otros silanos, en la mayor parte de los casos monómeros, siloxanos que portan grupos hidroxilo, o disolventes.

En este caso, como silanos ulteriores se pueden emplear en principio todos los silanos, preferentemente con grupos alcoxi hidrolizables, y en especial silanos que portan grupos amina o grupos vinilo, así como aquellos que se describen en el documento DE 10 2006 054155 o en el documento WO 2005/003201.

Se denominan compuestos que forman monosilanol aquellos que portan exactamente un grupo silanol, o pueden formar el mismo mediante reacción con humedad. Como ejemplo de compuestos que portan grupos silanol se deben citar las siguientes estructuras  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{10})_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{CH}_3\text{SiOH}$ ,  $\text{R}_3\text{Si-O-SiR}_2\text{-OH}$  (pudiendo ser R un hidrocarburo, pero también un siloxano),  $(\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiOH}$ . Son preferentes compuestos del tipo  $\text{R}_3\text{Si-OH}$ , en los que R representa un grupo metilo, etilo, propilo, vinilo o fenilo, siendo especialmente preferente el grupo metilo. Son igualmente empleables todos los clorosilanos y clorosiloxanos que reaccionan con grupos OH, como por ejemplo  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

Son ejemplos de compuestos que pueden formar compuestos que portan silanol con humedad (N,N-dimetilamino)trietsililano, (N,N-dimetilamino)trimetilsilano, N,O-bis(trimetilsilil)acetamida, N,O-bis(trietilsilil)acetamida, N-(trimetiletilsilil)acetamida, bistrimetilsililurea, hexametildisilazano, 1,1,3,3-tetrametildisilazano, fenóxido de trimetilsililo, alcoholato de trimetilsililo (procediendo el alcohol del grupo de alcoholes C1-C10) y dimetilsilildietilamina, siendo especialmente ventajoso el empleo de hexametildisilazano.

Además se pueden emplear compuestos de la fórmula  $\text{R}_3\text{Si-O-X}$ , pudiendo representar X elementos del grupo de halógenos, pero también hidrocarburos que contienen un átomo de hidrógeno ácido. Estos hidrocarburos con átomo de hidrógeno ácido pueden proceder del grupo de alcoholes, son preferentes metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, pero también se pueden derivar de ácidos carboxílicos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido succínico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, así como los anhídridos de estos ácidos, ya que a partir de éstos se puede formar igualmente el ácido mediante adición de humedad. Además, R puede estar constituido por aminas primarias o secundarias. A modo de ejemplo mencionense en este caso amoniaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, fenilamina. Otras posibilidades son amidas de ácido y cetonas.

En el caso de empleo del hexametildisilazano especialmente preferente, pero también en el caso de empleo de muchos otros compuestos que forman silanol, es ventajoso añadir a la mezcla de reacción un ácido orgánico a partir del grupo de ácidos carboxílicos, ya que éste aumenta claramente el rendimiento de la reacción. En este caso se debe citar a modo de ejemplo: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido succínico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, siendo preferentes ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico y ácido oleico. En el caso de empleo de HMDS junto con el ácido carboxílico de acción catalítica en este caso no tiene lugar una reacción competitiva del ácido carboxílico con el HMDS alrededor de la función OH a proteger. En este caso, los ácidos reaccionan preferentemente con el nitrógeno del HMDS. Es especialmente preferente el ácido oleico, ya que es menos volátil bajo las condiciones de reacción, apenas produce coloraciones, y no presenta olor desagradable. De manera adicional o alternativa, también mediante empleo de una base nitrogenada, como trietilamina, piridina, aminopiridina o imidazol, se puede conseguir una catálisis de la reacción.

Como catalizadores para la reticulación o polimerización de las composiciones según la invención o su fijación química sobre superficies de partículas o macroscópicas se pueden emplear los catalizadores de poliuretización, 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 la condensación de alcoxisilanos. Entre estos cuentan compuestos, como por ejemplo los compuestos de estaño orgánicos empleados habitualmente, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño o diacetilacetato de dioctilestaño. Por lo demás, también se pueden emplear sales de cinc, como octoato de cinc, acetilacetato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos de tetraalquilamonio, como hidróxido N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio, 2-etilhexanoato N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Es preferente el empleo de octoato de cinc (2-etilhexanoato de cinc) y de compuestos tetraalquilamonio, de modo especialmente preferente aquellos de octoato de cinc. Por lo demás, también se pueden emplear catalizadores de bismuto, por ejemplo catalizadores Borchio®, 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 tetraacetato de calciodisodioetilendiamina 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 p-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 según la invención pueden contener también las denominadas bases fotolatentes, como se describen en el documento WO 2005/100482, a modo de catalizadores. 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 contenido de la descripción y las reivindicaciones del documento WO 2005/100482 se introducen como componente de este contenido divulgativo en el presente documento.

