

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 012**

51 Int. Cl.:

C08G 65/22 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2016** **E 16154170 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 3202816**

54 Título: **Adhesivo sellante que contiene alcoxisililo con resistencia al desgarre progresivo mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LOBERT, MATTHIAS;
LEWIN, ANKE;
KNOTT, WILFRIED;
SCHUBERT, FRANK y
FERENZ, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 703 012 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

Adhesivo sellante que contiene alcoxisililo con resistencia al desgarre progresivo mejorada

- 5 El objeto de la presente invención son polímeros modificados con alcoxisililo especiales, un procedimiento para su preparación, composiciones que contienen estos polímeros modificados con alcoxisililo y su uso, en particular como adhesivos y sellantes que contienen grupos alcoxisililo.
- 10 En una pluralidad de operaciones y procesos de fabricación, el uso de adhesivos y adhesivos sellantes, que además cumplen una función de sellado, desempeña un papel cada vez más importante. Estos procedimientos ofrecen, en comparación con otros procedimientos de ensamblado, tales como soldadura o aplicación de remaches, ventajas con respecto al peso y a su coste, pero también ventajas en la transferencia de tensión entre las piezas ensambladas.
- 15 En comparación con el ensamblado de diferentes materiales, la adhesión tiene además la ventaja de que, en particular cuando se usan adhesivos elásticos, pueden compensarse los diferentes comportamientos de deformación y las diferencias en los coeficientes de expansión térmica de los materiales, y, por lo tanto, se posibilita el ensamblado de combinaciones de materiales de este tipo.
- 20 En la literatura se encuentran diferentes ejemplos de adhesivos elásticos. En particular, los adhesivos a base de los denominados polímeros modificados con silano se han utilizado ampliamente en los últimos años debido a su aplicabilidad universal. Muchos ejemplos de la literatura abordan la formulación de adhesivos, adhesivos sellantes y sistemas de sellantes para una pluralidad de aplicaciones. En el presente documento se pueden mencionar, solo a modo de ejemplo, los documentos WO 2006/136211 A1, EP 1036807 B1 y WO 2010/004038 A1, en los que están representados los conceptos básicos de componentes de formulación y técnicas de formulación habituales según el estado de la técnica. Habitualmente, el polímero base utilizado es un poliéter que se ha provisto en diferentes procedimientos de grupos alcoxisilano terminales reticulables por humedad. A este grupo de productos pertenece tanto el poliéter sililado comercializado por la empresa Kaneka con la denominación MS Polymer®, como también los denominados poliuretanos sililados (productos SPUR, por ejemplo, Desmoseal® S, Bayer Materials Science).
- 25 El uso de esqueletos de poliéter en estos productos es ventajoso debido sobre todo a su reducida temperatura de transición vítrea y, por lo tanto, las características de deformación elástica garantizadas, incluso a temperaturas reducidas. No obstante, en particular los poliéteres sililados, tal como se describe en los documentos JP 09012863, JP 09012861 y JP 07062222, debido a su interacción intermolecular débil en condiciones de uso y la transferencia intermolecular reducida asociada a la misma de fuerzas, no poseen el perfil óptimo para su uso en adhesivos o sellantes.
- 30 Los poliuretanos sililados, tal como se describen en el documento DE 69831518 (WO 98/47939 A1), se encuentran claramente en ventaja, a este respecto, dado que las funciones uretano y, dependiendo del producto, funciones urea también presentes, posibilitan una transferencia de fuerza intermolecular considerable y, por lo tanto, una alta resistencia de las uniones adhesivas. No obstante, los poliuretanos sililados también presentan los problemas asociados con el poliuretano, tales como una resistencia a la temperatura y al amarilleo deficiente, así como estabilidad UV insuficiente para algunas aplicaciones.
- 35 Los productos de alcoxilación pueden, según el estado de la técnica, producirse mediante la reacción de un iniciador que porta grupo(s) OH con óxido de propileno y uno o varios compuestos de alcoxisililo que contienen grupos epóxido y, según la forma de realización, uno o varios comonomeros, mediante catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) según los documentos EP 2093244 (US 2010/0041910), EP 2636696 A1 (US 9035011 B2), EP 2840104 A (US 20150057369 A1), WO 2014170072 A2 y WO 2015082264 A1 y los procedimientos de postratamiento descritos en los documentos EP 2415796 (US 2012/028022), EP 2415797 (US 2012/029090) y EP 2840104 A (US 20150057369 A1).
- 40 Sin embargo, los adhesivos y sellantes modificados con alcoxisililo utilizados para aplicaciones cada vez más diversas deben cumplir siempre unas expectativas más exigentes con respecto a sus propiedades de aplicación técnica.
- 45 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar polímeros modificados con alcoxisililo que presenten viscosidades que se puedan procesar bien y, además, muestren propiedades de aplicación técnica significativamente mejores con respecto al estado actual de la técnica.
- 50 Además, el objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento sencillo para la preparación de dichos polímeros modificados con alcoxisililo, y proporcionar composiciones endurecibles basadas en polímeros modificados con alcoxisililo de este tipo.
- 55 Estos objetivos se han logrado proporcionando polímeros modificados con alcoxisililo con un esqueleto de poliéter, que portan grupos alcoxisililo tanto en la región central como en las regiones periféricas del polímero modificado con
- 60
- 65

alcoxisililo.

Se denomina región central del polímero modificado con alcoxisililo, en particular, a la región del esqueleto de poliéter que se ha construido mediante la adición de óxido(s) de alquileo y epóxido(s) que portan grupos alcoxisililo a un iniciador dihidroxi-funcional (A) y se une mediante reacción con un diisocianato a la región o las regiones periférica(s) del esqueleto de poliéter, que se ha(n) construido mediante la adición de óxido(s) de alquileo y epóxido(s) que portan grupos alcoxisililo a un iniciador monohidroxi-funcional (B).

Un objeto de la invención son polímeros modificados con alcoxisililo de la constitución mostrada en la fórmula (I) según la reivindicación 1.

Los polímeros modificados con alcoxisililo de este tipo pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

(1) Hacer reaccionar al menos un iniciador dihidroxi-funcional seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileo y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo,

(2) Hacer reaccionar al menos un iniciador monohidroxi-funcional seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileo y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y

(3) Hacer reaccionar los productos de las etapas del procedimiento (1) y (2) con al menos un diisocianato y, dado el caso, reactantes adicionales.

En la etapa del procedimiento (1), se construye la región central del esqueleto de poliéter (en la fórmula (I) - fragmento D) del polímero modificado con alcoxisililo final según la invención y en la etapa del procedimiento (2) la región o las regiones periférica(s) (en la fórmula (I) - fragmentos M). Finalmente, estos fragmentos de poliéter M-H y D-H se unen entre sí en la etapa del procedimiento (3) mediante reacción con diisocianatos.

Sorprendentemente, se ha descubierto que los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención, en los que tanto los fragmentos D como M mostrados en la fórmula (I) son alcoxisililo-funcionales, tienen propiedades de aplicación técnica significativamente ventajosas con respecto a los polímeros modificados con alcoxisililo que solo portan una funcionalidad alcoxisililo en uno de los fragmentos M o D.

En particular era sorprendente la muy buena extensibilidad de los productos según la invención que contienen modificaciones de alcoxisililo también en el fragmento central D, dado que el estado de la técnica enseña que, en particular, los polímeros modificados con alcoxisililo de forma terminal con cadenas de poliéter centrales no funcionales largas proporcionan flexibilidades elevadas.

La introducción de funcionalidades alcoxisililo adicionalmente a los fragmentos periféricos también en el fragmento central debería conducir a una mejor formación de red en el contexto de la reticulación por humedad, lo que también se muestra en el caso de los productos según la invención por medio de una capacidad de recuperación mejorada. El hecho de que esta estructura de red mejorada conduce a una tensión de rotura más elevada es plausible para el experto, pero el hecho de que esto no se realizara a expensas de una reducción significativa del alargamiento de rotura, no era de esperar.

Por lo tanto, un objeto de la presente divulgación son polímeros modificados con alcoxisililo, en particular según la fórmula (I), que portan grupos alcoxisililo tanto en la región central como en la región periférica del esqueleto polimérico.

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polímeros de este tipo que comprende las etapas siguientes:

(1) Hacer reaccionar al menos un iniciador dihidroxi-funcional (A) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileo y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo,

(2) Hacer reaccionar al menos un iniciador monohidroxi-funcional (B) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileo y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y

(3) Hacer reaccionar los productos de las etapas del procedimiento (1) y (2) con al menos un diisocianato y, dado el caso, reactantes adicionales.

Otro objeto de la presente invención son composiciones que contienen estos polímeros modificados con alcoxisililo según la invención.

Los objetos de la presente invención posibilitan proporcionar polímeros con resistencia mejorada al desgarre progresivo, en particular adhesivos y/o sellantes con resistencia mejorada al desgarre progresivo. La determinación

de la resistencia al desgarre progresivo en el contexto de la presente invención se explica en la sección de ejemplos.

Los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención, el procedimiento para su preparación y las composiciones que comprenden los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención esté restringida a estas formas de realización ejemplares. A continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, que deben incluir no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse al eliminar valores (intervalos) individuales o compuestos. Si los datos siguientes se indican como porcentajes, se trata, a menos que se indique lo contrario, de datos en % en peso. Si se indican valores promedio a continuación, se trata del promedio en número, a menos que se indique lo contrario. Si a continuación se indican propiedades del material tales como, por ejemplo, viscosidades o similares, se trata, a menos que se indique lo contrario, de propiedades del material medidas a 25 °C. La viscosidad se determina a una temperatura de 25 °C con una velocidad de cizallamiento de 10 l/s con un reómetro MCR 301 de la empresa Anton Paar.

El carácter hidrófilo o hidrófobo de los polímeros modificados con alcoxisililo finales se puede ajustar mediante la naturaleza y la estructura del iniciador (A) y/o (B) que porta(n) grupo(s) OH y/o mediante uno o varios comonomeros que se introducen durante la síntesis.

Según el documento EP 2 093 244 pudieron prepararse por primera vez productos de alcoxilación que portan grupos alcoxisililo que, a diferencia de los grupos alcoxisililo de la técnica anterior conocidos hasta la fecha, presentan grupos alcoxisililo distribuidos en forma en bloque o estadísticamente a lo largo de la cadena de poliéter y no están localizados solo en los extremos de la cadena. Además, estos compuestos se caracterizan por un grupo OH terminal debido a la reacción.

A partir de la presencia de los grupos OH terminales, el experto, a diferencia de la técnica anterior, es capaz de proporcionar a los polímeros modificados con alcoxisililo terminales otro grado de libertad, es decir, funcionalizar adicionalmente los fragmentos de poliéter modificados con alcoxisililo formados de forma intermedia utilizando una reacción química y, de esta forma, influir positivamente en las propiedades de aplicación técnica del polímero modificado con alcoxisililo final de manera sostenible.

En el contexto de la presente invención, la expresión productos de alcoxilación o poliéteres comprende poliéteres, polieteroles, polieteralcoholes, polieteresteroles, pero también polietercarbonatoles, que se usan dado el caso como sinónimos entre sí. A este respecto, no es necesario que el término "poli" deba ir asociado con una pluralidad de funcionalidades éter o alcohol en la molécula o polímero. Más bien, esto solo indica que están presentes al menos unidades de repetición de elementos monoméricos individuales o si no composiciones que presenta una masa molar más elevada y también una determinada polidispersidad.

