

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 187**

51 Int. Cl.:

C08G 65/336 (2006.01)

C08G 65/08 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/EP2010/066349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11051385**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10771440 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2493956**

54 Título: **Formulaciones que curan con humedad de manera temporalmente modificada**

30 Prioridad:

30.10.2009 DE 102009046268
06.01.2010 DE 102010000705

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZANDER, LARS y
GENTSCHEV, PAVEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 671 187 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

Formulaciones que curan con humedad de manera temporalmente modificada

5 La invención se refiere a composiciones a base de polímeros terminados con sililo. En particular se refiere la invención a composiciones de este tipo que curan de manera retardada, a procedimientos para su preparación y a su uso en adhesivos, sellantes y materias de revestimiento.

10 Los adhesivos y sellantes de un solo componente, de curación con humedad desempeñan desde hace años un importante papel en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano con grupos isocianato libres y los tradicionales adhesivos y sellantes de silicona a base de dimetilpolisiloxanos se han usado últimamente también de manera aumentada los denominados adhesivos y sellantes modificados con silano. En comparación con los adhesivos y sellantes de poliuretano, los adhesivos y sellantes modificados con silano presentan la ventaja de que éstos están libres de grupos isocianato, en particular de diisocianatos monoméricos. Además se caracterizan por un amplio espectro de adhesión en una pluralidad de sustratos sin pretratamiento de superficie mediante imprimación.

20 Los sistemas de polímeros que disponen de grupos sililo reactivos, se conocen por tanto en principio. En presencia de humedad del aire pueden condensarse entre sí los polímeros, que disponen de grupos sililo con sustituyentes hidrolizables, ya a temperatura ambiente con disociación de los restos hidrolizados. Dependiendo del contenido de grupos sililo con sustituyentes hidrolizables y de la estructura de estos grupos sililo se forman a este respecto polímeros principalmente de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales relativamente de malla ancha (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (duroplásticos). Los polímeros presentan por regla general una estructura base orgánica que porta en los extremos, por ejemplo, grupos alcoxi- o aciloxisililo. En el caso de la estructura base orgánica puede tratarse por ejemplo de poliuretanos, poliésteres, poliéteres etc.

30 Para permitir un curado rápido de las composiciones tras la adhesión, se añaden a las formulaciones por regla general catalizadores de curado, en caso de los cuales se trata en la mayoría de los casos de metalorganilos, por ejemplo a base de estaño o hierro. El rápido curado de las composiciones es deseable por un lado para poder establecer rápidamente una unión estable entre dos sustratos. Por otro lado ofrecen los sistemas de curado rápido solo una corta fase de procesamiento y con ello posibilidades de corrección solo durante poco tiempo directamente tras la aplicación, lo que desborda en casos particulares al usuario. Es deseable por tanto una fase de procesamiento adecuada con un curado rápido posterior.

35 El documento DE-OS 1956672 describe adhesivos de múltiples componentes a base de poliisocianatos y compuestos de polihidroxi, a los que se añadieron un catalizador de velocidad de curado de organoestaño y un agente de modificación de la catálisis temporal del grupo de compuestos de β -dicarbonilo, α -hidroxi-cetonas, β -hidroxi-cetonas aromáticas condensadas y compuestos de β -hidroxi aromáticos condensados, heterocíclicos con nitrógeno. Las composiciones de este tipo pueden presentar inconvenientes sin embargo con propiedades determinadas, por ejemplo en cuanto al espectro de adherencia o a las propiedades elásticas.

45 El documento EP 0549210 A2 describe composiciones que pueden deformarse térmicamente, que contienen polímeros con grupos sililo que pueden hidrolizarse, a través de los cuales se consigue un curado posterior a continuación de la deformación térmica. En el caso de los polímeros se trata de poliolefinas, en las que se introducen de manera polimerizada silanos olefinicamente insaturados. Para impedir una fragilización antes de la deformación térmica se añade, además del catalizador de condensación de silano, un compuesto orgánico funcional que presenta además de al menos un grupo hidroxilo al menos un grupo amino o carboxilo. Las composiciones del documento EP 0549210 A2 dan como resultado cuerpos moldeables tal como por ejemplo envolturas de cables y en particular debido a su baja elasticidad no son adecuados como adhesivos o sellantes.

50 Existe por tanto una necesidad de adhesivos, sellantes y materias de revestimiento que combinen un amplio espectro de adherencia y buenos valores de elasticidad con otras propiedades ventajosas. El objetivo de la presente invención es por tanto poner a disposición una composición reticulable, que forme la base para adhesivos, sellantes y materias de revestimiento con un amplio espectro de adherencia y buenos valores de elasticidad así como una fase de procesamiento prolongada compatible con el usuario, y a continuación un tiempo de curado a ser posible corto.

55 La solución de acuerdo con la invención del objetivo puede deducirse de las reivindicaciones. Ésta está constituida esencialmente por una composición que puede curarse que comprende como componentes

60 a) al menos un poliéter y/o al menos un poli(éster de ácido acrílico) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



65 en la que

A es un grupo de unión divalente,

R es un resto de hidrocarburo divalente, que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y

5 X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, y n es 0 o 1; así como

b) al menos un compuesto de organoestaño,

10 c) al menos un compuesto que está libre de átomos de estaño y silicio y que presenta al menos dos funciones, que se seleccionan en cada caso de: grupos carboxi, carbonilo, hidroxí así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático.

15 Una composición de este tipo muestra excelentes propiedades de adhesión sobre los más diversos sustratos, permite mediante la muy buena capacidad de extensión tras el curado adhesiones altamente elásticas y deja al usuario suficiente tiempo para correcciones tras la aplicación, presentando ésta un tiempo de formación de revestimiento prolongado (*skin-over-time*), sin embargo tras éste cura de manera acelerada. Las adhesiones establecidas con una composición de este tipo muestran por tanto tras curado buenos valores de resistencia que indica una adhesión estable y resistente.

20 De acuerdo con la invención se prefiere una composición que puede curarse, que comprende como componentes

a) al menos un poliéter y/o al menos un poli(éster de ácido acrílico) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)

25
$$-A_n-R-SiXYZ \quad (I),$$

en la que

30 A es un grupo de unión divalente,

R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y

35 X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, y n es 0 o 1; así como

b) al menos un compuesto de organoestaño,

40 c) al menos un compuesto que está libre de átomos de estaño y silicio y que presenta al menos dos funciones, que se seleccionan en cada caso de: grupos carboxi, carbonilo, hidroxí así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, conteniendo el sistema de anillo con carácter aromático un átomo de nitrógeno como único heteroátomo.

Se prefiere especialmente una composición que puede curarse, que comprende como componentes

45 a) al menos un poliéter y/o al menos un poli(éster de ácido acrílico) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)

$$-A_n-R-SiXYZ \quad (I),$$

en la que

50 A es un grupo de unión divalente,

R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y

55 X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, y n es 0 o 1; así como

b) al menos un compuesto de organoestaño,

60 c) al menos un compuesto que está libre de átomos de estaño y silicio y que presenta al menos dos funciones, de las cuales una se selecciona de grupos carboxi, carbonilo, hidroxí y preferentemente es un grupo hidroxí y la segunda es o bien un átomo de nitrógeno como parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, conteniendo el sistema de anillo preferentemente un átomos de nitrógeno como único heteroátomo, o es un grupo carboxi.