El catalizador, o bien la base fotolátente, se emplean en cantidades de un 0,001 a un 5,0 % en peso, preferentemente de un 0,01 a un 1,0 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 0,05 a un 0,9 % en peso, referido a la suma de masas de los componentes de reacción. 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.

Las composiciones según la invención son apropiadas preferentemente para el pegado y/o sellado de sustratos particulares o laminares. Otra posibilidad de empleo es la utilización en la industria de la construcción o en construcción de automóviles, para el sellado y pegado de elementos de construcción y piezas de construcción, así como para el revestimiento de sustrato poroso o no poroso, particular o laminar. Los productos de alcoxilación empleados en esta invención se pueden emplear excepcionalmente como base de una composición endurecible para el revestimiento y la modificación de superficies y fibras. Como ejemplos adicionales, en este caso se deben citar las aplicaciones sobre metales, en este caso sobre todo los materiales de construcción, como hierro, acero, acero refinado y hierro fundido, materiales de hierro, aluminio, sustratos minerales, como piedra, pavimento, mortero y hormigón, cerámicas, vidrios, materiales cerámicos, sobre todo basados en óxidos metálicos o no metálicos sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, así como sustratos minerales o sustratos orgánicos, poliéster, poliéster reforzado con fibras de vidrio, poliamida, materiales textiles y tejidos de algodón y poliéster, corcho y/o madera. La composición se puede utilizar igualmente para la unión, el refuerzo y el nivelado de sustratos no planos, porosos o frágiles, como por ejemplo soportes minerales, tableros aglomerados y de fibra de madera o corcho, materiales compuestos, como por ejemplo materiales compuestos de madera, como placas de MDF (tableros de fibra de densidad media), artículos de WPC (Wood Plastic Composites), tableros aglomerados, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, pero también fibras naturales y fibras sintéticas. A través de

este amplio espectro de adherencia, éstos son también apropiados para el pegado de combinaciones de materiales a partir de los citados sustratos. En este caso no es decisivo que las superficies sean lisas o rugosas o porosas. Debido a la mayor superficie de contacto con el pegamento, son preferentes las superficies rugosas o porosas.

- 5 De este modo, los productos de alcoxilación pueden servir, a modo de ejemplo, como materias primas para la obtención 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 laminares, en caso dado textiles, y fibras de materias primas naturales y/o sintéticas, así como minerales, así como, a modo de ejemplo, también corcho, cuero, papel, tisú, materiales de silicato y oxidicos.
- 10 Para la descripción ejemplar de la invención, a continuación se citan ejemplos de realización, que representan de manera ejemplar la formulación de los productos obtenidos y del espectro de propiedades alcanzables en una formulación mediante el procedimiento según la invención. En tanto no estén caracterizados explícitamente, todos los datos respecto a fracciones relativas (fracciones en %) se indican en porcentaje en peso.

Ejemplos:

15 1. Métodos y materiales generales

Ftalato de diisononilo	Vestinol 9 (DINP)	Evonik Industries AG, Essen
Carbonato de calcio precipitado	Socal U1S2	Solvay Chemicals GmbH, Rheinberg
Dióxido de titanio	Kronos 2310	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
	Dynasylan VTMO	Evonik Industries AG, Essen
	Dynasylan AMMO	Evonik Industries AG, Essen
	Irganox	BASF
	Tinuvin 292	BASF
	Tinuvin 1130	BASF
Dicetonato de dioctilestaño	TIB KAT 223	TIB Chemicals, Alemania
	TIB KAT 722	TIB Chemicals, Alemania
	Aerosil R202	Evonik Industries AG, Essen
	Dynasylan 1146	Evonik Industries AG, Essen
3-Glicidiloxipropiltrióxidosilano	GLYEO	Evonik Industries AG, Essen
Óxido de propileno	PO	
Óxido de polipropileno	Desmophen	Bayer Material Science
	2061.BD (PPG (2000 g/mol))	



Óxido de polipropileno	Acclaim 4200 (PPG (4000 g/mol))	Bayer Material Science
Diisocianato de isoforona	Vestanat IPDI	Evonik Industries AG, Essen
Isocianato de n-butilo		Lanxess

## 2. Ejemplos de síntesis:

5 Se emplearon los siguientes poliéteres que contienen grupos alcoxisililo, que se obtuvieron según el principio de procedimiento de alcoxilación catalizada con DMC de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (GLYEO) con óxido de propileno (PO) presentado en el documento EP 2093244.