El fragmento de palabra "poli", en el contexto de la presente invención, comprende no solo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades de repetición de uno o varios monómeros en la molécula, sino en particular también aquellas composiciones de compuestos que presentan una distribución de peso molecular y, a este respecto, poseen un peso molecular promedio de al menos 200 g/mol. En esta definición se tiene en cuenta el hecho de que es habitual en el sector de la tecnología considerado denominar dichos compuestos como polímeros, incluso cuando no parecen satisfacer una definición de polímero análoga a las directivas de la OCDE o REACH.

Los distintos fragmentos de las fórmulas (Ia) y (II) siguientes pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas pueden estar construidas en forma de bloques con cualquier número de bloques y cualquier secuencia, o pueden estar sujetas a una distribución aleatoria, también pueden estar construidas de forma alterna o también pueden formar un gradiente a lo largo de la cadena, en particular también pueden formar todas las formas mixtas, en las que dado el caso pueden encontrarse grupos de diferentes distribuciones unos a continuación de otros. Las fórmulas (I), (Ia) y (II) describen polímeros que presentan una distribución del peso molecular. Por lo tanto, los índices representan el promedio en número de todas las unidades monoméricas.

Los números de índice a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, t, u, v, w e y utilizados en las fórmulas y los intervalos de valores de los índices dados se pueden entender como valores promedio de la posible distribución estadística de las estructuras presentes reales y/o sus mezclas. Esto también se aplica a fórmulas estructurales reproducidas con exactitud, como por ejemplo a las fórmulas (Ia) y (II).

Los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención corresponden a la fórmula (I)



y se caracterizan por que los fragmentos M y D no están enlazados entre sí, sino que están unidos uno con otro a través de los grupos UR y/o AP, y los grupos UR y AP no están enlazados entre sí, sino que están unidos uno con otro a través de los fragmentos M y D. Para los índices se aplica que:

$i = 1$ a 2 , preferentemente más de 1 a 2 , de forma particularmente preferida 2 ,

$j = 1$ a 10 ; preferentemente 1 a 8 , de forma más preferida 2 a 6 ; de forma especialmente preferida superior o igual a 1 ,

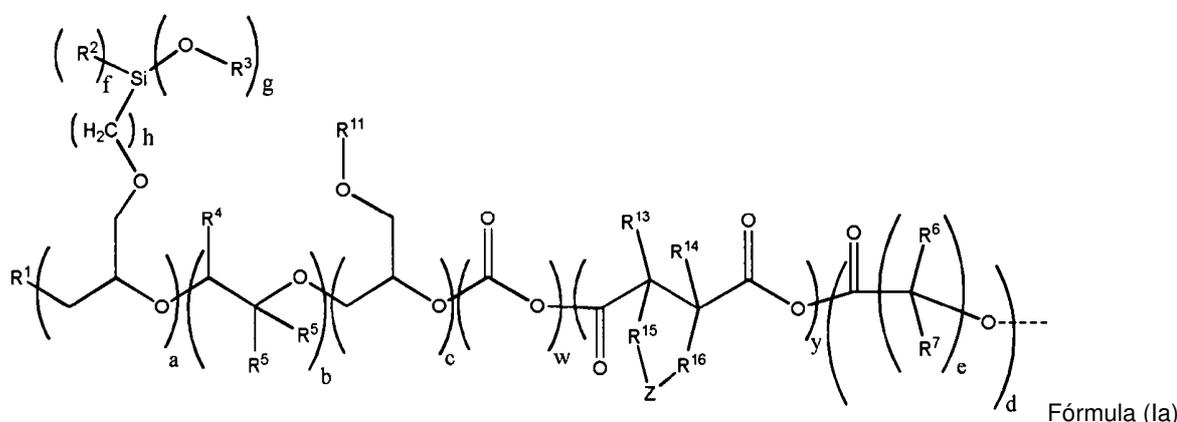
$u = 0$ a 11 , preferentemente 1 a 8 , de forma más preferida 2 a 6 , en particular 2 a 4 ,

$v = 0$ a 6 , preferentemente más de 0 a 4 , en particular $0,1$ a 2 ,

con la condición de que $u + v$ sea ≥ 1 , preferentemente ≥ 2 ,

en la que

M , independientemente uno de otro, es un resto poliéter modificado con alcoxisililo, preferentemente con 8 a 400 átomos de carbono, siendo M de forma especialmente preferida un resto de la fórmula (Ia),



con

$a = 0,1$ a 100 , preferentemente $0,5$ a 50 , de forma más preferida 1 a 10 , de forma particularmente preferida más de 1 a 5 ,

$b = 2$ a 1000 , preferentemente 2 a 500 , de forma más preferida más de 2 a 400 , de forma especialmente preferida 10 a 100 ,

$c = 0$ a 200 , preferentemente 0 a 100 , de forma más preferida más de 0 a 80 , de forma especialmente preferida ≥ 0 a 50 , por ejemplo 1 a 50 ,

$d = 0$ a 200 , preferentemente 0 a 100 , de forma más preferida más de 0 a 80 , de forma especialmente preferida ≥ 0 a 50 , por ejemplo 1 a 50 ,

$w = 0$ a 200 , preferentemente 0 a 100 , de forma más preferida más de 0 a 80 , de forma especialmente preferida ≥ 0 a 50 , por ejemplo 1 a 50 ,

$y = 0$ a 500 , preferentemente 0 a 300 , de forma particularmente preferida 0 a 200 y de forma especialmente preferida ≥ 0 a 100 , por ejemplo 1 a 100 ,

$e = 1$ a 10 ,

$f = 0$ a 2 ,

$g = 1$ a 3 ,

con la condición de que $g + f = 3$,

$h = 0$ a 10 , preferentemente 1 a 6 , de forma especialmente preferida $1, 2$ o 3 ,

con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d, w e y se pueden permutar libremente a lo largo de la cadena de la molécula, en la que los grupos con los índices w e y , en cada caso, no deben estar dispuestos a continuación de sí mismos ni del otro grupo respectivo y

con la condición de que las distintas unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d, w e y, como también de la cadena de polioxialquileno dado el caso presente del sustituyente R¹, pueden estar construidas en bloques entre sí, en la que pueden estar presentes bloques individuales también de forma múltiple y pueden estar distribuidos estadísticamente entre sí, o si no experimentan una distribución estadística y, además, pueden permutarse libremente entre sí, en el sentido en que están dispuestos en cualquier orden, con la limitación de que los grupos con los índices w e y no deben estar dispuestos a continuación de sí mismos ni del otro grupo respectivo,

y en la que

R¹ = independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N,

preferentemente el resto hidrocarburo contiene de 1 a 400 átomos de carbono, preferentemente de 2, 3 o 4 a 200 átomos de carbono,

R² = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, especialmente metilo, etilo, propilo o isopropilo,

R³ = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, especialmente metilo, etilo, propilo o isopropilo,

R⁴ = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo o alcarilo,

preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, de forma particularmente preferida hidrógeno, metilo o etilo,

R⁵ = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, de forma especialmente preferida hidrógeno,

o R⁴ y uno de los restos R⁵ pueden formar conjuntamente un anillo, que incluye los átomos a los que R⁴ y R⁵ están unidos, conteniendo este anillo preferentemente de 5 a 8 átomos de carbono,

R⁶ y R⁷ = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo y/o un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metilo,

R¹¹ = independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, con 2 a 30 átomos de C, especialmente a 24 átomos de C, que dado el caso está sustituido, siendo preferentemente un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, de forma más preferida con 6 a 12 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y que puede portar otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, grupos carboxilo dado el caso esterificados con alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxilo dado el caso esterificados con ácidos tales como ácido acético, ácido butírico, ácido neodecanoico o ácido (met)acrílico o los polímeros del 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, preferentemente seleccionados de entre un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctanilo, 2-metilundecilo, 2-propilnonilo, 2-etildecilo, 2-pentilheptilo, 2-hexildecilo, 2-butiltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, 3,5,5-trimetilhexilo, isononanilo, isotridecilo, isomiristilo, isostearilo, 2-octildodecilo, trifenilmetilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto del ácido neodecanoico), alquilo C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo o bencilo, de forma particularmente preferida un grupo 2-etilhexilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto del ácido neodecanoico), alquilo C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo, de forma muy particularmente preferida un grupo terc-butilfenilo o 2-etilhexilo,

R¹³, R¹⁴ = independientemente uno de otro, hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alqueno, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, o dado el caso R¹³ y/o R¹⁴ pueden también no estar presentes, y cuando R¹³ y R¹⁴ no están presentes, en lugar de los restos R¹³ y R¹⁴ está presente un doble enlace C=C,

el fragmento puente Z puede estar presente o no estar presente,

si el fragmento puente Z no está presente, entonces,

R¹⁵ y R¹⁶ = independientemente uno de otro, hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alqueno, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, y, en el caso de que uno de los restos R¹³ o R¹⁴ no esté presente, el resto geminal respectivo (es decir, R¹⁵ si R¹³ no está presente y R¹⁶ si R¹⁴ no está presente) es un resto alquilideno, preferentemente metilideno (=CH₂),

si el fragmento puente Z está presente, entonces,

R¹⁵ y R¹⁶ = restos hidrocarburo, que están unidos cicloalifáticamente o aromáticamente a través del fragmento Z, que hace de puente, en la que Z representa un resto alquileno o alquenileno divalente que puede estar adicionalmente sustituido, el fragmento con el índice y se puede obtener, por ejemplo, mediante la incorporación de anhídridos cíclicos; los anhídridos cíclicos preferidos son anhídrido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido trimelítico, así como anhídridos de ácidos polifuncionales, tales como dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico u homopolímeros o copolímeros polimerizados por vía radicalaria de anhídrido de ácido maleico con etileno, isobutilenos, acrilonitrilo, acetato de vinilo o estireno; anhídridos particularmente preferidos son anhídrido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico,

y en la que, para el fragmento D se aplica que:

D es un resto poliéter -(D^A)_t-D^X con t igual a 2,

en el que

D^X es un resto hidrocarburo orgánico funcional t-valente, 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 covalentemente al resto D^X,

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

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

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

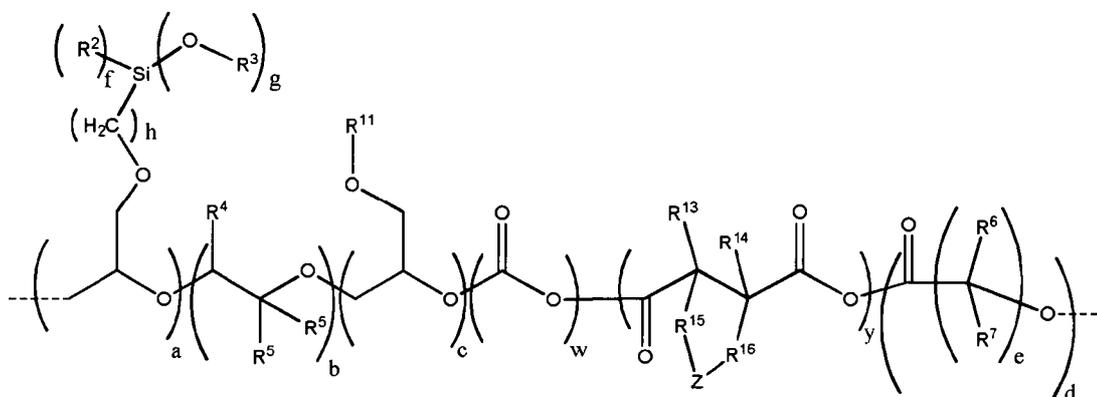
siendo los sustituyentes que contienen átomos de silicio preferentemente grupos alcoxisililo,

el resto hidrocarburo interrumpido por átomos de oxígeno es preferentemente un resto polioxialquileno, un resto poliéter y/o un resto poliéteralcoxi, o