65 Por una composición que puede curarse se entiende una sustancia o una mezcla de varias sustancias que puede curarse mediante medidas físicas o químicas. A este respecto pueden consistir estas medidas químicas o físicas por

ejemplo en la alimentación de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, sin embargo también en una sencilla puesta en contacto con humedad del aire, agua o un componente reactivo.

5 Por un poliéter se entiende un polímero cuyas unidades de repetición orgánicas contienen funcionalidades éter C-O-C en la cadena principal. A los poliéteres no pertenecen con ello polímeros con grupos éter laterales, tales como por ejemplo los éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de viniléter. En general, tampoco pertenecen a los poliéteres los poliacetales, tal como el polioximetileno (POM).

10 Por un poli(éster de ácido acrílico) se entiende un polímero a base de ésteres de ácido acrílico, que presenta por tanto como unidad de repetición el motivo estructural $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-$, en el que R representa restos alquilo lineales, ramificados, cíclicos y/o también que contienen sustituyentes funcionales, por ejemplo representa restos metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxietilo.

15 La composición de acuerdo con la invención contiene en el componente a) preferentemente un poliéter. Los polímeros que contienen poliéteres como estructura base presentan no solo en los grupos terminales, sino también en la estructura principal de polímero una estructura flexible y elástica. Con ello pueden prepararse composiciones que presentan propiedades elásticas excelentes. A este respecto, los poliéteres son no solo flexibles en su estructura base, sino que son al mismo tiempo estables. Así no se ven afectados o se descomponen éstos por ejemplo por agua y bacterias. En el contexto de la presente invención se usan bajo aspectos de disponibilidad de manera especialmente preferente poliéteres a base de poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno) en el componente a).

25 Preferentemente contiene el componente a) al menos un poliéter con alcoxisilano y/o aciloxisilano terminal, que presenta un peso molecular M_n de 4.000 a 100.000, preferentemente de 8.000 a 50.000, de manera especialmente preferente de 10.000 a 30.000, en particular de 15.000 a 25.000 g/mol. Por el peso molecular M_n se entiende el peso molecular promediado en número del polímero. En el sentido de la presente invención se determina el peso molecular promediado en número M_n al igual que el peso molecular promediado en peso M_w mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con poliestireno como patrón. Un procedimiento de este tipo lo conoce en experto. Los pesos moleculares indicados son especialmente ventajosos, dado que las correspondientes composiciones presentan una relación equilibrada de la viscosidad fácil procesabilidad), resistencia y elasticidad. De manera muy ventajosa está marcada esta combinación en un intervalo de peso molecular (M_n) de 12.000 a 20.000, en particular de 14.000 a 18.000.

35 Preferentemente está contenido en el contexto de la presente invención en el componente a) al menos un poliéter, en el que la relación M_w/M_n es inferior a 1,5. La relación M_w/M_n , que se designa también como polidispersidad, indica la anchura de la distribución de masa molar y con ello de los distintos grados de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. Para muchos polímeros y policondensados se aplica para la polidispersidad un valor de aproximadamente 2. La monodispersidad estricta estaría dada con un valor de 1. La polidispersidad preferente en el contexto de la presente invención inferior a 1,5 indica una distribución de peso molecular comparativamente estrecha y con ello el desarrollo específico de propiedades conectadas con el peso molecular, tal como por ejemplo la viscosidad. De manera especialmente preferente presenta al menos un poliéter con alcoxi- y/o aciloxisilano terminal del componente a) una polidispersidad (M_w/M_n) inferior a 1,3.

45 El poliéter/los poliéteres usado/usados preferentemente en el componente a) se caracterizan además preferentemente mediante un número bajo de dobles enlaces en los extremos de la cadena polimérica. Esta denominada insaturación terminal resulta de una reacción secundaria indeseada durante la polimerización de dioles de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Como resultado se encuentra una determinada proporción de mono-hidroxipoliéteres, que pueden sililarse solo en un extremo de cadena y de manera correspondiente a esto reticular también solo a través de un extremo de cadena. Esto tiene consecuencias desventajosas sobre la funcionalidad de los poliéteres y de las composiciones preparadas a partir de los mismos. Los poliéteres con bajo número de dobles enlaces terminales pueden prepararse por ejemplo mediante la denominada catálisis con cianuro de metal doble (catálisis DMC). Preferentemente contiene el componente a) al menos un poliéter, que presenta una insaturación terminal inferior a 0,07 meq/g, determinada mediante el procedimiento ASTM D4671.

55 El poliéter/los poliéteres y/o el poli(éster de ácido acrílico)/los poli(ésteres de ácido acrílico) del componente a) presenta/presentan al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



60 A este respecto, por un grupo de unión A divalente o bivalente se entiende un grupo químico divalente que enlaza la estructura polimérica del polímero con alcoxisilano terminal y/o aciloxisilano terminal con el resto R del grupo terminal. El grupo de unión divalente A puede formarse por ejemplo en la preparación del polímero de poliéter y/o de poli(éster de ácido acrílico) con alcoxisilano terminal y/o aciloxisilano terminal, por ejemplo como grupo uretano mediante la reacción de un poliéter funcionalizado con grupos hidroxilo con un isocianatosilano. A este respecto, el grupo de unión divalente puede ser tanto distinguible como no distinguible por características de estructura que

aparecen en la estructura polimérica subyacente. Esto último existe por ejemplo cuando éste es idéntico a los puntos de enlace de las unidades de repetición de la estructura polimérica.

A es preferentemente un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxilato, carbamilo, amidino, carbonato, sulfonato o sulfinato o un átomo de oxígeno o de nitrógeno. El grupo de unión A puede formarse en la preparación de los polímeros con sililo terminal, haciéndose reaccionar el polímero estructural con una unión reactiva, que lleva la secuencia -RSiXYZ.

Se prefieren especialmente como grupo de unión A grupos uretano y urea, que pueden obtenerse mediante reacción de determinados grupos funcionales de un prepolímero con un organosilano, que lleva otro grupo funcional. Los grupos uretano pueden producirse por ejemplo cuando o bien la estructura polimérica contiene grupos hidroxilo terminales y como componente adicional se usan isocianatosilanos o cuando por el contrario se hace reaccionar un polímero que presenta grupos isocianato terminales con un alcoxisilano que contiene grupos hidroxilo terminales. De manera similar pueden obtenerse grupos urea cuando se usa un grupo amino primario o secundario terminal (o bien en el silano o en el poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico)), que reacciona con un grupo isocianato terminal existente en el respectivo componente de reacción. Esto significa que o bien un aminosilano se lleva a reacción con un poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico) que presenta grupos isocianato terminales o un poliéter y/o poli(éster de ácido acrílico) sustituido de manera terminal con un grupo amino con un isocianatosilano. Los grupos uretano y urea elevan ventajosamente la resistencia de las cadenas poliméricas y de todo el polímero reticulado.

n es 0 o 1, es decir el grupo de unión divalente A enlaza la estructura base polimérica con el resto R (n = 1) o la estructura polimérica está directamente unida o enlazada con el resto R (n = 0). El resto R es un resto de hidrocarburo divalente, que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 a 12 átomos de carbono. Como heteroátomo puede estar contenido por ejemplo oxígeno (O) o nitrógeno (N). En el caso del resto de hidrocarburo puede tratarse por ejemplo de un resto alquileo de cadena lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. El resto de hidrocarburo puede ser saturado o insaturado.