### Sililpoliéter SP-1:

Poliéter iniciado con polipropilenglicol, casi incoloro, de peso molecular medio Mw de aproximadamente 14000 g/mol y funcionalidad trióxosilano cuádruple.

Estructura química según dosificación de monómeros:

10 PPG(2000 g/mol) + 68 moles de PO + una mezcla de 4 moles de GLYEO y 119 moles de PO

### Sililpoliéter SP-2:

Poliéter iniciado con polipropilenglicol, casi incoloro, de peso molecular medio Mw de aproximadamente 14000 g/mol y funcionalidad trióxosilano doble.

Estructura química según dosificación de monómeros:

15 PPG(2000 g/mol) + 18 moles de PO + una mezcla de 2 moles de GLYEO y 180 moles de PO

Prescripción de trabajo ejemplar 1:

20 Se dispusieron 850 g de sililpoliéter SP-1, se calentaron a 60 °C, y se mezclaron con 27,0 g de IPDI. A continuación se añadieron 0,9 g de TIB KAT 722. La mezcla se agitó durante 45 minutos. A continuación se añadieron 46,6 g de un poliéter (A) de la fórmula general  $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,3}H$ , y se agitó la mezcla de reacción durante tres horas más a 80°C.

Se obtuvo un producto claro, incoloro, con una viscosidad de 48,9 Pa\*s.

Prescripción de trabajo ejemplar 2:

25 Se dispusieron 850 g de sililpoliéter SP-1, se calentaron a 60 °C, y se mezclaron con 27,0 g de IPDI. A continuación se añadieron 0,07 g de TIB KAT® 216. La mezcla se agitó durante 45 minutos, y a continuación se calentó a 70°C. A continuación se añadieron 46,6 g de un poliéter (A) de la fórmula general  $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,3}H$ , y se agitó la mezcla de reacción durante tres horas más a 70°C. A continuación se añadieron otros 0,02 g de de TIB KAT® 216 en 2 porciones iguales en el intervalo de 30 min, y se agitó tres horas más a 70°C.

Se obtuvo un producto claro, incoloro, con una viscosidad de 85 Pa\*s.

Prescripción de trabajo ejemplar 3:

30 Se dispusieron 850 g de sililpoliéter SP-1, se calentaron a 70 °C, y se mezclaron con 27,0 g de IPDI. La temperatura se mantuvo constante en aproximadamente 70°C durante la reacción total. Se añadieron 0,9 g de TIB KAT 722. La mezcla se agitó durante 45 minutos. A continuación se añadieron 46,6 g de un poliéter (A) de la fórmula general  $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,3}H$ , y la mezcla de reacción se agitó durante tres horas más.

## ES 2 663 409 T3

Se obtuvo un producto claro, incoloro, con una viscosidad de 58 Pa\*s.

Según la prescripción de trabajo ejemplar 1 se llevaron a cabo las síntesis adicionales bajo condiciones idénticas con las cantidades indicadas en la tabla 1. Todos los productos de los ejemplos 1 a 6 eran claros e incoloros.

Tabla 1: ejemplos de síntesis

Ejemplo	Prescripción de trabajo	Sililpoliéter	Pesada de sililpoliéter [g]	Pesada IPDI [g]	Catalizador	Pesada [g]	Pesada A [g]	Viscosidad [Pa*s]
1	1	SP-1	850	27 g	TIB 722 KAT	0,9 g	46,6 g	48,9
2	1	SP-1	800	27,9	TIB 722 KAT	0,9	52,7	34,5
3	1	SP-1	830	34,3	TIB 722 KAT	0,9	72,9	25,6
4	1	SP-2	865	27,5	TIB 722 KAT	0,9	47,5	111
5	1	SP-2	855	26,9	TIB 722 KAT	0,9	56,3	83,1
6	1	SP-2	740	30,5	TIB 722 KAT	0,8	65,0	51,2
7	2	SP-1	135	5,1	TIB 216 KAT	0,008	10,3	22,9
8	2	SP-1	269	10,2	TIB 216 KAT	0,018	20,6	24,4
9	3	SP-1	500	27,9	TIB 722 KAT	0,9	52,7	40,5

5

Ejemplo comparativo V1:

Se dispusieron 2525 g de sililpoliéter SP-1, se calentaron a 60 °C, y se mezclaron con 35,8 g de isocianato de *n*-butilo. A continuación se añadieron 2,56 g de TIB KAT 722. La mezcla se agitó durante 4 horas. Se obtuvo un producto claro, incoloro, con una viscosidad de 7-9 Pa\*s.