D^X puede ser un grupo fenólico condensado una o varias veces,

o de forma particularmente preferida D^X puede ser un resto t-valente de un alcohol hidroxilado t veces, polieterol, poliesterol, siloxano, polieterol perfluorado o (poli)uretano, preferentemente poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polieterésteres o poliéteres perfluorados OH-funcionales y polímeros mixtos de los mismos, de forma especialmente preferida poliéteres o poliésteres OH-funcionales,

y en la que D^A es un fragmento de la fórmula (II)



Fórmula (II)

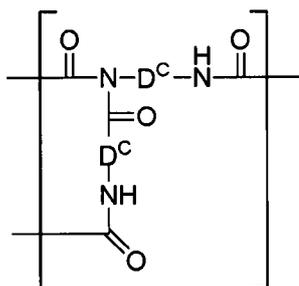
definiéndose a a h, w e y, R² a R¹⁶, independientemente uno de otro, como en la fórmula (Ia),

con la condición de que la suma de todos los índices b de las fórmulas (Ia) y (II) sea al menos 5, preferentemente al menos 10, de forma especialmente preferida al menos 15, y la suma de todos los índices a de las fórmulas (Ia) y (II) debe ser superior a 2,

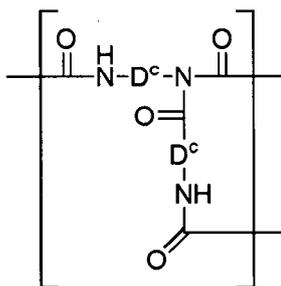
UR son, independientemente uno de otro, restos divalentes iguales o diferentes de la forma $-U-D^C-U-$, en la que U es un grupo $-C(O)-NH-$ unido a través del nitrógeno a D^C , y

5 D^C , independientemente uno de otro, es un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado de entre restos alquilo, alqueno, arilo o alcarilo, que puede estar dado el caso interrumpido por heteroátomos tales como O, N y/o S, es un grupo arilo o alcarilo, siendo preferentemente D^C un resto hidrocarburo divalente con 6-30 átomos de carbono, siendo D^C de forma especialmente preferida un resto isoforona, en particular tal como se indica en la fórmula (VIII),

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



Fórmula (IIIa)



Fórmula (IIIb)

El fragmento UR puede denominarse unidad de uretano. El fragmento AP puede denominarse unidad de alofanato.

El resto R^{11} puede portar otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, ácido (met)acrílico o polímeros de ácido (met)acrílico. Por lo tanto, es posible que los grupos hidroxilo dado el caso presentes estén esterificados con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Los dobles enlaces del ácido (met)acrílico son polimerizables, por ejemplo por vía radicalaria, por ejemplo inducida por UV.

La polimerización de los grupos (met)acrílicos puede tener lugar después de la preparación del poliéter. También se puede llevar a cabo con los productos de alcoxilación según la invención, con los productos del procedimiento según la invención, así como según el uso según la invención.

Son particularmente preferidos los polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I) en los que los productos de alcoxilación correspondientes a los fragmentos D se basan en los iniciadores dihidroxi-funcionales (A) con $(H-D^A)_t D^X$ y $t = 2$ y los productos de alcoxilación correspondientes a los fragmentos M se basan en iniciadores monohidroxi-funcionales (B) con $(H-D^A)_t D^X$ y $t = 1$. Son particularmente preferidos los fragmentos D y M construidos a partir de óxido de propileno (PO) y 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (GLYEO) y opcionalmente también óxido de etileno (EO) y/o glicidiléter(es) como unidades monoméricas. De forma especialmente preferida, los fragmentos D y M están construidos exclusivamente a partir de GLYEO y PO como unidades monoméricas.

El fragmento D^X del iniciador (B) con $(H-D^A)_t D^X$ y $t = 1$ es preferentemente, independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo monovalente OH-funcional, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 500 átomos de carbono, preferentemente seleccionado de entre restos alquilo, alqueno, arilo o alcarilo, que están dado el caso interrumpidos por heteroátomos tales como O, N y/o S y que además pueden ser sustituidos, por ejemplo, con grupos éster de ácido, amida, alquil-trialcoxisilano o alquil-alquildialcoxisilano, presentando el resto hidrocarburo preferentemente de 1 a 30, preferentemente de 2 a 18 y particularmente preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono. De forma particularmente preferida es metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, terc-butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), octanol, 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, alcohol alílico, decanol, dodecanol, alcohol graso C_{12}/C_{14} , fenol, todos los isómeros de constitución del cresol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, en particular butanol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Exxon), alcohol alílico, 2-etilhexanol o 2-propilheptanol.

En una forma de realización particular de la invención, el resto hidrocarburo OH-funcional contiene de 7 a 100 átomos de carbono, estando la cadena de carbonos del resto hidrocarburo preferentemente interrumpida por átomos de oxígeno, siendo preferentemente el resto hidrocarburo interrumpido por átomos de oxígeno un resto polioxialquileo, un resto poliéter y/o un resto polieteralcoxi, o también un resto poliéster, policarbonato, polieteréster o mezclas de los restos mencionados anteriormente.

Los compuestos monohidroxi-funcionales que pueden utilizarse como iniciadores (B) son preferentemente compuestos con masas molares de 32 a 2000 g/mol, de forma particularmente preferida de 50 a 1000 g/mol, en particular de 60 a 200 g/mol. Estos compuestos pueden utilizarse en mezclas discrecionales de los mismos o como sustancia pura. También pueden utilizarse lateralmente con sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo o compuestos hidroxilo sustituidos directamente con grupos alcoxisililo, en particular los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244 como iniciadores (B).

El fragmento D^x del iniciador (A) con (H-D^A)_tD^x y t = 2 es preferentemente un compuesto seleccionado de entre compuestos de bajo peso molecular tales como etilenglicol, propilenglicol, di-/trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di-/tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano o monoéteres de glicerina, tales como, por ejemplo, monoaliléter, y compuestos de alto peso molecular tales como óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, poliésteres, policarbonatos, policarbonatopolioles, poliesterpolioles, polieterésteres, polieteroles, polietercarbonatos, poliamidas y poliuretanos, que pueden presentar, dado el caso, uno o varios grupos alcoxisililo.

Se pueden utilizar preferentemente iniciadores (A) y/o (B) que poseen un punto de fusión inferior a 150 °C, de forma particularmente preferida inferior a 100 °C y una masa molar de entre 200-8000 g/mol, de forma especialmente preferida de 400-4000 g/mol.

Algunos iniciadores (A) y/o (B) preferidos son poliéteres terminados en hidroxilo que se han producido mediante una reacción de óxido de propileno, dado el caso en combinación con óxido de etileno. Todos los iniciadores mencionados también se pueden utilizar en forma de mezclas discrecionales.

Algunos iniciadores particularmente preferidos (A) son poliéteres que contienen grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, Desmophen® 2061 BD o Acclaim 4200 (Bayer Material Science) y poliésteres que contienen grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, Desmophen® 1700 (Bayer Material Science), poliesterpolioles tales como, por ejemplo, Stepanpol® PS-2002 (Stepan Company), Priplast 1838 (Croda) y policarbonatos que contienen grupos hidroxilo tales como, por ejemplo, Oxymer® M112 (Perstorp), Desmophen® C1200 (Bayer), Desmophen® C2200 (Bayer Material Science). Algunos iniciadores (A) especialmente preferidos son polipropilenglicoles (Desmophen® 2061 BD o Acclaim 4200 (Bayer Material Science)) y politetrahidrofuranos (disponibles en diversos pesos moleculares como Terathane® (Invista) y PolyTHF® (BASF), por ejemplo PolyTHF 2000)).

Además, son particularmente preferidos polímeros modificados con alcoxisililo según la invención que, con respecto a la molécula individual, presentan más de un grupo alcoxisililo por grupo UR en promedio numérico. También son preferidos polímeros modificados con alcoxisililo en los que el índice i es 2, el índice j es 1 a 3 y el índice u es 2 a 4.

En una forma de realización preferida, los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención se caracterizan por que en la fórmula (I) la relación de los índices a de los fragmentos M con respecto a los fragmentos D obedece la siguiente desigualdad: $a(M) > 2 * a(D)$.

En una forma de realización muy particularmente preferida, se trata de polímeros modificados con alcoxisililo de fórmula (I) según la invención con

$i = 1$ a 2, preferentemente más de 1 a 2, de forma particularmente preferida 2

$j = 1$ a 6, preferentemente 1, 2, 3 o 4

$u = j + 1$

$v = 0$,

en la que M corresponde a la fórmula (Ia) con

$a = 0,1$ a 50, preferentemente 0,5 a 20, de forma más preferida 1 a 4,

$b = 10$ a 500, de forma más preferida 12 a 100,

$c = 0$ a 20, preferentemente 0 a 4

$d = 0$ a 20, preferentemente 0

$w = 0$ a 20, preferentemente 0

$y = 0$ a 20, preferentemente 0,

$e = 1$ a 10,

ES 2 703 012 T3

f = 0 a 2,

g = 1 a 3,

5

con la condición de que $g + f = 3$,

h = 1, 2 o 3 y

10 R¹ = independientemente uno de otro, es un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener O, S y/o N como heteroátomos, conteniendo preferentemente el resto hidrocarburo 1 a 400 átomos de carbono, preferentemente 2, 3 o 4 a 200 átomos de carbono, de forma particularmente preferida un resto alquilo con 2 a 12, preferentemente con 3 a 6,

15 y en la que D corresponde a la fórmula (II) con

a = 0 a 10, preferentemente más de 0,1 a 5, de forma más preferida 0,2 a 2, especialmente 0,25 a 1,

20 b = 10 a 700, de forma más preferida 12 a 350,

20

c = 0 a 20, preferentemente 0 a 10

d = 0 a 20, preferentemente 0

25 w = 0 a 20, preferentemente 0

y = 0 a 20, preferentemente 0,

30 e = 1 a 10,

f = 0 a 2,

g = 1 a 3,

35 con la condición de que $g + f = 3$,

h = 1, 2 o 3

40 y en la que a la fórmula (Ia) y la fórmula (II) se aplica que (a este respecto, los restos no mencionados explícitamente son tal como se han definido anteriormente)

R² = independientemente uno de otro, un grupo metilo o etilo, propilo o isopropilo, preferentemente un grupo metilo o etilo,

45 R³ = independientemente uno de otro, un grupo metilo o etilo, propilo o isopropilo, preferentemente un grupo metilo o etilo,

R⁴ = independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo o bencilo, de forma particularmente preferida hidrógeno o un grupo metilo o etilo,

50

R⁵ = independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o etilo, de forma particularmente preferida hidrógeno,

55 R¹¹ = independientemente uno de otro, una cadena de alquilo dado el caso sustituida con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 5 a 16 átomos de carbono, de forma particularmente preferida con 6 a 12 átomos de carbono, preferentemente seleccionados de entre un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctano, 2-metilundecilo, 2-propilnonilo, 2-etildecilo, 2-pentilheptilo, 2-hexildecilo, 2-butiltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, 3,5,5-trimetilhexilo, isononano, isotridecilo, isomiristilo, isostearilo, 2-octilidodecil-trifenilmetilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto del ácido neodecanoico), alquilo C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo o bencilo, de forma particularmente preferida un grupo 2-etilhexilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto del ácido neodecanoico), alquilo C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo, de forma muy particularmente preferida un grupo terc-butilfenilo o 2-etilhexilo,

60

y en la que para UR se aplica que

65

UR son, independientemente uno de otro, restos divalentes iguales o diferentes de la forma -U-D^C-U-, con D^C,

independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, siendo preferentemente D^C un resto isoforona, especialmente tal como se indica en la fórmula (VIII),

5 dado que los polímeros modificados con alcoxisililo de este tipo que contienen los fragmentos de poliéter D enlazados a estos fragmentos de poliéter M presentan propiedades de aplicación técnica particularmente ventajosas.