R es preferentemente un resto de hidrocarburo con 1 a 6 átomos de C. También por la longitud de los restos hidrocarburo, que forman el elemento de unión entre la estructura polimérica y el resto sililo, puede verse influida la velocidad de curado de la composición. Más preferentemente es R un resto metileno, etileno o n-propileno. De manera especialmente preferente se usan restos metileno y n-propileno. Los compuestos con alcoxisilano terminal con un grupo metileno como elemento de unión a la estructura polimérica (los denominados α -silanos) presentan una reactividad especialmente alta del grupo sililo terminal, lo que conduce a tiempos de fraguado acortados y con ello a un curado muy rápido de formulaciones a base de tales polímeros.

Generalmente, una prolongación de la cadena de hidrocarburos de unión conduce a una disminución de la reactividad de los polímeros. En particular los γ -silanos (éstos contienen el resto de propileno no ramificado como elemento de unión) presentan una proporción equilibrada entre la reactividad necesaria (tiempos de curado aceptables) y curado retardado (tiempo abierto, posibilidad de corregir tras la realización de la adhesión). Mediante una combinación intencionada de módulos con α - y γ -alcoxisilano terminal puede verse influida por consiguiente la velocidad de curado de los sistemas de acuerdo con lo deseado.

X, Y y Z son independientemente entre sí restos alquilo C_1 - C_8 , restos alcoxi C_1 - C_8 o restos aciloxi C_1 - C_8 . A este respecto debe ser al menos uno de los restos X, Y, Z un grupo hidrolizable, es decir un resto alcoxi C_1 - C_8 o un resto aciloxi C_1 - C_8 . Como grupos hidrolizables se seleccionan preferentemente grupos alcoxi, en particular grupos metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi. Esto es ventajoso dado que durante el curado de composiciones que contienen grupos alcoxi no se liberan sustancias que irritan la mucosa. Los alcoholes formados son inocuos en las cantidades liberadas y se evaporan. Por tanto son adecuadas tales composiciones en particular para el sector del bricolaje. Como grupos hidrolizables pueden usarse, sin embargo, también grupos aciloxi, tal como por ejemplo un grupo acetoxi -O-CO-CH₃.

El poliéter/los poliéteres y/o el poli(éster de ácido acrílico)/los poli(ésteres de ácido acrílico) con alcoxisilano y/o aciloxisilano terminal de fórmula (I) presenta/presentan preferentemente al menos dos grupos terminales de fórmula general (I). Cada cadena polimérica contiene con ello al menos dos sitios de enlace, en los que puede realizarse la condensación de los polímeros con disociación de los restos hidrolizados en presencia de humedad del aire. De esta manera se consigue una capacidad de reticulación regular y rápida, de modo que pueden obtenerse adhesiones con buenas resistencias. Además, a través de la cantidad y de la estructura de los grupos hidrolizables (por ejemplo usando grupos di- o triacoxisililo, grupos metoxi o restos más largos) puede controlarse la configuración de la red que puede obtenerse como sistema de cadena larga (termoplásticos), red tridimensional de malla relativamente ancha (elastómeros) o sistema altamente reticulado (duroplásticos), de modo que con ello pueden verse influidas entre otras cosas la elasticidad, la flexibilidad y la resistencia al calor de las composiciones recién reticuladas.

Preferentemente es X un grupo alquilo e Y y Z son en cada caso un grupo alcoxi, o X, Y y Z son en cada caso un grupo alcoxi. Generalmente, los polímeros que contienen grupos di- o triacoxisililo disponen de sitios de enlace altamente reactivos que permiten un curado rápido, altos grados de reticulación y con ello buenas resistencias finales. La ventaja especial de grupos dialcoxisililo se encuentra en que las correspondientes composiciones tras el

curado son más elásticas, más blandas y más flexibles que sistemas que contienen grupos trialcóxisililo. Éstas son por tanto adecuadas en particular para una aplicación como sellantes. Además éstas disocian aún menos alcohol durante el curado y son por tanto especialmente interesantes cuando debe reducirse la cantidad de alcohol liberado.

5 Por el contrario, con grupos trialcóxisililo puede conseguirse un grado de reticulación más alto, lo que es especialmente ventajoso cuando tras el curado se desea una masa más dura, más resistente. Además, los grupos trialcóxisililo son más reactivos, reticulan por tanto más rápidamente y por consiguiente reducen la cantidad necesaria de catalizador y presentan ventajas en caso del "flujo frío" (la estabilidad dimensional de un correspondiente adhesivo bajo la influencia de la acción de fuerzas y eventualmente la temperatura).

10 De manera especialmente preferente, X, Y y Z son en cada caso independientemente entre sí un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi o un grupo etoxi. Los grupos metoxi y etoxi como grupos hidrolizables comparativamente pequeños con baja exigencia estérica son muy reactivos y permiten por consiguiente un curado rápido también con bajo uso de catalizador. Éstos son por tanto interesantes en particular para sistemas, en los que se desea un rápido curado, tal como por ejemplo en adhesivos que deben presentar una alta adherencia inicial. De manera especialmente preferente son X, Y y Z un grupo metilo o un grupo metoxi. Los compuestos con grupos alcoxisililo presentan dependiendo de la naturaleza de los restos alquilo en el átomo de oxígeno distintas reactividades en reacciones químicas. A este respecto, dentro de los grupos alcoxí muestra el grupo metoxi la mayor reactividad. Por tanto puede recurrirse a grupos sililo de este tipo cuando se desea un curado especialmente rápido. Los restos alifáticos superiores como etoxi provocan en comparación con grupos metoxi ya una reactividad más baja del grupo alcoxisililo terminal y pueden usarse ventajosamente para el desarrollo de velocidades de reticulación escalonadas.

25 Las combinaciones de los dos grupos abren también interesantes posibilidades de configuración. Si se selecciona por ejemplo para X metoxi y para Y etoxi dentro del mismo grupo alcoxisililo, puede ajustarse la reactividad deseada de los grupos sililo terminales de manera especialmente precisa, en caso de que los grupos sililo que llevan exclusivamente grupos metoxi se consideren como demasiado reactivos y los grupos sililo que llevan grupos etoxi se consideren como demasiado lentos para el fin de uso.

30 Además de los grupos metoxi y etoxi pueden usarse lógicamente también restos más grandes como grupos hidrolizables, que presentan naturalmente una reactividad más baja. Esto es especialmente interesante cuando debe conseguirse también a través de la configuración de los grupos alcoxí un curado retardado.