10 Ejemplo comparativo V2:

Se dispusieron 2555 g de sililpoliéter SP-2, se calentaron a 65 °C, y se mezclaron con 36,2 g de isocianato de *n*-butilo. A continuación se añadieron 2,59 g de TIB KAT 722. La mezcla se agitó durante 4 horas. Se obtuvo un producto claro, incoloro, con una viscosidad de 9-12 Pa\*s.

3. Composiciones:

15 Se elaboran respectivamente dos muestras de los ejemplos de síntesis S1 a S6, así como los ejemplos comparativos V1 y V2, según las prescripciones para dar el preparado ZA y ZB.

Preparado ZA:

En este caso, todos los datos porcentuales se deben entender como parte en peso en la formulación total.

Composición:

5 Las composiciones están constituidas por el respectivo producto según la invención citado anteriormente en un 25,9 %, carbonato de calcio precipitado en un 51,1 %, ftalato de diisononilo en un 18,1 %, dióxido de titanio en un 0,5 %, Dynasytan VTMO en un 1,1 %, Dynasytan AMMO en un 1,4 %, Irganox en un 0,3%, Tinuvin 292 y Tinuvin 1130 respectivamente en un 0,6 % y TIB KAT 223 en un 0,4 %.

10 Los componentes de las citadas formulaciones se incorporan según los métodos conocidos por el especialista, debiéndose considerar especialmente la exclusión de humedad y la formulación evitando inclusiones de aire. En este caso, cítese a modo de ejemplo el transcurso de la formulación a escala de laboratorio en un mezclador (Speedmixer DAC 600 FVZ (Hausschild)). Naturalmente, también es posible la formulación de esta composición en mezcladores a escala técnica y de producción. El orden de adición y los tiempos de mezclado se pueden adaptar según requisitos técnicos. Por consiguiente, el transcurso citado a continuación de manera ejemplar constituye solo una posibilidad de obtención de la composición endurecible. El producto según la invención, carbonato de calcio precipitado, ftalato de diisononilo y dióxido de titanio, se pesan en un vaso de PP de 400 ml apropiado para el  
15 agregado de mezcla, y se predispersan gruesamente con una espátula. A continuación, la mezcla se entremezcla en el Speedmixer durante 4 minutos a 2300 1/min. Tras enfriamiento de la masa a menos de 55°C se añaden ambos productos Dynasytan (VTMO y AMMO), y se mezclan durante 1 minuto a 2300 1/min. A continuación se pesan Irganox y ambos productos Tinuvin (1130 y 292), y se entremezclan durante 1 minuto a 2300 1/min. Antes de poder añadir el catalizador, la temperatura de la masa se debía situar de nuevo por debajo de 55°C para garantizar un  
20 manejo sin problema del material bajo condiciones de laboratorio. Finalmente se añade el TIB KAT 223 y se mezcla durante 30 segundos a 2300 1/min. La composición se traslada a continuación a un cartucho de formato Europeo y se cierra con el matraz y los cierres apropiados para el cartucho, y este cartucho lleno con la composición se almacena a temperatura ambiente durante al menos 12 horas y un máximo de 3 días antes del empleo ulterior.

Preparado ZB:

25 Las composiciones están constituidas por el respectivo producto según la invención conforme al ejemplo 1 en un 36,8 %, carbonato de calcio precipitado en un 44,8 %, ftalato de diisononilo en un 11,0 %, dióxido de titanio en un 0,4 %, Aerosil R202 en un 3,5 %, Dynasytan VTMO en un 1,0%, Dynasytan 1146 en un 1,7%, Irganox en un 0,5%, TIB KAT 223 en un 0,4%.