10 En el documento EP 2093244 se describe que los alcoxisilanos que portan funciones epóxido, de forma ventajosa, pueden alcoxilarse selectivamente en presencia de catalizadores de cianuro bimetálico conocidos. El procedimiento descrito en dicho documento, que se incorpora al presente documento por referencia, describe la posibilidad de llevar a cabo de una forma reproducible la modificación, única o múltiple, de los grupos alcoxisililo de los compuestos de polioxialquileno no solo de forma terminal, sino también dentro de la secuencia de unidades de oxialquileno. La divulgación del documento EP 2093244, cuyo contenido, en particular con respecto a las estructuras y procedimientos divulgados en el mismo, se incorpora al presente documento por referencia, debe considerarse en su totalidad como parte y componente de la presente descripción.

15 Los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención se pueden obtener preferentemente mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

20 (1) Hacer reaccionar al menos un iniciador dihidroxi-funcional (A) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo,

25 (2) Hacer reaccionar al menos un iniciador monohidroxi-funcional (B) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo, y

(3) Hacer reaccionar los productos de las etapas del procedimiento (1) y (2) con al menos un diisocianato y, dado el caso, otros reactantes.

30 Los productos de alcoxilación modificados con alcoxisililo OH-funcionales obtenidos en las etapas del procedimiento (1) y (2) se pueden hacer reaccionar en la etapa del procedimiento (3), preferentemente con diisocianatos, para dar los polímeros modificados con alcoxisililo según la fórmula (I) según la invención.

35 Las etapas del procedimiento (1) y (2) se pueden llevar a cabo en cualquier orden.

Para obtener polímeros modificados con alcoxisililo particularmente ventajosos, se prefiere llevar a cabo la etapa del procedimiento (3) en dos etapas. En la primera etapa (3a), el producto de alcoxilación H-D-H de la etapa del procedimiento (1) se hace reaccionar en primer lugar con un diisocianato de modo que se forme un intermedio NCO-funcional, que a continuación se hace reaccionar en la segunda etapa (3b) con el producto de alcoxilación monohidroxi-funcional H-M de la etapa del procedimiento (2) para dar el polímero final.

40 En una reacción de este tipo de los grupos α,ω -OH terminales de los productos de alcoxilación de la etapa del procedimiento (1), H-D-H con 1 mol de diisocianato por mol de OH reacciona formalmente un grupo isocianato del diisocianato con un grupo OH y el segundo grupo isocianato permanece sin reaccionar en la mezcla de reacción hasta que se proporciona otro grupo OH preferentemente en forma de un componente monohidroxi-funcional H-M de la etapa del procedimiento (2) para la reacción total de NCO. Sin embargo, la reacción de un componente diol con dos moles de diisocianato no es selectiva en un 100%, obteniéndose, tal como sabe el experto, como subproductos también siempre productos de reacción en los que, por ejemplo, varios dioles están enlazados a través de uno o varios diisocianatos (por ejemplo, OCN-D^C-UR-D-UR-D-UR-D^C-NCO). La formación de subproductos de este tipo puede verse influida por muchos factores, tales como, por ejemplo, las estequiometrías de los asociados de reacción individuales, el tipo y la cantidad de catalizador, el control de la temperatura, etc., pero no se evitan por completo. Lo mismo se aplica a otras reacciones secundarias (por ejemplo, la adición de un grupo isocianato a una unidad de uretano para dar un grupo alofanato).

55 Los compuestos de óxido de alquileno que pueden utilizarse que conducen a los fragmentos con el índice b indicados en las fórmulas (Ia) y (II) son, por ejemplo, óxido de etileno, 1,2-epoxipropano (óxido de propileno), 1,2-epoxi-2-metilpropano (óxido de isobutileno), epiclorhidrina, 2,3-epoxi-1-propanol, 1,2-epoxibutano (óxido de butileno), 2,3-epoxibutano, 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxi-3-metilpentano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 1,2-epoxidodecano, 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-epoxi-isopropiléter, estearato de (3,4-epoxibutilo), acetato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 2,3-epoxipropano, acrilato de 2,3-epoxipropano, butirato de glicidilo, glicidato de metilo, 2,3-epoxibutanoato de etilo, 1,2-epóxido de 4-(trimetilsilil)butano, 1,2-epóxido de 4-(triethylsilil)butano, 3-(perfluorometil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluoroetil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorobutil)-1,2-epoxipropano, 3-(perfluorohexil)-1,2-epoxipropano, 4-(2,3-epoxipropil)morfolina, 1-(oxiran-2-ilmetil)pirrolidin-2-ona. Preferentemente se utilizan óxido de etileno, óxido de

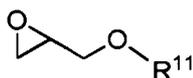
propileno y óxido de butileno. De forma particularmente preferida se utilizan óxido de etileno y óxido de propileno.

Una colección no exhaustiva de lactonas que mediante apertura de anillo conducen a los fragmentos con el índice d indicados en las fórmulas (Ia) y (II), son valerolactonas o caprolactonas, que pueden estar ambas no sustituidas o sustituidas con grupos alquilo, preferentemente grupos metilo. Preferentemente se utiliza ϵ -caprolactona o δ -valerolactona, en particular ϵ -caprolactona.

Como anhídridos de ácido dicarboxílico cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, que conducen mediante incorporación reactiva a los fragmentos con el índice y se utilizan preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il-, dec(en)il- y dodec(en)il-succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahydro-, dihydro-, metilhexahidro- y metiltetrahydro-ftálico. Durante el proceso de alcoxilación, los monómeros de anhídrido respectivos pueden copolimerizarse en cualquier orden y en una cantidad variable de forma secuencial o temporalmente paralela a la alimentación de epóxido con apertura de anillo para dar poliésteres. También es posible utilizar mezclas de los anhídridos mencionados. Además, es posible añadir los anhídridos al iniciador D^x antes del comienzo de la reacción y prescindir de una dosificación tal como se ha descrito anteriormente. No obstante, también es posible añadir anhídridos al iniciador D^x y dosificar, en el transcurso posterior de la reacción, más anhídrido durante la alcoxilación.

Preferentemente se utilizan anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico y anhídrido de ácido hexahidroftálico, en particular anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido hexahidroftálico.

Como glicidiléteres, que conducen a los fragmentos con el índice c indicados en las fórmulas (Ia) y (II), se utilizan preferentemente compuestos de la fórmula general (IV)



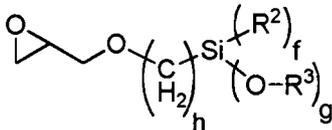
25 Fórmula (IV)

con R¹¹ tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, R¹¹ corresponde a un grupo metilo, etilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, -C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto de ácido neodecanoico, disponible, por ejemplo, como Cardura E 10P de Momentive), C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo o terc-butilfenilo y/o un grupo alilo, siendo de forma particularmente preferida un grupo alilo, cresilo, 2-etilhexilo, -C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ o C₁₂/C₁₄. De forma particularmente preferida se utilizan 2-etilhexilo (disponible, por ejemplo, como Grilonit RV 1807, Grilonit RV 1807 4.1 o IPOX RD 17) y glicidiléter C₁₂-C₁₄ (disponible, por ejemplo, como IpoX® RD 24).

Dependiendo del alcoxisilano epóxido-funcional utilizado y ventualmente de otros monómeros utilizados, se pueden producir productos de alcoxilación modificados según la fórmula (I), así como mezclas construidas discrecionalmente.

40 Los compuestos de óxido de alqueno que pueden utilizarse que conducen a los fragmentos con el subíndice a indicados en las fórmulas (Ia) y (II) pueden corresponder preferentemente a la fórmula general (V)



Fórmula (V)

45 con f, g, h, R² y R³ tal como se han definido anteriormente.

Una colección no exhaustiva de alcoxisilanos sustituidos con grupos epóxicos según la fórmula (V) comprende, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dietoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etil-dietoxisilano.

En el procedimiento según la invención, se utilizan preferentemente como compuestos de la fórmula (V) 3-glicidiloxipropiltrimetoxi- o -triethoxisilano, que pueden obtenerse, por ejemplo, con las denominaciones comerciales DYNASYLAN® GLYMO o DYNASYLAN® GLYEO (marcas comerciales de Evonik Degussa GmbH). Es particularmente preferido el uso de glicidiloxipropiltriethoxisilano, ya que de esta manera se pueden evitar las

emisiones de metanol al utilizarlo como componente reticulable por humedad.

Entre los compuestos que pueden utilizarse como iniciadores (B) y que corresponden al resto R¹ de la fórmula (Ia) se entienden en el contexto de la presente invención sustancias que pueden ser un grupo terminal del polímero modificado con alcoxisililo final.

El resto R¹ preferentemente se origina a partir de un compuesto que contiene grupos hidroxilo de la fórmula (VI)

R¹-H Fórmula (VI)

con R¹ = R^x-O- y R^x = resto orgánico que puede presentar dado el caso uno o varios grupos alcoxisililo, en los que, por lo tanto, el hidrógeno mostrado en la fórmula (VI) es parte del grupo hidroxilo. Se utilizan preferentemente compuestos con masas molares de 31 a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 50 a 2000 g/mol, especialmente de 60 a 200 g/mol. Estos compuestos pueden usarse en mezclas discretionales entre sí o como sustancia pura. También pueden utilizarse sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo laterales o compuestos de hidroxilo sustituidos directamente con grupos alcoxisililo, tales como, especialmente, los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244 como compuestos iniciadores.

El compuesto de la fórmula (VI) utilizado en el procedimiento según la invención se selecciona preferentemente del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles. Ventajosamente se utilizan polieteroles de bajo peso molecular con masas molares de 50 a 2000 g/mol, que a su vez se produjeron previamente mediante alcoxilación alcalina o catalizada con DMC.

Además de los compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos, es adecuado cualquier compuesto con funciones OH. A los mismos pertenecen, por ejemplo, fenol, alquil- y arilfenoles.

Como iniciador (A) se utilizan preferentemente compuestos con masas molares de 62 a 10.000 g/mol, preferentemente de 92 a 7000 g/mol, de forma particularmente preferida de 122 a 5000 g/mol y de forma especialmente preferida de 2000 a 4000 g/mol. Los compuestos iniciadores se pueden utilizar en mezclas discretionales entre sí o como sustancia pura. También pueden utilizarse sustituyentes que contienen grupos alcoxisililo laterales o compuestos hidroxilo sustituidos directamente con grupos alcoxisililo, tales como, especialmente, los sililpoliéteres descritos en el documento EP 2093244 como compuestos iniciadores. Ventajosamente, se utilizan polieteroles de bajo peso molecular con masas molares de 62 a 4000 g/mol, que a su vez se produjeron previamente mediante alcoxilación catalizada por DMC, como compuestos iniciadores.

Además de los compuestos con grupos OH alifáticos y cicloalifáticos, es adecuado cualquier compuesto con funciones OH. A los mismos pertenecen, por ejemplo, bisfenoles, tales como, por ejemplo, bisfenol A, como compuestos iniciadores.

Las masas molares promedio M_w de los productos de alcoxilación H-D-H de la etapa del procedimiento (1) se encuentran preferentemente entre 2000 y 25000 g/mol, preferentemente entre 4000 y 20000 g/mol y de forma particularmente preferida entre 6000 y 15000 g/mol. Los productos de alcoxilación H-D-H de la etapa del procedimiento (1) H-D-H son preferentemente líquidos a temperatura ambiente.