35 La composición que puede curarse de acuerdo con la invención contiene como componente b) al menos un compuesto de organoestaño. El componente b) se añade a la composición en particular como catalizador de reticulación. Los estañoorganilos adecuados son por ejemplo los compuestos de 1,3-dicarbonilo del estaño divalente o bien tetravalente, por ejemplo los acetilacetatos tales como di(acetilacetato) de di(n-butil)estaño-(IV), di(acetilacetato) de di(n-octil)estaño-(IV), di(acetilacetato) de (n-octil)(n-butil)-estaño-(IV); los dicarboxilatos de dialquilestaño-(IV), por ejemplo dilaurato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-octilestaño o los correspondientes dialcoxilatos, por ejemplo dimetóxido de di-n-butilestaño; así como los carboxilatos de estaño-(II) tal como octoato de estaño(II) o fenolato de estaño(II).

40 Además son adecuados por ejemplo los siguientes compuestos de estaño: silicato de etilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dioctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, di(metilmaleato) de di(n-butil)estaño(IV), di(butilmaleato) de di(n-butil)estaño(IV), di(metilmaleato) de di(n-octil)estaño(IV), di(butilmaleato) de di(n-octil)estaño(IV), di(iso-octilmaleato) de di(n-octil)estaño(IV), sulfuro de di(n-butil)estaño(IV), óxido de di(n-butil)estaño(IV), óxido de di(n-octil)estaño(IV), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂. De manera especialmente preferente es el componente b) un dicarboxilato de dialquilestaño-(IV), en particular dilaurato de di-n-butilestaño. El componente b) se usa preferentemente en una cantidad del 0,01 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Pueden usarse también mezclas de varios catalizadores para combinar efectos ventajosos.

55 Como componente c) contiene la composición de acuerdo con la invención al menos un compuesto que está libre de átomos de estaño y de silicio y que presenta al menos dos funciones, que se seleccionan en cada caso de: grupos carboxi, carbonilo, hidroxí así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático. Por grupos carboxi se entiende a este respecto funcionalidades de la estructura -COOH, por grupos hidroxí se entiende funcionalidades de la estructura -OH y por grupos carbonilo se tiende funcionalidades de la estructura C=O. La al menos dos funciones o grupos funcionales pueden ser básicamente iguales o distintas. Preferentemente presenta al menos un compuesto del componente c) al menos dos funciones distintas, que se seleccionan en cada caso de grupos carboxi, carbonilo, hidroxí así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático. Los grupos carboxi, carbonilo e hidroxí mencionados anteriormente del componente c) se consideran en el contexto de la presente invención como grupos funcionales aislados y no se encuentran como parte constituyente de grupos funcionales más complejos. Por ejemplo, un compuesto que presenta únicamente un grupo carboxi no se considera como un componente c), aunque el grupo carboxi contiene tanto un grupo carbonilo como también un grupo hidroxí. Tampoco se consideran por ejemplo los grupos carbonilo que son parte constituyente de grupos éster (-COOR) grupos carbonilo en el sentido del

componente c). En el caso de átomos de nitrógeno como parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático se consideran solo los propios átomos de nitrógeno como grupo funcional y no todo el sistema aromático.

Por tanto, en otro sitio del sistema de anillo con carácter aromático puede estar localizado absolutamente otro grupo funcional del componente c), por ejemplo un grupo OH.

Como compuesto del componente c) son adecuados por ejemplo compuestos de β -dicarbonilo como 2,4-pentanodiona, 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona, 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona, 2,4-hexanodiona, 2,4-pentanodiona, 5-metil-2,4-hexanodiona, 2,4-octanodiona, 5,5-dimetil-2,4-hexanodiona, 3-etil-2,4-pentanodiona, 2,4-decanodiona, 2,2-dimetil-3,5-nonanodiona, 3-metil-2,4-pentanodiona, 2,4-tridecanodiona, 1-ciclohexil-1,3-butanodiona, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona, 1,3-ciclohexanodiona, 1-fenil-1,3-butanodiona, 1-(4-bifenil)-1,3-butanodiona, 1-fenil-1,3-pentanodiona, 3-bencil-2,4-pentanodiona, 1-fenil-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona, 1-fenil-2-butil-1,3-butanodiona, 1-fenil-3-(2-metoxifenil)-1,3-propanodiona, 1-(4-nitrofenil)-1,3-butanodiona, 1-(2-furil)-1,3-butanodiona, 1-(tetrahidro-2-furil)-1,3-butanodiona, dimedona y dibenzoilmetano.

Otro grupo de compuestos adecuados como componente c) los forman α -hidroxi-cetonas tal como benzoína, acetoina y α -hidroxi-acetofenona y ácidos α -hidroxi-carboxílicos tal como por ejemplo ácido mandélico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido hidroxisuccínico, ácido ascórbico y ácido tartárico, prefiriéndose especialmente ácido láctico. Además son adecuadas las β -hidroxi-cetonas aromáticas condensadas tal como por ejemplo naftazarina, 1-hidroxi-9-fluorenona o 1-hidroxi-antraquinona.

Por átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, se entiende átomos de nitrógeno que se encuentran, además de los átomos de carbono, como átomo formador de anillo en estructuras al menos monocíclicas, que presentan aromaticidad, o sea disponen de una disposición de electrones π que corresponde a la regla de Hückel. En el contexto de la presente invención son adecuados compuestos heteroaromáticos que contienen nitrógeno en este contexto al menos monosustituídos y entre éstos en particular sistemas condensados como componente c), por ejemplo 8-hidroxiquinolinas, 2-hidroxiquinolinas, 7-hidroxi-3-H-indoles, 8-hidroxiquinoxalinas, 8-hidroxiquinazolininas, 8-hidroxicinolininas, 4-hidroxi-fenanthridinas, 4-hidroxiacridinas y 1-hidroxi-fenazinas, que pueden presentar en cada caso otros sustituyentes, por ejemplo átomos halógeno o grupos alquilo.

Las composiciones de acuerdo con la invención disponen por consiguiente de al menos un compuesto de organoestaño y de al menos un compuesto del tipo c). Una combinación de este tipo provoca un curado retardado de la composición de acuerdo con la invención. Esto proporciona al usuario la posibilidad de realizar aún correcciones también tras la aplicación y la compresión de los sustratos que van a adherirse, por ejemplo de desplazar uno contra otro los sustratos hasta conseguir las posiciones pretendidas. De manera especialmente preferente comprende la composición que puede curarse de acuerdo con la invención como componente c) compuestos que como ligandos bidentados y polidentados pueden formar complejos, en particular complejos quelatos, con el compuesto/los compuestos del componente b).

Preferentemente presenta al menos una de las funciones al menos de un compuesto del componente c) al menos un átomo de oxígeno y al menos otra función presenta al menos un átomo de nitrógeno, la es parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, o al menos dos funciones de un compuesto del componente c) presentan en cada caso al menos un átomo de oxígeno, presentando al menos un átomo de carbono unido directamente a este átomo de oxígeno otro estado de oxidación distinto de al menos un átomo de carbono unido directamente a un átomo de oxígeno de la segunda función. Especialmente adecuados en este sentido son por ejemplo β -hidroxicetonas o ácidos α -hidroxicarboxílicos.