30 Los componentes de las formulaciones citadas se incorporan según los métodos conocidos por el especialista, debiéndose considerar especialmente la exclusión de humedad y la formulación evitando inclusiones de aire. En este caso cítese a modo de ejemplo el transcurso de la formulación a escala de laboratorio en un mezclador (Speedmixer DAC 600 FVZ (Hausschild)). Naturalmente, también es posible la formulación de esta composición en mezcladores a escala técnica y de producción. El orden de adición y los tiempos de mezclado se pueden adaptar según requisitos técnicos. Por consiguiente, el transcurso citado a continuación de manera ejemplar constituye solo una posibilidad de obtención de la composición endurecible. El producto según la invención, carbonato de calcio precipitado, ftalato de diisononilo y dióxido de titanio, se pesan en un vaso de PP de 400 ml apropiado para el  
35 agregado de mezcla, y se predispersan gruesamente con una espátula. A continuación, la mezcla se entremezcla en el Speedmixer durante 4 minutos a 2300 1/min. En el siguiente paso se pesa el Aerosil R202 en el vaso y se entremezcla (2 minutos, velocidad de mezclador en este tiempo ascendiendo de 800 1/min a 2300 1/min). Tras  
40 enfriamiento de la masa a menos de 55°C se añaden ambos productos Dynasytan (VTMO y 1146), y se mezclan durante 1 minuto a 2300 1/min. A continuación se pesa el Irganox y se entremezcla durante 1 minuto a 2300 1/min. Antes de poder añadir el catalizador, la temperatura de la masa se debía situar de nuevo por debajo de 55°C para garantizar un manejo sin problema del material bajo condiciones de laboratorio. Finalmente se añade el TIB KAT 223  
45 y se mezcla durante 30 segundos a 2300 1/min. La composición se traslada a continuación a un cartucho de formato Europeo y se cierra con el matraz y los cierres apropiados para el cartucho, y este cartucho lleno con la composición se almacena a temperatura ambiente durante al menos 12 horas y un máximo de 3 días antes del empleo ulterior.

#### 4. Ejemplos de empleo

Determinación de la capa de endurecimiento:

50 Para la determinación de la característica de endurecimiento de los preparados A y B se aplican a partir del cartucho 2 montones, respectivamente con un diámetro y una altura de al menos 3 cm, sobre una lámina a prueba de humedad. Los montones debían estar lo más cerrados posible y presentar una superficie lo más lisa posible. Es ideal una forma de montón circular con flancos lo más abruptos posible.

Tras 24 horas, o bien 7 días, se disuelve respectivamente un montón de la lámina, se elimina la parte aún pastosa, y se determina el grosor de capa de la composición endurecida por medio de medida milimétrica.

Tabla 2: grosor de las capas de endurecimiento según el ejemplo 4

	Endurecimiento 24h Grosor de capa [mm]	Endurecimiento 7 días Grosor de capa [mm]
S1/ZA	2	7
S2/ZA	2	6
S3/ZA	3	8
S4/ZA	3	12
S5/ZA	2	9
S6/ZA	2	7
S1/ZB	3	12
S2/ZB	3	12
S3/ZB	4	10
S4/ZB	0	11
S5/ZB	2	14
S6/ZB	2	12

Los resultados de la tabla muestran que todos los preparados están suficientemente endurecidos después de 7 días.

Ensayo de varas de tracción:

- 5 Los preparados A y B se introducen en una rasqueta con una medida de ranura de 2 mm, y se aplican con la rasqueta sobre una lámina de polietileno. Tras el endurecimiento de la capa aplicada con rasqueta, después de 7 días a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire, a partir de la misma se recortan varas de tracción según la norma DIN 53504-S2 con ayuda de un molde de corte y una prensa de palanca oscilante.

- 10 El grosor de las varas de tracción elaboradas según la norma DIN 53504-S2 se midió en cada vara antes del comienzo del ensayo para considerar la superficie de sección transversal eficaz. Las varas de tracción se tensaron en un mecanismo de sujeción de rodillos en una máquina de ensayo universal (firma Schmidt), y se examinaron con una velocidad de tracción de 200 mm/min. Se entiende por tensión de rotura la tensión presente en la rotura de la vara de tracción (fuerza por superficie). Se entiende por elongación de rotura el alargamiento de la muestra (extensión) en % de longitud original presente en la rotura de la vara de tracción.

15

Tabla 3: resultados del ensayo de las varas de tracción según el ejemplo 4

	Tensión de rotura [MPa]	Alargamiento de rotura [%]
S1/ZA	1,6	56
S2/ZA	1,7	67
S3/ZA	1,6	64
S4/ZA	1,7	189
S5/ZA	1,7	196
S6/ZA	1,4	170
S1/ZB	2,1	39
S2/ZB	1,8	36
S3/ZB	1,7	36
S4/ZB	1,9	105
S5/ZB	2,0	126
S6/ZB	1,8	121
V1/ZB	1,2	53
V2/ZA	0,6	196

- 5 Los resultados de la tabla 3 muestran que las composiciones según la invención se pueden emplear tras endurecimiento para dar productos, que disponen de una tensión de rotura claramente mejorada frente al estado de la técnica. En este caso, el alargamiento de rotura es ajustable a lo largo de un amplio intervalo en función de los compuestos empleados según la invención y las composiciones elaboradas.