Las masa moleculares promedio M_w de los productos de alcoxilación H-M de la etapa del procedimiento (2) se encuentran preferentemente entre 500 y 15000 g/mol, preferentemente entre 1000 y 10000 g/mol y de forma particularmente preferida entre 1500 y 5000 g/mol. Los productos de alcoxilación H-M de la etapa del procedimiento (2) son preferentemente líquidos a temperatura ambiente.

La hidrofiliidad/hidrofobicidad de las partes de la molécula M y D de los productos de alcoxilación según la invención puede ajustarse mediante la elección de moléculas iniciadoras adecuadas y/o comonomeros adecuados para la alcoxilación.

Los polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I) se caracterizan por que pueden producirse de forma selectiva y reproducible con respecto a su estructura y su masa molar. La secuencia de las unidades monoméricas puede elaborarse de forma variable dentro de amplios límites. Los monómeros de epóxido pueden disponerse uno detrás de otro discretionalmente en bloques o incorporarse estadísticamente en la cadena del polímero. Los fragmentos incorporados en la cadena polimérica en producción mediante reacción con apertura del anillo de los componentes de reacción pueden permutarse libremente en su secuencia entre sí, en el sentido en que se disponen en cualquier orden, con la limitación de que los anhídridos cíclicos y el dióxido de carbono estén presentes en una forma insertada estadísticamente, es decir, no en bloques homólogos, en la estructura de poliéter, así como tampoco de forma directamente adyacente entre sí.

Por lo tanto, los números de índice reproducidos en las fórmulas indicadas en el presente documento y los intervalos de valores de los índices indicados se entenderán como los valores promedio de la posible distribución estadística de las estructuras reales presentes y/o sus mezclas. Esto también se aplica a las fórmulas estructurales

reproducidas con exactitud, como por ejemplo a la fórmula (Ia) y/o (II).

Dependiendo del alcoxisilano con función epóxido utilizado y otros monómeros eventualmente utilizados, así como eventualmente también dióxido de carbono, pueden obtenerse alcoxisililpoliéteres modificados con éster o carbonato. La unidad de alcoxisililo en el compuesto de las fórmulas (Ia) y (II) es preferentemente una unidad de trialcóxisililo, en particular una unidad de trietóxisililo.

Tal como indican las investigaciones de RMN de Si^{29} y GPC, debido a la presencia relacionada con el procedimiento de grupos OH terminales en la cadena, existe la posibilidad de reacciones de transesterificación en el átomo de silicio tanto durante la producción catalizada por DMC como también, por ejemplo, en una etapa posterior del proceso. A este respecto, formalmente, el resto alquilo R^3 unido al silicio a través de un átomo de oxígeno se intercambia por un resto de polímero de alcoxisililo modificado de cadena larga. Las curvas bimodales y multimodales de GPC muestran que los productos de alcoxilación además de las especies no transesterificadas, tal como se representan en la fórmula (I), también contienen aquellas con una masa molecular doble, en algunos casos triple o incluso múltiple.

Por lo tanto, los productos de alcoxilación representan mezclas que también pueden contener compuestos en los que la suma de los índices $f + g$ de las fórmulas (Ia) y (II) es inferior a 3 en promedio estadístico, dado que una parte de los grupos OR se puede reemplazar por grupos sililpoliéter. Por lo tanto, las composiciones contienen especies que se han formado en el átomo de silicio mediante disociación de $\text{R}^3\text{-OH}$ y reacción de condensación con el grupo OH reactivo de otra molécula de las fórmulas (Ia) y/o (II). Esta reacción puede producirse varias veces hasta que, por ejemplo, todos los grupos $\text{R}^3\text{-O}$ presentes en el silicio estén reemplazados por otras moléculas de las fórmulas (Ia) y/o (II). La presencia de más de una señal en espectros de RMN de Si^{29} típicos de estos compuestos corroboran la aparición de grupos sililo con diferentes patrones de sustitución.

Los valores e intervalos de preferencia indicados para los índices a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, t, u, v, w e y de los compuestos de las fórmulas (I), (Ia) y (II), por lo tanto, deben entenderse como valores promedio a lo largo de las diversas especies, no concretas individualmente. La pluralidad de estructuras químicas y masas molares también se refleja en las amplias distribuciones de masas molares M_w/M_n , en su mayor parte $\geq 1,5$, que son típicas de los polímeros modificados con alcoxisililo de fórmula (I) y son completamente inusuales para los poliéteres convencionales basados en DMC.

Asociada de forma inseparable con el procedimiento representado en el documento EP 2 093 244 de alcoxilación de alcoxisilanos epoxi-funcionales se encuentra la particularidad de que en el extremo terminal de la cadena o los extremos terminales de la cadena está presente siempre una funcionalidad OH, que resulta de la apertura del anillo de epóxido del, en cada caso, último monómero de epóxido con unión al extremo OH-funcional de la cadena en crecimiento unida.

Los productos según la invención se pueden producir de diferentes formas, especialmente mediante procedimientos que se deducen de los descritos en los documentos EP 2 093 244, EP 2415796 (US 2012/028022) o EP 2415797 (US 2012/029090). Los productos de alcoxilación según la invención se producen preferentemente mediante el procedimiento según la invención que se describe a continuación.

El procedimiento preferido según la invención para la producción de polímeros de este tipo comprende las etapas siguientes

(1) Hacer reaccionar al menos un iniciador dihidroxi-funcional (A) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileo y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo,

(2) Hacer reaccionar al menos un iniciador monohidroxi-funcional (B) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileo y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y

(3) Hacer reaccionar los productos de las etapas del procedimiento (1) y (2) con al menos un diisocianato y, dado el caso, otros reactantes.

La configuración preferida de la etapa del procedimiento (1) se describe a continuación:

En la etapa del procedimiento (1) se lleva a cabo una alcoxilación catalizada por DMC de un iniciador (A) con compuestos que presentan grupos epóxido (óxidos de alquileo y glicidiléteres).

Para iniciar la reacción de alcoxilación según el procedimiento según la invención, la mezcla iniciadora, constituida por uno o varios iniciadores (A) y el catalizador de cianuro bimetálico, que se ha suspendido dado el caso previamente en un agente de suspensión, se dispone en el reactor.

Como agente de suspensión se puede utilizar o un poliéter o un disolvente inerte o, ventajosamente, también uno o varios compuestos iniciadores, o alternativamente una mezcla de ambos componentes.

- 5 A la mezcla iniciadora dispuesta previamente se dosifica óxido de propileno o al menos otro compuesto de epóxido. Para iniciar la reacción de alcoxilación y activar el catalizador de cianuro bimetálico, en primer lugar solo se añade generalmente una porción de la cantidad total de epóxido que se va a dosificar. La relación molar de epóxido con respecto a los grupos reactivos del iniciador, en particular los grupos OH de la mezcla iniciadora, se encuentra en la fase de inicio preferentemente entre 0,1 a 1 y 10 a 1, preferentemente entre 0,2 a 1 y 5 a 1, especialmente entre 0,4 a 1 y 3 a 1. Puede ser ventajoso si hay presencia de alguna sustancia que inhiba la reacción en la mezcla de reacción antes de la adición del epóxido, por ejemplo, eliminarla mediante destilación, dado el caso al vacío.
- 10 El comienzo de la reacción exotérmica puede detectarse, por ejemplo, supervisando la presión y/o la temperatura. Una caída repentina de la presión en el reactor muestra, en el caso de los óxidos de alquileno gaseosos, que se incorpora el óxido de alquileno, por lo que la reacción se inicia y se alcanza el final de la fase de inicio. Para los éteres/ésteres de glicidilo o los alcoxisilanos con epóxido-funcionales no gaseosos, el inicio de la reacción viene indicado mediante la aparición de calor de reacción.
- 15 Después de la fase de inicio, es decir, después de la iniciación de la reacción, se dosifica óxido de alquileno adicional, dependiendo de la masa molar deseada. Alternativamente, también se puede añadir cualquier mezcla de diferentes compuestos de óxido de alquileno y compuestos de las fórmulas (IV) y (V), pudiendo añadirse estos por separado en cualquier orden uno después del otro.
- 20 La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, con el fin de reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, en un disolvente inerte. Como disolventes inertes son adecuados hidrocarburos, especialmente tolueno, xileno o ciclohexano. Sin embargo, esto es menos preferido.
- 25 En los productos según la invención, la relación molar de la suma de los epóxidos dosificados, incluidos los epóxidos ya añadidos en la fase de inicio, con respecto al compuesto iniciador utilizado, en particular con respecto al número de grupos OH del compuesto iniciador utilizado, es, a este respecto, preferentemente de 1 hasta 10^5 a 1, en particular de 1 hasta 10^4 a 1.
- 30 La adición de los compuestos de óxido de alquileno se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 60 a 250 °C, de forma particularmente preferida a una temperatura de 90 a 160 °C. La presión a la que tiene lugar la alcoxilación es preferentemente de 0,02 bar a 100 bar, de forma particular preferida de 0,05 a 20 bar y especialmente de 0,2 a 2 bar absolutos. Mediante la realización de la alcoxilación a presión reducida, la reacción se puede llevar a cabo de manera muy segura. Dado el caso, la alcoxilación se puede llevar a cabo en presencia de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) o, para la producción de polietercarbonatos, en presencia de dióxido de carbono, incluso a una sobrepresión de, preferentemente, 1 a 20 bar absolutos.
- 35 Las lactonas o los anhídridos cíclicos que se pueden utilizar para la producción de poliéteres modificados con éster se pueden añadir a la mezcla de iniciador (A) y catalizador tanto ya en la fase de inicio como también en un punto temporal posterior paralelamente a la dosificación de óxido de alquileno. Los comonomeros mencionados también pueden dosificarse en el reactor respectivamente uno tras otro de forma alterna con óxidos de alquileno.
- 40 La relación molar de los monómeros de óxido de alquileno con respecto a anhídridos cíclicos es, a este respecto, variable. Habitualmente se utilizan cantidades al menos equimolares de monómeros de óxido de alquileno con respecto a anhídridos. Se prefiere utilizar los óxidos de alquileno en un exceso molar para garantizar la conversión completa del anhídrido.
- 45 Las lactonas se pueden añadir durante la alcoxilación, opcionalmente en exceso o en déficit estequiométrico con respecto a los monómeros de óxido de alquileno.
- 50 Después de la adición del monómero y la eventual reacción posterior para completar la conversión del monómero, se eliminan restos eventualmente presentes de monómero sin reaccionar y eventualmente otros componentes volátiles, habitualmente mediante destilación al vacío, destilación por arrastre de gas u otros procedimientos de desodorización. La eliminación de componentes secundarios volátiles se puede llevar a cabo de forma discontinua (en lotes) o también continua. En el procedimiento basado en la catálisis DMC según la invención, puede prescindirse normalmente de una filtración.
- 55 Las etapas del procedimiento se pueden llevar a cabo a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla de sustancia iniciadora, catalizador de DMC y, dado el caso, agente de suspensión dispuesta en el reactor para iniciar la reacción se puede tratar previamente antes del comienzo de la dosificación de monómeros según las enseñanzas del documento WO 98/52689 mediante destilación por arrastre. A este respecto, se añade un gas inerte a la mezcla de reacción mediante alimentación al reactor y se eliminan utilizando un sistema de vacío conectado al sistema de reactor los componentes volátiles aplicando una presión negativa a la mezcla de reacción. De esta forma sencilla se pueden eliminar de la mezcla de reacción sustancias que pueden inhibir el catalizador, tales como, por ejemplo, alcoholes inferiores o agua. La adición de gas inerte y la eliminación simultánea de los componentes volátiles puede ser particularmente ventajosa al inicio/comienzo de la reacción, dado que mediante la adición de los reactantes o
- 60
- 65

mediante reacciones secundarias también pueden introducirse compuestos inhibidores en la mezcla de reacción.