De manera especialmente preferente comprende el componente c) al menos un compuesto N-heteroaromático o un ácido α -hidroxi-carboxílico, en particular 8-hidroxiquinolina o ácido láctico. La relación de cantidad de sustancia (mol/mol) preferente de la cantidad total de compuesto(s) del componente c) con respecto a la cantidad total de compuesto(s) del componente b) asciende a de 1:10 a 10:1, de manera especialmente preferente a de 1:5 a 5:1, en particular a de 1:4 a 4:1 y de manera muy especialmente preferente a de 1:3 a 3:1. La proporción en peso de la suma de los componentes b) y c) en la composición de acuerdo con la invención asciende preferentemente a hasta un 5 % en peso, en particular hasta un 3 % en peso y de manera muy especialmente preferente a hasta un 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención, que son adecuadas como adhesivos, sellantes o materias de revestimiento, contienen además de los componentes a), b) y c) mencionados anteriormente, eventualmente aún otros coadyuvantes y aditivos, que pueden conferir a éstas por ejemplo propiedades elásticas mejoradas, capacidad de volver a la posición inicial mejorada y baja pegajosidad residual. A estos coadyuvantes y aditivos pertenecen agentes adhesivos, plastificantes y cargas. Además, las composiciones pueden contener otros aditivos estabilizadores, antioxidantes, diluyentes reactivos, agentes secantes, estabilizadores UV, agentes protectores frente al envejecimiento, coadyuvantes reológicos, pigmentos colorantes o pastas colorantes, fungicidas, agentes ignífugos y/o eventualmente también disolventes en bajo alcance.

Por un plastificante se entiende una sustancia que reduce la viscosidad de las composiciones y con ello facilita la procesabilidad y además mejora la flexibilidad y capacidad de extensión de las composiciones.

El plastificante se selecciona preferentemente de un éster de ácido graso, un éster de ácido dicarboxílico, un éster de ácidos grasos que llevan grupos OH o epoxidados, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido ftálico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un plastificante de poliéter, un poliestireno, un plastificante de hidrocarburo y una parafina clorada, así como mezclas de dos o más de los mismos. Mediante la elección dirigida de uno de estos plastificantes o de una combinación específica pueden realizarse otras propiedades ventajosas de la composición de acuerdo con la invención, por ejemplo capacidad de gelificación de los polímeros, elasticidad en frío o estabilidad en frío o también propiedades antiestáticas.

Por ejemplo son adecuados del grupo de los ésteres de ácido ftálico ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo, ftalato de diisononilo o ftalato de butilbencilo, de los adipatos adipato de dioctilo, adipato de diisododecilo, además succinato de diisododecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo. De los plastificantes de poliéter se usan preferentemente polietilenglicoles cerrados con grupos terminales, por ejemplo polietilen- o polipropilenglicoldi-alkuil(C₁₋₄)-éteres, en particular los dimetil- o dietiléteres de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos. Igualmente son adecuados como plastificantes por ejemplo ésteres del ácido abiético, ésteres del ácido butírico, ésteres del ácido acético, ésteres del ácido propiónico, ésteres del ácido tiobutírico, ésteres del ácido cítrico así como ésteres a base de nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), así como mezclas de dos o más de los mismos. Son adecuados por ejemplo también los ésteres asimétricos de éster monoalcohólico de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Además son adecuados como plastificantes los ésteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o mezclas de dos o más de distintos ésteres de tales alcoholes, por ejemplo dioctiléter (que puede obtenerse como Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Igualmente en el contexto de la presente invención son adecuados como plastificantes diuretanos que pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de dioles con grupos OH terminales con isocianatos monofuncionales, seleccionándose la estequiometría de modo que reaccionen esencialmente todos los grupos OH libres. El isocianato eventualmente en exceso puede separarse a continuación por ejemplo mediante destilación de la mezcla de reacción. Otro procedimiento para la preparación de diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, reaccionando a ser posible todos los grupos NCO.

Una viscosidad de la composición de acuerdo con la invención demasiado alta para determinadas aplicaciones puede reducirse también usando un diluyente reactivo de manera sencilla y conveniente, sin que se produzcan fenómenos de disgregación (por ejemplo migración del plastificante) en la masa curada. Preferentemente, el diluyente reactivo presenta al menos un grupo funcional que reacciona tras la aplicación por ejemplo con la humedad o el oxígeno del aire. Ejemplos de grupos de este tipo son grupos sililo, grupos isocianato, grupos vinílicamente insaturados y sistemas poliinsaturados. Como diluyente reactivo pueden usarse todos los compuestos que sean miscibles con la composición de acuerdo con la invención con reducción de la viscosidad y dispongan de al menos un grupo reactivo con el aglutinante, solos o como combinación de varios compuestos. La viscosidad del diluyente reactivo asciende preferentemente a menos de 20.000 mPas, de manera especialmente preferente a aproximadamente 0,1-6.000 mPas, de manera muy especialmente preferente a 1-1000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, husillo 7, 10 r/min).

Como diluyente reactivo pueden usarse por ejemplo las siguientes sustancias: polialquilenglicoles que han reaccionado con isocianatosilanos (por ejemplo Synalox 100-50B, DOW), alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, como metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano así como viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoctiltrimetoxisilano (IO trimetoxi), isoctiltrietoxisilano (IO trietoxi, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos. Además pueden usarse igualmente los siguientes polímeros de Kaneka Corp. como diluyente reactivo: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350. Además como diluyente reactivo son adecuados polímeros que pueden prepararse a partir de una estructura base orgánica mediante injerto con un vinilsilano o mediante reacción de polioliol, poliisocianato y alcoxisilano.

Por un polioliol se entiende un compuesto que contiene en la molécula uno o varios grupos OH. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios.

A los alcoholes alifáticos adecuados pertenecen por ejemplo etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioliolos pueden contener adicionalmente otros grupos funcionales tales como por ejemplo ésteres, carbonatos, amidas. Para la preparación de un diluyente reactivo mediante reacción de polioliol con poliisocianato y alcoxisilano se hace reaccionar el correspondiente componente polioliol respectivamente con un isocianato al menos difuncional. Como isocianato al menos difuncional se tiene en cuenta básicamente cualquier isocianato con al menos dos grupos isocianato, por regla general se prefieren sin embargo en el contexto de la presente invención compuestos con dos a cuatro grupos isocianato, en particular con dos grupos isocianato.

Entre los grupos alcoxisililo se prefieren los grupos di- y tri-alcoxisililo.