Ensayo de pegados:

Pegados de tracción y cizallamiento

- 10 Los preparados A y B se aplican directamente del cartucho a los materiales idénticos a pegar. Se emplearon respectivamente 2 sustratos de acero refinado de tipo de acero 1.4301 (denominación según clave para el acero), de material sintético ABS, y como sustrato de madera haya (todos los cuerpos de ensayo se adquirieron de la firma Rocholl). El área pegada ascendía a 500 mm<sup>2</sup> en todos los casos, el grosor de capa del pegado ascendía a más de 0,5 mm y menos de 2,0 mm en todos los casos.

- 15 Los pegados de tracción y cizallamiento se tensaron tras el endurecimiento en clima normalizado (23°C y 50 % de humedad relativa del aire) en un mecanismo de sujeción de mandíbulas de una máquina de ensayo universal, y se estiraron con 10 mm/min hasta rotura. En la tabla 4 se indica la tensión presente en la muestra en la rotura del pegado.

Tabla 4: ensayo de pegados de tracción y cizallamiento según el ejemplo 4

	Pegado V2A Tensión de rotura [MPa]	Pegado ABS Tensión de rotura [MPa]	Pegado de haya Tensión de rotura [MPa]
S1/ZA	1,9	0,3	1,7
S2/ZA	1,8	0,3	1,6
S3/ZA	1,6	0,3	1,7
S4/ZA	1,6	0,2	1,7
S5/ZA	1,4	0,2	1,3
S6/ZA	1,3	0,2	1,2
S1/ZB	2,2	0,3	2,2
S2/ZB	2,0	0,3	2,1
S3/ZB	1,8	0,3	2,0
S4/ZB	1,8	0,3	1,6
S5/ZB	1,7	0,3	1,7
S6/ZB	1,6	0,4	1,7
V1/ZB	1,5	0,2	1,6
V2/ZA	0,9	0,2	1,0

Los resultados de la tabla 4 muestran que las tensiones de rotura de los pegados, bajo aplicación de las composiciones según la invención, son al menos tan elevadas como las de las composiciones comparativas.

## REIVINDICACIONES

1.- Productos de alcoxilación que contienen los elementos estructurales de la fórmula (I)



5 no estando los fragmentos M, D, T, Q enlazados entre sí, sino a través de los grupos UR y/o AP, y no estando los grupos UR y AP enlazados entre sí, siendo

$i = 2$  a  $12$ ,

$j = 1,2$  a  $8$ ,

$k = 0$  a  $4$ ,

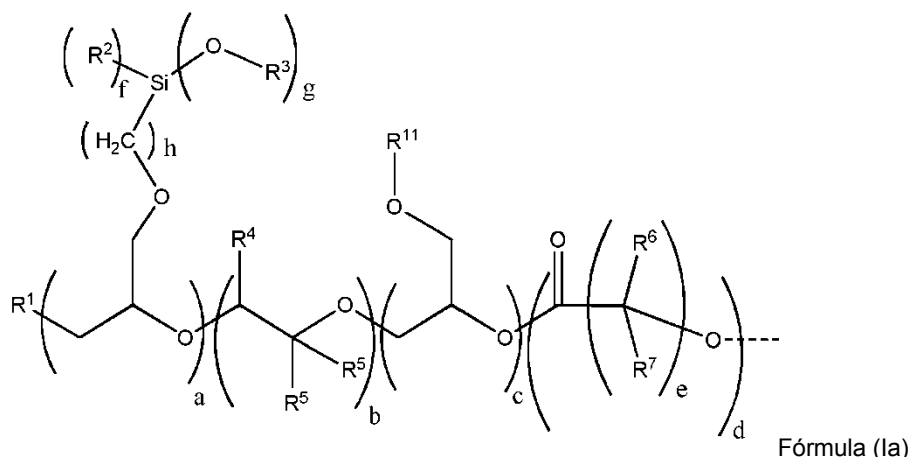
$l = 0$  a  $3$ ,

10  $j + k$  mayor o igual a  $2$ ,

$u = 2$  a  $15$ ,

$v = 0$  a  $4$ ,

M independientemente entre sí un resto hidrocarburo que porta un radical oxígeno, con un peso molecular numérico mínimo de  $88$  g/mol de la fórmula (Ia)



15 siendo

$R^1$  = independientemente entre sí un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N,

$R^2$  = independientemente entre sí un grupo alquilo con  $1$  a  $8$  átomos de carbono,

20  $R^3$  = independientemente entre sí un grupo alquilo con  $1$  a  $8$  átomos de carbono,

$R^4$  = independientemente entre sí un radical hidrógeno o un grupo alquilo con  $1$  a  $8$  átomos de carbono,