Como catalizadores de cianuro bimetálico (catalizadores DMC) se utilizan en el procedimiento según la invención, preferentemente los catalizadores DMC descritos en el documento EP 2 093 244, en particular los descritos en dicho documento como preferidos o particularmente preferidos.

En la mezcla de reacción, la concentración de catalizador es preferentemente > 0 a 1000 wppm (ppm en masa), preferentemente > 0 a 500 wppm, de forma particularmente preferida de 0,1 a 300 wppm y de forma muy particularmente preferida de 1 a 200 wppm. Esta concentración se refiere, a este respecto, a la masa total de los productos de alcoxilación resultantes.

Preferentemente, el catalizador se dosifica solo una vez en el reactor. La cantidad de catalizador debe ajustarse de forma que se proporcione una actividad catalítica suficiente para el procedimiento. El catalizador se puede dosificar como un sólido o en forma de una suspensión de catalizador. Si se utiliza una suspensión, el iniciador es adecuado, en particular, como agente de suspensión. Preferentemente, sin embargo, se renuncia a una suspensión.

Puede ser ventajoso que la etapa del procedimiento (1) del procedimiento según la invención se lleve a cabo de forma que la alcoxilación se lleve a cabo en al menos tres etapas. En la etapa (1a), el iniciador (A) se hace reaccionar con una pequeña cantidad de óxido de propileno en presencia del catalizador DMC tal como se ha descrito anteriormente. A continuación, se añade más óxido de propileno hasta que se alcanza la masa molar deseada.

En la etapa (1b) se realiza la adición de más óxido de propileno y/u óxido de etileno y dado el caso uno o varios de los glicidiléteres mencionados anteriormente de la fórmula (IV); en la etapa (1c) se realiza la adición de uno o varios de los compuestos de fórmula (V) dado el caso con la adición adicional de óxido de propileno y/u óxido de etileno; a este respecto, las etapas 2 y 3 también se pueden combinar en una etapa.

Mediante la adición de una mezcla de compuesto de fórmula (V) y óxido de propileno en la etapa (1c), la funcionalidad alcoxilano se introduce aleatoriamente a lo largo de las cadenas poliméricas/los bloques poliméricos. El orden de realización de las etapas (1b) y (1c) es discrecional. Preferentemente, después de la etapa (1a), se lleva a cabo en primer lugar la etapa (1b) antes de la etapa (1c). Las etapas (1b) y (1c) se pueden llevar a cabo varias veces seguidas. En la realización múltiple de las etapas (1b) y (1c), los óxidos de alquileno utilizados y los componentes de las fórmulas (IV) y (V) pueden ser idénticos o diferentes. La descripción detallada del procedimiento descrita anteriormente sirve únicamente para una mejor ilustración y representa una secuencia de dosificación preferida de los reactivos. De aquí no se puede derivar una estructura de bloques estricta de los polímeros modificados con alcoxilililo según la invención.

La etapa (1a) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 70-160 °C, de forma preferida a 80-150 °C, de forma particularmente preferida a una temperatura de 100-145 °C, de forma especialmente preferida a 110-130 °C. La etapa (1b) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 70-160 °C, de forma preferida a 80-150 °C, de forma particularmente preferida a una temperatura de 100-145 °C, de forma especialmente preferida a 110-130 °C. La etapa (1c) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 70-140 °C, de forma preferida a 75-120 °C, de forma particularmente preferida a una temperatura de 80-110 °C. Si las etapas (1b) y (1c) se combinan, entonces la temperatura de reacción debe adaptarse a la temperatura preferida para la etapa (1c).

Preferentemente se utilizan monómeros en las siguientes proporciones en la etapa del procedimiento (1): del 10 al 99,9% en peso, preferentemente del 30 al 99% en peso, de forma particularmente preferida del 40 al 98% en peso de óxido de propileno, del 0 al 60% en peso, preferentemente del 3 al 40% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 20% en peso de óxido de etileno, del 0,1 al 15% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, de forma especialmente preferida del 1 al 7% en peso de epóxido que porta grupos alcoxilililo y del 0 al 25% en peso, preferentemente del 0,1 al 20% en peso, de forma especialmente preferida del 0 al 10% en peso de otros monómeros, preferentemente seleccionados de óxidos de alquileno diferentes de óxido de propileno y óxido de etileno, tales como óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros tales como ϵ -caprolactona, anhídrido de ácido ftálico, glicidiléteres tales como terc-butilfenilglicidiléter, alcohol graso C₁₂/C₁₄-glicidiléter y 2-etilhexilglicidiléter con respecto al peso total de los monómeros utilizados.

Las formas de realización anteriores se referían a la configuración preferida de la etapa del procedimiento (1). A continuación se describe la configuración preferida de la etapa del procedimiento (2):

La etapa del procedimiento (2) se lleva a cabo de forma análoga a la etapa del procedimiento (1) descrita anteriormente, con la única diferencia de que se utiliza iniciador (B) en lugar de iniciador (A).

Preferentemente se utilizan en la etapa del procedimiento (2) monómeros en las proporciones siguientes: del 10 al 97% en peso, preferentemente del 30 al 95% en peso, de forma especialmente preferida del 50 al 90% en peso de óxido de propileno, del 0 al 60% en peso, preferentemente del 3 al 40% en peso, de forma especialmente preferida del 0 al 20% en peso de óxido de etileno, del 1 al 30% en peso, preferentemente del 3 al 25% en peso, de forma

especialmente preferida del 7 al 20% en peso de epóxido que porta grupos alcoxisililo y del 0 al 25% en peso, preferentemente del 0,1 al 20% en peso, de forma especialmente preferida del 0 al 10% en peso de otros monómeros, preferentemente seleccionados de óxidos de alquileo diferentes de óxido de propileno y óxido de etileno, tales como óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno y/u otros comonómeros tales como ϵ -caprolactona, anhídrido de ácido ftálico, glicidiléteres como terc-butilfenilglicidiléter, alcohol graso C₁₂/C₁₄-glicidiléter y 2-etilhexilglicidiléter con respecto al peso total de los monómeros utilizados.

Configuración preferida de la etapa del procedimiento (3):

Los productos de alcoxilación modificados con alcoxisililo OH-funcionales obtenidos en las etapas del procedimiento (1) y (2) pueden hacerse reaccionar en la etapa del procedimiento (3), preferentemente con diisocianatos, para dar los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención, especialmente según la fórmula (I).

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento, la etapa del procedimiento (3) se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa (3a), el producto de alcoxilación H-D-H de la etapa del procedimiento (1) se hace reaccionar en primer lugar con un diisocianato de modo que se forme un intermedio NCO-funcional, que a continuación, en la segunda etapa (3b), se hace reaccionar con el producto de alcoxilación monohidroxi-funcional H-M de la etapa del procedimiento (2) para dar el polímero final.

En la etapa del procedimiento (3) del procedimiento según la invención, se utilizan preferente los diisocianatos en exceso molar con respecto a los grupos OH de los poliéteres de la etapa del procedimiento (1) H-D-H y además los poliéteres de la etapa del procedimiento (2) H-M en exceso molar con respecto a los isocianatos presentes en la mezcla de reacción.

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento según la invención, los reactantes se usan en la etapa del procedimiento (3) de forma se hagan reaccionar relaciones equimolares de grupos isocianato de los diisocianatos utilizados y la totalidad de grupos OH de los poliéteres de las etapas del procedimiento (1) y (2) (H-D-H + H-M).

En otra forma de realización particularmente preferida del procedimiento según la invención, en la etapa del procedimiento (3b) se utilizan mezclas de compuestos H-M, constituidas por productos de alcoxilación de la etapa del procedimiento (2) y compuestos H-M que no portan ninguna función alcoxisililo.

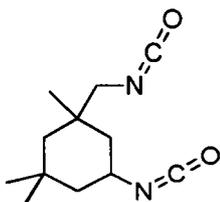
Las relaciones estequiométricas del grupo OH con respecto a los grupos isocianato seleccionadas en la etapa (3a) determinan el número de fragmentos UR en el producto final.

En la etapa (3b), los grupos isocianato sin reaccionar se hacen reaccionar preferentemente con moléculas H-M. La reacción con la molécula H-M corresponde a un procedimiento de encapsulado terminal. Se pretende con esta etapa de reacción, preferentemente, hacer reaccionar totalmente todos los grupos isocianato.

La etapa del procedimiento (3) del procedimiento según la invención para la producción de polímeros modificados con alcoxisililo según la fórmula (I) se lleva a cabo preferentemente con isoforonadiisocianato en presencia de un catalizador de metal de transición y se describe en detalle en la solicitud de patente alemana DE 102012203737 A1 descrito. No obstante, en principio, son adecuados todos los diisocianatos conocidos como compuestos que contienen grupos isocianato. En el contexto de las enseñanzas según la invención se prefieren, por ejemplo, diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con una masa molar promedio en número inferior a 800 g/mol. Así, se pueden mencionar, por ejemplo, ventajosamente, diisocianatos que se pueden utilizar de la serie de 2,4-/2,6-toluenodiisocianato (TDI), metildifenildiisocianato (MDI), trisocianatononano (TIN), naftildiisocianato (NDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforonadiisocianato = IPDI), tetrametilendiisocianato, hexamentilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (THDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-dieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilpropano-(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianatociclohexano (MCI), 1,3-diisooctilcianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xililen-diisocianato (TMXDI), así como mezclas constituidas por estos compuestos.

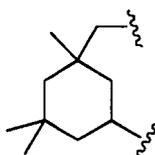
Como diisocianatos preferidos para la preparación de los polímeros modificados con alcoxisililo según la fórmula (I) pueden utilizarse hexametilendiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, en particular puede utilizarse preferentemente isoforonadiisocianato (IPDI).

La estructura exacta de isoforonadiisocianato se muestra en la fórmula (VII).



Fórmula (VII)

5 Por lo tanto, después de la reacción del isoforonadiisocianato en una forma de realización particularmente preferida de la etapa del procedimiento (3) del procedimiento según la invención, se obtiene el fragmento de isoforona D^C mostrado en la fórmula (VIII) en el polímero modificado con alcoxisililo final.



Fórmula (VIII)

10 Los documentos EP 2415797 (US 2012/029090), cuya divulgación se incorpora al presente documento como referencia, en particular con respecto a las estructuras y los procedimientos divulgados en el mismo, y en particular los procedimientos divulgados en dicho documento se consideran en su totalidad parte componente de la presente descripción.

15 Puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa del procedimiento (3) de forma que > 40% en peso, preferentemente > 60% en peso y de forma particularmente preferida > 85% en peso, de los polímeros modificados con alcoxisililo según la fórmula (I) obtenidos no presenten ningún grupo OH libre más.

Los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención pueden utilizarse, por ejemplo, para la preparación de composiciones endurecibles.

20 Las composiciones endurecibles según la invención se caracterizan por que presentan uno o varios de los polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I) según la invención descritos anteriormente y al menos un catalizador de endurecimiento.

25 Puede ser ventajoso que las composiciones endurecibles según la invención presenten solo polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I) según la invención con $i = 2$, $j = 1$ a 4, $u = (j + 1)$ y $v = 0$ a 4, tal como se han definido anteriormente y ningún producto de alcoxilación de la fórmula (I) en los que $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ y $v = 0$.