Como poliisocianatos para la preparación de un diluyente reactivo son adecuados por ejemplo etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,4-tetrametoxibutanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, hexahidro-1,3- o -1,4-fenilendiisocianato, bencidindiisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, xililendi-isocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) o sus derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, por ejemplo MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), difenilmetanodiisocianatos sustituidos con alquilo, por ejemplo mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetanodiisocianato así como sus derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, ftalato de bis-isocianatoetilo, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometileter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianatos que contiene azufre, tal como pueden obtenerse mediante reacción de 2 mol de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos y triisocianatos de los ácidos grasos diméricos y triméricos, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

Igualmente pueden usarse como poliisocianatos isocianatos trivalentes o de valencia superior, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante oligomerización de diisocianatos, en particular mediante oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de valencia superior son los tri-isocianuratos de HDI o IPDI o sus mezclas o sus triisocianuratos mixtos así como polifenilmetilenpoliisocianato, tal como puede obtenerse mediante fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

Para la reducción de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención pueden usarse además o en lugar de un diluyente reactivo también disolventes. Como disolventes son adecuados hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, esteralcoholes, cetoalcoholes, cetoésteres, cetoésteres y eterésteres. Sin embargo preferentemente se usan alcoholes, dado que en este caso aumenta la estabilidad en almacenamiento. Se prefieren especialmente alcoholes C₁-C₁₀, especialmente metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además un agente adherente. Por un agente adherente se entiende una sustancia que mejora las propiedades de adherencia de capas adhesivas sobre superficies. Pueden usarse agentes adherentes (agentes de pegajosidad) habituales, conocidos por el experto solos o como combinación de varios compuestos. Son adecuados por ejemplo resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona/indeno, resinas alifáticas, petroquímicas y resinas fenólicas modificadas. Son adecuadas en el contexto de la presente invención por ejemplo resinas de hidrocarburos, tal como se obtienen mediante polimerización de terpenos, principalmente α - o β -pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros se realiza por regla general de manera catiónica con iniciación con catalizadores de Friedel-Crafts. A las resinas de terpeno pertenecen también copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo estireno, α -metilestireno, isopreno y similares. Las resinas mencionadas se usan por ejemplo como agentes adherentes para adhesivos sensibles a la presión y materiales de revestimiento. Igualmente son adecuadas las resinas de terpeno-fenol, que se preparan mediante adición catalizada con ácido de fenoles a terpenos o colofonio. Las resinas de terpeno-fenol son solubles en la mayor parte de disolventes y aceites orgánicos y son miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Igualmente en el contexto de la presente invención como agente adherente en el sentido mencionado anteriormente son adecuadas las resinas de colofonio y sus derivados, por ejemplo sus ésteres o alcoholes. Son especialmente muy adecuados los agentes adherentes de silano, en particular aminosilanos.

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



como agente adherente, en la que

R' y R'' son independientemente entre sí hidrógeno o restos alquilo C₁-C₈,

R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈. Los compuestos de este tipo presentan naturalmente una alta afinidad a los componentes poliméricos de unión de la composición que puede curarse de acuerdo con la invención, sin embargo también a una gran diversidad de superficies polares así como no polares y por tanto contribuyen a la formación de una adherencia especialmente estable entre la composición de adhesivo y los sustratos que van a pegarse en cada caso.

En el caso del grupo de unión R puede tratarse por ejemplo de un resto alquileo de cadena lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. Eventualmente está contenido en el mismo como heteroátomo nitrógeno (N) u oxígeno (O). Cuando X, Y y/o Z son un grupo aciloxi, esto puede ser por ejemplo el grupo acetoxi $-\text{OCO}-\text{CH}_3$.

5 Como cargas para la composición de acuerdo con la invención son adecuadas por ejemplo creta, harina de cal, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, tierras arcillosas, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, flint, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos. Además pueden usarse también cargas orgánicas, en particular hollín, grafito, fibras de madera, harina de madera, aserraduras, celulosa, algodón, pulpa, recortes de madera, paja cortada, granzas, cáscaras de nuez molidas y otros cortes de fibras. Además pueden añadirse también fibras cortas tales como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar o también fibras de polietileno. Es igualmente adecuado como carga el polvo de aluminio. Además son adecuadas como cargas esferas huecas con una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Éstas pueden ser por ejemplo esferas huecas de vidrio que pueden obtenerse comercialmente con las denominaciones comerciales Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo Expancel® o Dualite®, se describen por ejemplo en el documento EP 0 520 426 B1. Éstas están compuestas de sustancias inorgánicas u orgánicas, en cada caso con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 μm o menos. Para algunas aplicaciones se prefieren cargas que confieren tixotropía a las preparaciones. Tales cargas se describen también como coadyuvantes reológicos, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos que pueden hincharse tales como PVC. Para que se puedan extraer a presión bien de un dispositivo dosificador adecuado (por ejemplo tubo), tienen tales preparaciones una viscosidad de 3.000 a 15.000, preferentemente de 4.000 a 8.000 mPas o también de 5.000 a 6.000 mPas. Las cargas se usan preferentemente en una cantidad del 1 % al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Puede usarse una carga individual o una combinación de varias cargas.

25 En una forma de realización preferente de la composición de acuerdo con la invención es la carga un ácido silícico altamente disperso con una superficie BET de 10 a 90 m^2/g , en particular de 35 a 65 m^2/g . Con su uso, un ácido silícico de este tipo no provoca ningún aumento esencial de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, sin embargo contribuye a un refuerzo de la preparación curada. A través de este refuerzo se mejoran por ejemplo las resistencias iniciales, resistencias a la tracción y al cizallamiento y la adhesión de los adhesivos, sellantes o materias de revestimiento, en los que se usa la composición de acuerdo con la invención.

De manera especialmente preferente se usa un ácido silícico altamente disperso con una superficie BET de 45 a 55 m^2/g , en particular con una superficie BET de aproximadamente 50 m^2/g . Los ácidos silícicos de este tipo presentan la ventaja adicional de un tiempo de incorporación acortado en del 30 % al 50 % en comparación con ácidos silícicos con superficie BET más alta. Otra ventaja se encuentra en que puede incorporarse el ácido silícico altamente disperso mencionado en adhesivos, sellantes o materias de revestimiento con silano terminal en concentración considerablemente más alta, sin que la transparencia y las propiedades de flujo de los adhesivos, sellantes o materias de revestimiento se alteren. Se prefiere especialmente también una forma de realización de la composición de acuerdo con la invención, en la que la carga es un ácido silícico altamente disperso con un tamaño de partícula promedio d_{50} , medido mediante difracción láser, inferior a 25 μm , preferentemente de 5 a 20 μm . Una carga de este tipo es especialmente muy adecuada, cuando se requieren composiciones altamente transparentes, claras para aplicaciones especialmente de gran calidad. Igualmente es concebible usar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados con una superficie BET más alta, ventajosamente con 100 - 250 m^2/g , en particular 110 - 170 m^2/g , como carga. La incorporación de ácidos silícicos de este tipo dura sin embargo comparativamente mucho tiempo y es con esto cara. Además se introducen cantidades considerables de aire en el producto, que debe separarse a su vez de manera complicada y larga. Por otro lado puede conseguirse el efecto de un refuerzo de la preparación curada debido a la superficie BET más alta con una proporción en peso de ácido silícico más baja. De esta manera pueden introducirse otras sustancias para mejorar la preparación de acuerdo con la invención en cuanto a otros requerimientos.

50 Para el caso de que en lugar de cargas ácidas deba usarse una carga básica, son adecuados por ejemplo los carbonatos de calcio (cretas), pudiéndose usar modificaciones cúbicas, no cúbicas, amorfas y otras. Preferentemente, las cretas usadas están tratadas en superficie o revestidas. Como agente de revestimiento se usan preferentemente ácidos grasos, jabones de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, por ejemplo ácido láurico, ácido palmítico o ácido esteárico, sales de sodio o de potasio de tales ácidos o sus ésteres alquílicos. Además se tienen en cuenta sin embargo también otras sustancias tensioactivas tales como ésteres de sulfato de alcoholes de cadena larga o ácidos alquilbencenosulfónicos o sus sales de sodio o de potasio o también reactivos de acoplamiento a base de silanos o titanatos. Con el tratamiento de superficie de las cretas está unida con frecuencia una mejora de la procesabilidad así como del poder adhesivo y también de la resistencia a la intemperie de las composiciones. El agente de revestimiento se usa habitualmente en una proporción del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de la creta bruta.