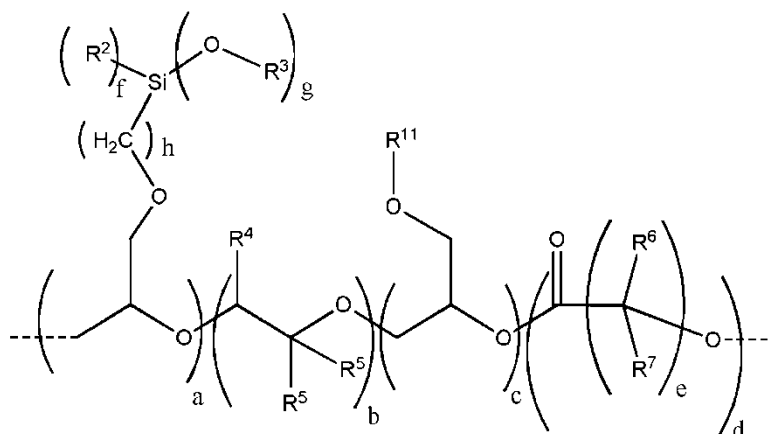
$R^5$  = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con  $1$  a  $20$  átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo,

25 o  $R^4$  y uno de los restos  $R^5$  pueden formar conjuntamente un anillo que incluye los átomos a los que están unidos  $R^4$  y  $R^5$ ,

$R^6$  y  $R^7$  = independientemente entre sí iguales a  $R^5$  y/o alcoxi,

- 5  $R^{11}$  = independientemente entre sí un grupo alquilo saturado o insaturado con 1 a 24 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos carboxilo, en caso dado con alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxilo, en caso dado con ácidos, como ácido acético, ácido butírico o ácido (met)acrílico, o bien los polímeros de ácido (met)acrílico, o un grupo arilo con 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alcarilo con 7 a 20 átomos de carbono;
- $a = 0$  a 1000, con la condición de que la suma de los índices  $a$  de la fórmula (Ia) y la fórmula (II) debe ser mayor o igual a 1,
- $b = 1$  a 1000,
- 10  $c = 0$  a 1000,
- $d = 0$  a 1000,
- con la condición de que los grupos con los índices  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  sean permutables libremente a lo largo de la cadena molecular,
- $e = 1$  a 10,
- 15  $g + f = 3$  y  $g$  sea al menos igual a 1,
- $h = 0$  a 10,
- 20 y con la condición de que las diferentes unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ , como también la cadena de polioalquileo del sustituyente  $R^1$ , puedan estar estructuradas entre sí a modo de bloques, o bien estén sujetas a una distribución estadística y además sean libremente permutables entre sí, siendo
- D independientemente entre sí un resto poliéter PE con  $t$  igual a 2,
- T independientemente entre sí un resto poliéter PE con  $t$  igual a 3, y
- Q independientemente entre sí un resto poliéter PE con  $t$  igual a 4,
- 25 UR un resto divalente de la fórmula  $-U-D^C-U-$ , siendo  $U$  un grupo  $-C(O)-NH-$ , que está unido a  $D^C$  a través de nitrógeno, siendo  $D^C$  un resto hidrocarburo divalente,
- PE un resto poliéter de la fórmula  $-(D^A)_t-D^X$ ,
- siendo  $t = 2$  a 4, y
- $D^X$  un resto hidrocarburo orgánico  $t$ -valente funcional, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S, Si y/o N,
- 30 y siendo  $D^A$  un fragmento de la fórmula (II)





Fórmula (II)

pudiendo ser

$R^2$  = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

5

$R^3$  = independientemente entre sí un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

$R^4$  = independientemente entre sí un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

$R^5$  = independientemente entre sí un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo,

10

o pudiendo formar  $R^4$  y uno de los restos  $R^5$  conjuntamente un anillo que incluye los átomos a los que están unidos  $R^4$  y  $R^5$ , siendo

$R^6$  y  $R^7$  = independientemente entre sí iguales a  $R^5$  y/o alcoxi,

15

$R^{11}$  = independientemente entre sí un grupo alquilo saturado o insaturado con 1 a 24 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos carboxilo, en caso dado con alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxilo, en caso dado con ácidos, como ácido acético, ácido butírico o ácido (met)acrílico, o bien los polímeros de ácido (met)acrílico, o un grupo arilo con 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alcarilo con 7 a 20 átomos de carbono; siendo

$a = 1$  a 100,  $c$

20

$b = 0$  a 1000,

$c = 0$  a 50,

$d = 0$  a 100,

con la condición de que los grupos con los índices  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  sean permutables libremente a lo largo de la cadena molecular,