30 Sin embargo, también puede ser ventajoso que las composiciones endurecibles según la invención, además de los polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I) con $i = 1$ a 2, $j = 1$ a 4, $u = (j + 1)$ y $v = 0$ a 4 tal como se han definido anteriormente también presenten aquellos productos de alcoxilación de la fórmula (I) en los que $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ y $v = 0$. Si ambos tipos de polímeros modificados con alcoxisililo o productos de alcoxilación están presentes en las composiciones endurecibles según la invención, la relación de masas (relación en partes en masa) de polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I) con $i = 1$ a 2, $j = 1$ a 4, $u = (j + 1)$ y $v = 0$ a 4 con respecto a productos de alcoxilación de la fórmula (I) en los que $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ y $v = 0$ es de 100:> 0 a 10:90, preferentemente entre 95: 5 y 15:85 y de forma particularmente preferida entre 80:20 y 30:70. Preferentemente, los productos de alcoxilación de la fórmula (I) en los que $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ y $v = 0$ presentan también predominantemente o exclusivamente grupos alcoxisililo, preferentemente exclusivamente grupos etoxisililo, de forma preferida grupos trietoxisililo.

40 La proporción de polímeros modificados con alcoxisililo según la invención en las composiciones endurecibles según la invención es preferentemente del 10 a menos del 90% en peso, preferentemente del 15 al 70% en peso, y de forma particularmente preferida del 20% en peso al 65% en peso.

45 Como catalizadores de endurecimiento (para la reticulación o la polimerización de la composición según la invención o su fijación química a partículas o superficies macroscópicas), se pueden utilizar los catalizadores que se utilizan habitualmente para la hidrólisis y la condensación de alcoxisilanos. Preferentemente, como catalizadores de endurecimiento se utilizan compuestos orgánicos de estaño, tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño o dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestanoxano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño, preferentemente acetilacetato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dicetanoato de

diocilestaño, dioctilestanoxano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño y de forma particularmente preferida diacetilacetato de dioctilestaño y dilaurato de dioctilestaño. Además también pueden utilizarse sales de cinc, tales como octoato de cinc, acetilacetato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos de tetraalquilamonio, tales 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. Se prefiere la utilización de octoato de cinc (2-etilhexanoato de cinc) y los compuestos de tetraalquilamonio, prefiriéndose particularmente la de octoato de cinc. Además, también pueden utilizarse catalizadores de bismuto, por ejemplo, catalizadores Borchí®, titanatos, por ejemplo, isopropilato de titanio (IV), compuestos de hierro (III), por ejemplo, acetilacetato de hierro (III), compuestos de aluminio tales como triisopropilato de aluminio, tri-sec-butilato de aluminio y otros alcoholatos, así como acetilacetato de aluminio, compuestos de calcio tales como etilendiaminotetraacetato de calcio-disodio o diacetilacetato de calcio, o también aminas, por ejemplo trietilamina, tributilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis(N,N-dimetil-2-aminoetil)metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc. También son adecuados como catalizadores ácidos de Brønsted orgánicos o inorgánicos, tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o cloruro de benzoílo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y sus mono- y/o diésteres, tales como, por ejemplo, fosfato de butilo, fosfato de (iso)propilo, fosfato de dibutilo, etc.. Naturalmente, también pueden utilizarse combinaciones de varios catalizadores.

La proporción de los catalizadores de endurecimiento en la composición según la invención es preferentemente del 0,1% en peso al 5% en peso, preferentemente del 0,15 al 2% en peso y de forma particularmente preferida del 0,2 al 0,75% en peso, con respecto a la composición total.

La composición según la invención puede contener aditivos adicionales seleccionados del grupo de plastificantes, materiales de carga, disolventes, promotores de la adhesión, aditivos para adaptar el comportamiento de flujo, denominados aditivos reológicos y agentes de secado, en particular agentes químicos de secado de humedad.

La composición según la invención contiene preferentemente uno o varios promotores de la adhesión y/o uno o varios agentes de secado, en particular agentes químicos de secado de humedad.

Como promotores de la adhesión pueden estar presentes en la composición según la invención los promotores de la adhesión conocidos por el estado de la técnica, en particular aminosilanos. Como promotores de la adhesión pueden utilizarse preferentemente compuestos que portan grupos alcoxisililo que adicionalmente disponen de grupos amino primarios o secundarios, grupos vinilo, grupos tiol, grupos arilo o alternativamente grupos oxirano, tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® DAMO (Evonik)), N-(n-butil)aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® 1189 (Evonik)), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® MTMO, Evonik), 3-glicidiloxi-propiltrimetoxisilano (Dynasytan® GLYEO, Evonik) 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Dynasytan® GLYMO, Evonik), feniltrimetoxisilano (Dynasytan® 9165 o Dynasytan® 9265, Evonik) o amino/alquil-alcoxisilanos oligoméricos tales como, por ejemplo, Dynasytan® 1146 (Evonik), en cada caso individualmente o en forma de mezcla. Los promotores de la adhesión presentes son preferentemente, por ejemplo, 3-aminopropiltrióxisilano (Geniosil® GF 93 (Wacker), Dynasytan® AMEO (Evonik®)) y/o (3-aminopropil)metildietoxisilano (Dynasytan® 1505 (Evonik®)), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® AMMO (Evonik), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasytan® DAMO (Evonik)), Dynasytan® 1146 (Evonik), de forma particularmente preferida 3-aminopropiltrióxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, Dynasytan® 1146, y de forma especialmente preferida 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrióxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y Dynasytan® 1146.

La proporción de los promotores de adhesión en la composición según la invención es preferentemente de más del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0,5 al 4% en peso y de forma particularmente preferida del 1 al 2,5% en peso con respecto a la composición total.

Puede ser ventajoso que la composición según la invención presente un agente de secado, por ejemplo, para unirse al agua o la humedad introducida por los componentes de la formulación, o introducida posteriormente mediante el proceso de envasado o el almacenamiento. En principio, pueden utilizarse como agentes de secado en las composiciones según la invención todos los agentes de secado conocidos por el estado de la técnica. Como agentes químicos de secado pueden utilizarse, por ejemplo, viniltrimetoxisilanos (Dynasytan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG), viniltrióxisilanos (Dynasytan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker), viniltriacetoxisilano (Geniosil® GF 62, Wacker), O-metil-carbamato de N-trimetoxisililmetilo (Geniosil® XL 63, Wacker), O-metil-carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetilo, 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), O-metil-carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetiloo (Geniosil® XL 65, Wacker) o vinilsilanos oligoméricos tales como, por ejemplo, Dynasytan® 6490 y Dynasytan® 6498 (ambos disponibles de Evonik) individualmente o en mezcla. Como agentes de secado se utilizan preferentemente viniltrimetoxisilano (Dynasytan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG), viniltrióxisilano (Dynasytan® VTEO, Evonik o Geniosil® GF 56, Wacker). Como agente químico de secado de humedad, la composición según la invención contiene preferentemente viniltrimetoxisilano (Dynasytan® VTMO, Evonik o Geniosil® XL 10, Wacker AG). Además, adicionalmente o como alternativa al secado

químico, se puede utilizar un agente de secado físico, tal como, por ejemplo, zeolitas, tamices moleculares, sulfato de sodio anhidro o sulfato de magnesio anhidro.

5 La proporción de agente de secado en la composición según la invención es preferentemente de más del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0,2 al 3% en peso con respecto a la composición total.

La composición según la invención puede contener uno o más aditivos seleccionados del grupo de plastificantes, materiales de carga, disolventes y aditivos para adaptar el comportamiento de flujo (aditivos reológicos).

10 Los plastificantes pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de los ftalatos, los poliésteres, los ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol, ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico o también de los poliéteres. Como plastificantes se utilizan solo aquellos compuestos que son diferentes de los productos de alcoxilación de la fórmula (I) según la invención.

15 Si los plastificantes están presentes en la composición según la invención, la proporción de plastificantes en la composición según la invención es preferentemente de más del 0% en peso al 90% en peso, preferentemente del 2% en peso al 70% en peso, de forma particularmente preferida del 5% en peso al 50% en peso con respecto a la composición total.

20 Como materiales de carga pueden utilizarse, por ejemplo, creta precipitada o molida, carbonatos inorgánicos en general, silicatos precipitados o molidos, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, vidrio en polvo, esferas huecas de vidrio (denominadas burbujas), óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, TiO_2 , Al_2O_3 , sulfato de bario natural o precipitado, fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio o fibras de carbono, wollastonitas de fibras largas o cortas, corcho, negro de humo o grafito. Ventajosamente, se pueden utilizar materiales de carga hidrófobos, dado que estos
25 productos presentan un menor aporte de agua y mejoran la estabilidad en almacenamiento de las formulaciones.

Cuando están presentes materiales de carga en la composición según la invención, la proporción de materiales de carga en la composición según la invención es preferentemente del 1 al 70% en peso con respecto a la composición total, siendo particularmente preferidas para los materiales de carga mencionados en el presente documento, con
30 excepción de los ácidos silícicos pirógenos, concentraciones del 30 al 65% en peso. Si se utilizan ácidos silícicos pirógenos, se prefiere particularmente una proporción de los ácidos silícicos pirógenos del 2 al 20% en peso.

Los aditivos reológicos, preferentemente adicionalmente al material de carga contenido, se pueden seleccionar del grupo de ceras de amida, por ejemplo, disponibles de Cray Valley con la denominación comercial Crayvallac®,
35 aceites y grasas vegetales endurecidos, ácidos silícicos pirógenos, tales como, por ejemplo, Aerosil® R202 o R805 (ambos disponibles de Evonik) o Cab-O-Sil® TS 720 o TS 620 o TS 630 (comercializado por Cabot). Si ya se utilizan ácidos silícicos pirógenos como materiales de carga, se puede omitir la adición de un aditivo reológico.

40 Cuando los aditivos reológicos están presentes en la composición según la invención, la proporción de aditivos reológicos en la composición según la invención, dependiendo del comportamiento de flujo deseado, es preferentemente de más del 0% en peso al 10% en peso, preferentemente del 2% en peso al 6% en peso, con respecto a la composición total.

45 Las composiciones según la invención pueden contener disolventes. Los disolventes pueden servir, a este respecto, por ejemplo, para reducir la viscosidad de las mezclas no reticuladas o favorecer la aplicación en la superficie. Como disolventes se consideran, en principio, todos los disolventes y mezclas de disolventes. Los ejemplos preferidos de dichos disolventes son éteres, tales como, por ejemplo, t-butiléter, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de butilo o carbonato de dietilo, así como alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, así como los diferentes
50 regioisómeros de propanol y butanol, o también los tipos de glicol seleccionados específicamente para la aplicación. Además, pueden utilizarse disolventes aromáticos y/o alifáticos, así como también disolventes halogenados, tales como, por ejemplo, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, hidrofluorocarbonos (FREON), entre otros, pero también disolventes inorgánicos tales como, por ejemplo, agua, CS_2 , CO_2 supercrítico, entre otros.

55 Si se desea, las composiciones según la invención también pueden contener una o varias sustancias seleccionadas del grupo que comprende correticulantes, materiales ignífugos, desaireadores, sustancias antimicrobianas y conservantes, tintes, colorantes y pigmentos, agentes anticongelantes, fungicidas y/o diluyentes reactivos, así como formadores de complejos, coadyuvantes de la pulverización, agentes humectantes, fragancias, protectores frente a la luz, captadores de radicales, absorbentes UV y estabilizantes, especialmente estabilizantes frente a cargas
60 térmicas y/o químicas y/o cargas debidas a la luz ultravioleta y visible.