65 Dependiendo del perfil de propiedades pretendido pueden usarse cretas precipitadas o molidas. Las cretas molidas pueden prepararse por ejemplo a partir de cal natural, piedra caliza o mármol mediante molienda mecánica, pudiéndose aplicar procedimientos secos o húmedos. Dependiendo del procedimiento de molienda se obtienen

fracciones con distinto tamaño de partícula promedio. Los valores de superficie específica (BET) ventajosos se encuentran entre 1,5 m²/g y 50 m²/g.

5 Además, la composición de acuerdo con la invención puede contener antioxidantes. Preferentemente, la proporción de los antioxidantes en la composición de acuerdo con la invención asciende a hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición. La composición de acuerdo con la invención puede contener además estabilizadores UV. Preferentemente, la proporción de los estabilizadores UV en la composición de acuerdo con la invención asciende a hasta aproximadamente el 2 % en peso, en particular aproximadamente el 1 % en peso. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los denominados estabilizadores de luz de amina impedida, *Hindered Amine Light Stabilizers* (HALS). Se prefiere en el contexto de la presente invención cuando se usa un estabilizador UV que lleva un grupo sililo y se incorpora en el producto final durante la reticulación o el curado. Para ello son especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Además pueden añadirse también benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre.

20 Con frecuencia es conveniente estabilizar las composiciones de acuerdo con la invención adicionalmente frente a la humedad penetrante para aumentar aún más la resistencia en almacenamiento (*shelf-life*). Una mejora de la resistencia en almacenamiento de este tipo puede conseguirse por ejemplo mediante el uso de agentes secantes. Como agente secante son adecuados todos los compuestos que reaccionan con agua con formación de un grupo inerte frente a los grupos reactivos existentes en la composición y con esto experimentan modificaciones de su peso molecular a ser posible bajas. Además, la reactividad de los agentes secantes frente a la humedad que penetra en la composición debe ser más alta que la reactividad de los grupos terminales del polímero que lleva grupos sililo de acuerdo con la invención existente en la composición. Como agente secante son adecuados por ejemplo isocianatos.

30 Ventajosamente se usan como agente secante silanos, por ejemplo vinilsilanos tales como 3-vinilpropiltrióxosilano, oxima-silanos tales como metil-O,O',O"-butan-2-ona-trioximosilano o O,O',O",O"-butan-2-ona-tetraoximosilano (n.º CAS 022984-54-9 y 034206-40-1) o benzamidossilanos tales como bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (n.º CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxosilano. Sin embargo es posible también el uso de metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o -etiletoxosilano. Se prefieren especialmente en este caso viniltrimetoxosilano y tetraetoxosilano en cuanto a su eficacia y costes. Igualmente como agentes secantes son adecuados los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que éstos presenten un peso molecular (M_n) inferior a aproximadamente 5.000 g/mol y dispongan de grupos terminales cuya reactividad frente a la humedad introducida es al menos igual de grande, preferentemente mayor que la reactividad de los grupos reactivos del polímero que lleva grupos sililo de acuerdo con la invención. Finalmente pueden usarse como agentes secantes también ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo ortoformiato de metilo o etilo, ortoacetato de metilo o etilo. La composición de acuerdo con la invención contiene por regla general de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % en peso de agente secante.

40 La composición de acuerdo con la invención contiene preferentemente

100 partes componente a),
en peso

0,5 – 25 agente adherente,
partes en peso

0,01 – 10 componente b),
partes en peso

0,001 – componente c), así como eventualmente
100 partes en peso

0 – 125 plastificante,
partes en peso

0 – 125 carga,
partes en peso

0 – 25 agente secante o bien captador de agua,
partes en peso

0-10 partes en peso otros aditivos como pigmentos, estabilizadores, absorbedores UV, agentes protectores frente al envejecimiento, antioxidantes, coadyuvantes reológicos, diluyentes o bien diluyentes reactivos y/o disolventes, así como fungicidas y agentes ignífugos. Las composiciones que se basan en estas relaciones de proporción abren la posibilidad de obtener adhesivos, sellantes o materias de

revestimiento que pueden procesarse bien, que además de muy buenos valores de elasticidad presentan una buena resistencia y adherencia. Al mismo tiempo pueden adaptarse las propiedades de la composición mediante una ponderación específica de las proporciones de manera precisa al campo de aplicación respectivo.

La viscosidad de la composición que puede curarse de acuerdo con la invención asciende preferentemente a menos de 1.000.000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield tipo RVDVII +, n.º de husillo 7, 10 rpm a 23 °C). De manera especialmente preferente, la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención es inferior a 500.000 mPas. En particular, la viscosidad de la composición es inferior a 250.000 mPas. Estas viscosidades permiten una buena procesabilidad de las composiciones.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una composición que puede curarse de acuerdo con la invención, que está caracterizado por que se mezclan entre sí al menos

a) un poliéter y/o al menos un poli(éster de ácido acrílico) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



en la que

A es un grupo de unión divalente,

R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y

X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, y

n es 0 o 1;

b) un compuesto de organoestaño;

c) un compuesto que está libre de átomos de estaño y silicio y que presenta al menos dos funciones, que se seleccionan en cada caso de: grupos carboxi, carbonilo, hidroxilo así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, así como eventualmente un agente adherente.

Otro objeto de la presente invención es el uso de una composición que puede curarse de acuerdo con la invención o de una composición que puede curarse preparada de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención como adhesivo, sellante o materia de revestimiento, en particular como adhesivo para la adhesión de plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materias derivadas de la madera, papel, materias derivadas de papel, caucho y materiales textiles.

Básicamente pueden realizarse en la presente invención todas las características expuestas en el contexto del presente texto, en particular las formas de realización, los intervalos de proporción, partes constituyentes identificados como preferentes y/o especiales, y otras características de la composición de acuerdo con la invención, del procedimiento de acuerdo con la invención y del uso de acuerdo con la invención en todas las combinaciones posibles y no excluyentes de manera recíproca, considerándose igualmente como preferentes y/o especiales las combinaciones de características identificadas como preferentes y/o especiales.

Ejemplos:

1. Preparación de un poliéter con silano terminal del componente a)

Se secan 328 g (28 mmol) de polipropilenglicol 12000 (OHZ=9,6) en un reactor de 500 ml a 80 °C a vacío. Bajo atmósfera de nitrógeno se añaden a 80 °C 0,07 g de octanoato de bismuto(III) (BorchKat 24) y a continuación se mezclan con 14 g (67 mmol) de isocianatopropiltrimetoxisilano (% de NCO=19,9). Tras agitación durante una hora a 80 °C se enfría el polímero producido y se mezcla con 7,1 g de viniltrimetoxisilano y 5,3 g de una mezcla del 70 % en peso de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y del 30 % en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (Tinuvin 765). El producto se almacena de manera hermética a la humedad bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio, antes de que se procese posteriormente para obtener una composición que puede curarse.