25

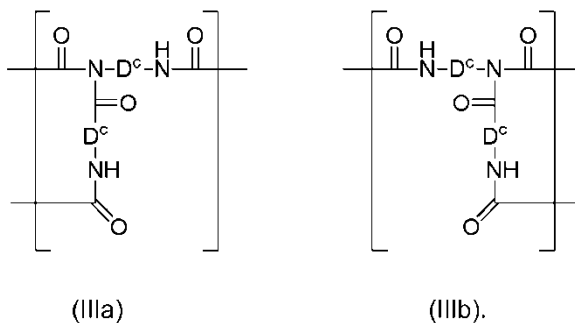
$e$  sea = 1 a 10,

$g + f$  sean = 3 y  $g$  sea al menos igual a 1,

$h = 0$  a 10,

y con la condición de que las diferentes unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c y d, como también de la cadena de polialquileno del sustituyente R<sup>1</sup> puedan estar estructuradas entre sí a modo de bloques, o bien estén sujetas a una distribución estadística y además sean permutables libremente entre sí, siendo

- 5 AP independientemente entre sí restos iguales o diferentes de la fórmula general (IIIa) o (IIIb)



UR un puente uretano.

- 2.- Productos de alcoxilación según la reivindicación 1, caracterizados por que b es = 1 a 500 en la fórmula (II).
- 10 3.- Productos de alcoxilación según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados por que k y l son iguales a cero.
- 4.- Productos de alcoxilación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que M no presenta grupos alcoxisililo y/o alquilsililo.
- 15 5.- Productos de alcoxilación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, respecto a la molécula individual, éstos presentan en media numérica más de un grupo alcoxisililo por grupo UR.
- 6.- Procedimiento para la obtención de productos de alcoxilación según la reivindicación 1, caracterizado por que, en un primer paso de reacción (a), se hacen reaccionar poliéteres de la fórmula PE con diisocianatos y, en un segundo paso de reacción (b), el producto del primer paso de reacción (a) se hace reaccionar con una molécula de la fórmula H-M, con PE y M como se define en la reivindicación 1.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que los diisocianatos se emplean en un exceso molar frente a los poliéteres PE.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que los poliéteres PE se seleccionan de modo que en el producto estén contenidos más grupos alcoxisililo que grupos UR.
- 25 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que, tras el primer paso de reacción (a) y/o tras el segundo paso de reacción (b), se añade al menos un componente adicional seleccionado a partir de catalizadores, poliéteres PE, diisocianatos y/o moléculas de la fórmula H-M.
- 10.- Composiciones que contienen los productos de alcoxilación según una de las reivindicaciones 1 a 5 o/y los productos del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 9.
- 30 11.- Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que contiene al menos un catalizador de endurecimiento.
- 12.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizada por que los productos de alcoxilación se presentan en forma de una disolución, emulsión, dispersión o suspensión.
- 35 13.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12, que contiene al menos un aditivo adicional seleccionado a partir del grupo de diluyentes, catalizadores, plastificantes, cargas, disolventes, emulsionantes, agentes adhesivos, aditivos reológicos, aditivos para el secado químico, y/o estabilizadores frente a cargas térmicas

5 y/o químicas y/o cargas debidas a luz ultravioleta y visible, agentes tixotrópicos, agentes ignífugos, agentes propulsores o antiespumantes, agentes aireadores, polímeros filmógenos, sustancias antimicrobianas y conservantes, antioxidantes, colorantes, agentes de teñido y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas, diluyentes reactivos, complejantes, humectantes, correticulantes, agentes auxiliares de pulverización, vitaminas, sustancias de crecimiento, hormonas, productos activos farmacológicos, sustancias perfumantes, capturadores de radicales y/u otras cargas.

10 14.- Empleo de los productos de alcoxilación, de los productos de procedimiento y/o de las composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 como, o para la obtención de masas adhesivas o de sellado, o agentes de revestimiento, cuerpos moldeados, pastas líquidas, endurecedores de esmalte pulverulentos, partículas, tejidos o materiales compuestos.

15 15.- Empleo según la reivindicación 14 para el sellado y/o pegado y/o espumado y/o para el revestimiento de sustratos porosos o no porosos, particulares o laminares, seleccionados a partir del grupo que comprende elementos de construcción, piezas de construcción, metales y materiales de construcción, hierro, acero, acero refinado y hierro fundido, materiales cerámicos que contienen óxidos metálicos o no metálicos sólidos, o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, así como sustratos minerales, sustratos orgánicos, materiales compuestos, materiales compuestos de madera, corcho, tableros aglomerados y de fibra de madera o corcho, placas de MDF, artículos de WPC, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, fibras naturales, fibras sintéticas y/o madera.