2. Composiciones y propiedades

Tab. 1: Composiciones y propiedades de formulaciones con ácido silícico

N.º de ejemplo	1 (comp.)	2	3
Composición (partes en peso)			
polímero de 1.	83,0	83,0	83,0
ácido silícico (Aerosil OX 50)	10,0	10,0	10,0

N.º de ejemplo		1 (comp.)	2	3
Composición (partes en peso)				
aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 96)		5,0	5,0	5,0
viniltrimetoxisilano (Geniosil XL 10)		2,0	2,0	2,0
dilaurato de dibutilestaño		0,10	0,20	0,20
ácido láctico			0,05	
ácido salicílico				0,1
Propiedades				
<i>skin over time</i> (min)		9	18	13
resistencias a la tracción y al cizallamiento en BSP/BSP tras almacenamiento en condiciones climáticas normalizadas durante				
0,5 h	N/mm ²	0,13	1,16	0,4
1,0 h	N/mm ²	0,7	1,53	0,9
2,0 h	N/mm ²	1,98	2,44	2,2
7 d	N/mm ²	4,63	4,71	4,6
BSP = madera contrachapada de haya				

Los ejemplos muestran que el curado (*skin over Time*) de las composiciones de acuerdo con la invención está retardado significativamente a pesar de un contenido doble de catalizador de curado (dilaurato de dibutilestaño) en comparación con la composición del ejemplo 1.

5

Tab. 2: Composiciones y propiedades de formulaciones que contienen creta

N.º de ejemplo	4 (comp.)	5	6	7
Composición (partes en peso)				
polímero de 1.	28,0	28,0	28,0	28,0
ftalato de diisoundecilo	12,5	12,5	12,5	12,5
carbonato de calcio (Omyabond 302)	57,0	57,0	57,0	57,0
aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 96)	1,0	1,0	1,0	1,0
viniltrimetoxisilano (Geniosil XL 10)	1,4	1,4	1,4	1,4
dilaurato de dibutilestaño	0,2	0,20	0,20	0,20
8-hidroxiquinolina		0,015	0,044	0,131
Propiedades				
<i>skin over time</i> (min)	5	6	10	50
resistencias a la tracción y al cizallamiento en BSP/BSP en N/mm ² tras almacenamiento en condiciones climáticas normalizadas durante				
10 min	0,59	0,6	0,16	0,2
30 min	1,74	1,54	0,67	0,4
1 h	2,42	2,3	1,5	0,7
2 h	2,66	2,6	2,2	1
3 h	2,97	2,89	2,5	1,3
4 h	3,4	3,5	2,8	1,9
6 h	3,6	3,6	3,2	2,5
8 h	3,7	3,6	3,5	2,9

Los ejemplos muestran que los compuestos adhesivos preparados con composiciones de acuerdo con la invención presentan un tiempo de procesamiento significativamente prolongado (*skin over time*), después curan sin embargo de manera acelerada y en el intervalo de un tiempo corto consiguen muy buenos valores de resistencia, que se encuentran en el nivel de una composición que cura de manera no retardada.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición que puede curarse, que comprende como componentes

5 a) al menos un poliéter y/o al menos un poli(éster de ácido acrílico) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



10 en la que

A es un grupo de unión divalente,

R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y

15 X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, y n es 0 o 1; así como

b) al menos un compuesto de organoestaño,

20 c) al menos un compuesto que está libre de átomos de estaño y silicio y que presenta al menos dos funciones, que se seleccionan en cada caso de: grupos carboxi, carbonilo, hidroxí así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, comprendiendo el componente c) al menos un compuesto N-heteroaromático o un ácido α -hidroxí-carboxílico, y en el caso del compuesto N-heteroaromático se trata de 8-hidroxiquinolinas, 2-hidroxiquinolinas, 7-hidroxí-3-H-indoles, 8-hidroxiquinoxalinas, 8-hidroxiquinazolininas, 8-hidroxícinolininas, 4-hidroxifenantridinas, 4-hidroxíacridinas y 1-hidroxifenazinas, que

25 pueden presentar en cada caso otros sustituyentes.

2. Composición que puede curarse de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la relación de cantidad de sustancia (mol/mol) de la cantidad total de compuesto(s) del componente c) con respecto a la cantidad total del (de los) compuesto(s) del componente b) asciende a de 1:10 a 10:1.

30

3. Composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente a) contiene al menos un poliéter, que presenta un peso molecular M_n de 4.000 a 100.000 g/mol.

35

4. Composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente a) contiene al menos un poliéter, que presenta una insaturación terminal inferior a 0,07 meq/g, determinada mediante el procedimiento ASTM D4671.

40

5. Composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición comprende un silano de fórmula general (II)



45 como agente adherente, en la que

R' y R'' independientemente entre sí son hidrógeno o restos alquilo C₁-C₈,

50 R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C, y X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈.

6. Composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que ésta contiene

55 100 partes en componente a),
peso
0,5 - 25 agente adherente,
partes en
peso
0,01 -10 componente b),
partes en
peso
0,001 - 100 componente c), así como eventualmente
partes en
peso

- 0 – 125 partes en peso plastificante,
 0 – 125 partes en peso carga,
 0 – 25 partes en peso agente secante o bien captador de agua,
 0-10 partes en peso otros aditivos como pigmentos, estabilizadores, absorbedores UV, agentes protectores frente al envejecimiento, antioxidantes, coadyuvantes reológicos, diluyentes o bien diluyentes reactivos y/o disolventes, así como fungicidas y agentes ignífugos.

7. Procedimiento para la preparación de una composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se mezclan entre sí al menos

- 5 a) un poliéter y/o al menos un poli(éster de ácido acrílico) con al menos un grupo terminal de fórmula general (I)



en la que

- 10 A es un grupo de unión divalente,
 R es un resto de hidrocarburo divalente que contiene eventualmente un heteroátomo con 1 - 12 átomos de C,
 y
 X, Y, Z independientemente entre sí son restos alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, siendo al menos
 15 uno de los restos un grupo alcoxi C₁-C₈ o aciloxi C₁-C₈, y
 n es 0 o 1;

b) un compuesto de organoestaño;

- 20 c) un compuesto que está libre de átomos de estaño y silicio y que presenta al menos dos funciones, que se seleccionan en cada caso de: grupos carboxi, carbonilo, hidroxilo así como átomos de nitrógeno, que son parte constituyente de un sistema de anillo con carácter aromático, comprendiendo el componente c) al menos un compuesto N-heteroaromático o un ácido α -hidroxil-carboxílico, y en el caso del compuesto N-heteroaromático se trata de 8-hidroxiquinolinas, 2-hidroxiquinolinas, 7-hidroxi-3-H-indoles, 8-hidroxiquinoxalinas, 8-hidroxiquinazolininas, 8-hidroxicinnolininas, 4-hidroxi-3-fenilindolinas, 4-hidroxiacridinas y 1-hidroxifenazinas, que
 25 pueden presentar en cada caso otros sustituyentes.

8. Uso de una composición que puede curarse de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o de una composición que puede curarse preparada de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 como adhesivo, sellante o materia de revestimiento.