65 Como estabilizantes UV pueden utilizarse, por ejemplo, productos conocidos basados en sistemas fenólicos impedidos. Como estabilizantes frente a la luz pueden utilizarse, por ejemplo, las denominadas aminas HALS. Como estabilizantes pueden utilizarse, por ejemplo, los productos conocidos por los expertos o combinaciones de productos de, por ejemplo, estabilizantes Tinuvin® (BASF), tales como, por ejemplo, estabilizantes Tinuvin® (BASF a), por ejemplo, Tinuvin® 1130, Tinuvin® 292 o Tinuvin® 400, preferentemente Tinuvin® 1130 en combinación con Tinuvin® 292. Su cantidad de uso depende del grado de estabilización requerido.

Adicionalmente, pueden añadirse correticulantes a las composiciones endurecibles para aumentar la dureza mecánica y reducir la tendencia al flujo. Dichos correticulantes son típicamente sustancias que son capaces de proporcionar 3, 4 o más grupos reticulables. Son ejemplos en el contexto de la presente invención 3-aminopropiltrióxosilano, tetrametóxosilano o tetraetóxosilano.

Las composiciones endurecibles preferidas según la invención presentan al menos un producto de alcoxilación de fórmula (I) y un plastificante, un material de carga, un promotor de la adhesión, un agente de secado o un catalizador (de endurecimiento).

Las composiciones particularmente preferidas según la invención presentan del 10 al 90% en peso o menos del 80% en peso, con respecto a la composición total, de polímeros modificados con alcoxisililo de la fórmula (I), que preferentemente presentan en promedio entre el 2,0 y el 8,0 de funciones etoxisililo por polímero modificado con alcoxisililo de la fórmula (I), del 0,3% en peso al 5,0% en peso, preferentemente del 0,5% en peso al 4,0% en peso, y de forma particularmente preferida del 1,0% en peso al 2,5% en peso, con respecto a la composición total de promotor de la adhesión, menos del 30% en peso, con respecto a la composición total, de plastificante, del 1 al 70% en peso, con respecto a la composición total, de materiales de carga, del 0,2 al 3,0% en peso, con respecto a la composición total, de agentes químicos de secado de humedad y del 0,1% en peso al 5,00% en peso, preferentemente del 0,2 al 3,00 % en peso, con respecto a la composición total, de catalizadores de endurecimiento. En las composiciones muy particularmente preferidas, las proporciones mencionadas de los constituyentes de la formulación se eligen de forma que la suma total de las proporciones sea del 100% en peso.

Las composiciones según la invención pueden ser, por ejemplo, adhesivos o sellantes, o pueden utilizarse para producir un sellante o un adhesivo.

La composición según la invención, en particular la composición según la invención obtenida de este modo, se endurece en periodos de tiempo comparables a los productos comercialmente disponibles y que se han utilizado técnicamente hasta la fecha, y se reticula, incluso si se aplica en capas más gruesas, también de forma muy satisfactoria en regiones profundas. La adherencia de los flancos y la unión a diversos sustratos, tales como, por ejemplo, acero, aluminio, diferentes plásticos y sustratos minerales tales como piedra, hormigón y mortero, es particularmente buena.

Las composiciones según la invención se pueden utilizar, en particular, para el refuerzo, la nivelación, la modificación, la unión adhesiva, el sellado y/o el recubrimiento de sustratos. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, sustratos particulados o planos, en la industria de la construcción o en la construcción de vehículos, elementos de construcción, componentes, metales, especialmente materiales de construcción tales como hierro, acero, acero inoxidable y hierro fundido, materiales cerámicos, en particular a base de óxidos metálicos o no metálicos sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, sustratos minerales u orgánicos, en particular corcho y/o madera, sustratos minerales, tableros de aglomerado y tableros de fibras de madera o corcho, materiales compuestos tales como, por ejemplo, materiales compuestos de madera tales como tableros MDF (tableros de fibra de densidad media), artículos WPC (materiales compuestos de plástico y madera), tableros de aglomerado, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, pero también (sustratos que presentan) fibras naturales y fibras sintéticas o mezclas de diferentes sustratos. Las composiciones según la invención se utilizan de forma particularmente preferida para sellar y/o recubrir sustratos particulados o planos, en la industria de la construcción o en la construcción de vehículos, para el sellado y la unión adhesiva de elementos de construcción y componentes de construcción, así como para recubrir sustratos porosos o no porosos, particulados o planos, para el recubrimiento y la modificación de superficies y para aplicaciones en metales, en particular en materiales de construcción tales como hierro, acero, acero inoxidable y hierro fundido, para su aplicación en materiales cerámicos, en particular basados en óxidos metálicos o no metálicos sólidos o carburos, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de calcio, en sustratos minerales o sustratos orgánicos, en particular en corcho y/o madera, para unir, reforzar y nivelar sustratos no uniformes, porosos o quebradizos, tales como, por ejemplo, sustratos minerales, tableros de aglomerado y tableros de fibras de madera o corcho, materiales compuestos tales como, por ejemplo, materiales compuestos de madera tales como tableros MDF (tableros de fibra de densidad media), WPC (materiales compuestos de plástico y madera), tableros de aglomerado, artículos de corcho, artículos laminados, cerámicas, pero también fibras naturales y fibras sintéticas, o mezclas de diferentes sustratos.

Debido a este amplio espectro de adhesión, también son adecuados para la unión adhesiva de combinaciones de materiales de los sustratos mencionados. A este respecto, no es determinante si las superficies son lisas o rugosas o porosas. Las superficies rugosas o porosas se prefieren debido a su mayor superficie de contacto con el adhesivo.

Las composiciones según la invención se aplican preferentemente en un intervalo de temperatura de 10 °C a 40 °C y se endurecen satisfactoriamente en estas condiciones. Debido al mecanismo de endurecimiento dependiente de la humedad, es particularmente preferida una humedad relativa de como mínimo el 35% a como máximo el 75% para un endurecimiento satisfactorio. La unión adhesiva (composición) endurecida se puede utilizar en un intervalo de temperatura de -10 °C a 80 °C. Las uniones adhesivas producidas con las composiciones según la invención son resistentes al agua a T < 60 °C y a disolventes no hinchables. La unión adhesiva no es resistente frente a la

formulación de disolventes hinchables, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, tolueno, tetrahidrofurano, acetona, isopropanol.

5 La capacidad de hinchamiento por etanol, que se produce en la reacción de reticulación de los productos de alcoxilación, es un requisito fundamental, ya que el etanol producido no impide el endurecimiento incluso dentro de uniones adhesivas de superficies grandes. Se transporta a los bordes y se evapora desde los mismos. De esta forma, se garantiza un rápido endurecimiento de la unión adhesiva de la superficie con las formulaciones según la invención.

10 El uso de las composiciones endurecibles según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, para aplicaciones de adhesivo y/o sellante, el uso de los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, para el refuerzo, la nivelación, la modificación, la unión adhesiva, el sellado y/o el recubrimiento de sustratos, y el uso de los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención, tal como se ha descrito anteriormente, en composiciones endurecibles para mejorar la resistencia al desgarre progresivo, son otros objetos de la presente invención.

15 En los ejemplos que se proporcionan a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo, sin que la invención, cuyo ámbito de aplicación se deduce a partir de la descripción completa y las reivindicaciones, se vea limitada a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

20 EJEMPLOS:

Consideraciones generales:

25 La viscosidad se determinó de forma dependiente de la velocidad de cizallamiento a 25 °C con el reómetro de Anton Paar MCR301 en una disposición de placa-placa con un ancho de hueco de 1 mm. El diámetro de la placa superior era de 40 mm. La viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 10 s.⁻¹ se leyó y se indica en las tablas 1 y 2.

30 Ejemplos 1 a 6: Síntesis de poliéteres modificados con alcoxisililo basados en PPG según la etapa del procedimiento (1) del procedimiento según la invención:

En un autoclave de 5 litros se dispuso previamente la cantidad correspondiente de PPG 2000 (600-900 g, según el ejemplo) y se añadieron 100 ppm (con respecto a la preparación total) de un catalizador de hexacianocobaltato de cinc-cianuro bimetálico. Para inertizar, el reactor se cargó con nitrógeno a 3 bar y a continuación se relajó a presión atmosférica. El proceso se repitió dos veces más. Con agitación, el contenido del reactor se calentó a 130 °C y se evacuó a aproximadamente 20 mbar para eliminar los componentes volátiles. Después de 30 minutos, se dosificaron 80 g de óxido de propileno en el reactor evacuado para activar el catalizador. La presión interna aumentó inicialmente a aproximadamente 0,8 bar. Después de unos minutos, la reacción comenzó, lo que se demostró mediante una caída espontánea en la presión del reactor. Después se dosificaron la(s) cantidad(es) necesaria(s) de óxido de propileno y/u óxido de etileno para realizar la construcción del primer bloque indicada en la tabla 1. A continuación se produjo una posreacción de una hora, durante la cual la temperatura se redujo a 95 °C. A esta temperatura, se dosificó una mezcla de Dynasytan® GLYEO (3-glicidiloxi-propiltrióxosilano, empresa Evonik) y óxido de propileno en continuo para producir la construcción del 2º bloque indicada en la tabla 1 y la temperatura se mantuvo constante. Después de una nueva posreacción de una hora, se desodorizó aplicando una presión (P < 100 mbar) para eliminar restos de óxido de alquileno sin reaccionar. A continuación, se introdujeron con agitación 500 ppm de Irganox® 1135 (empresa BASF) durante 15 minutos. Se obtuvieron productos homogéneos sistemáticamente incoloros. Las relaciones molares respectivas de los reactivos utilizados con respecto a 1 mol de iniciador se indican en la tabla 1.

50 Ejemplos 7 y 8: Síntesis de poliéteres modificados con alcoxisililo basados en BPG según la etapa del procedimiento (2) del procedimiento según la invención:

En un autoclave de 5 litros se dispuso previamente la cantidad correspondiente de BPG 400 (250-500 g, según el ejemplo) y se añadieron 150 ppm (con respecto a la preparación total) de un catalizador de hexacianocobaltato de cinc-cianuro bimetálico. Para inertizar, el reactor se cargó con nitrógeno a 3 bar y a continuación se relajó a presión atmosférica. El proceso se repitió dos veces más. Con agitación, el contenido del reactor se calentó a 130 °C y se evacuó a aproximadamente 20 mbar para eliminar los componentes volátiles. Después de 30 minutos, se dosificaron 80 g de óxido de propileno en el reactor evacuado para activar el catalizador. La presión interna aumentó inicialmente a aproximadamente 0,8 bar. Después de unos minutos, la reacción comenzó, lo que se demostró mediante una caída espontánea en la presión del reactor. Después se dosificó la cantidad necesaria de óxido de propileno para realizar la construcción del primer bloque indicada en la tabla 1. A continuación se produjo una posreacción de una hora, durante la cual la temperatura se redujo a 95 °C. A esta temperatura, se dosificó una mezcla de Dynasytan® GLYEO (3-glicidiloxi-propiltrióxosilano, empresa Evonik) y óxido de propileno en continuo para producir la construcción del 2º bloque indicada en la tabla 1 y la temperatura se mantuvo constante. Después de una nueva posreacción de una hora, se desodorizó aplicando una presión (P < 100 mbar) para eliminar restos de óxido de alquileno sin reaccionar. A continuación, se introdujeron con agitación 500 ppm de Irganox® 1135 (empresa

BASF) durante 15 minutos. Se obtuvieron productos homogéneos sistemáticamente incoloros de baja viscosidad. Las relaciones molares respectivas de los reactivos utilizados con respecto a 1 mol de iniciador se indican en la tabla 1.

5 Tabla 1: Estructura y viscosidad de los alcoxisililpoliéteres de los Ejemplos 1-8

Estructura		1 ^{er} bloque	2 ^o bloque		Viscosidad
Ej.	Iniciador	n [mol]	n _{GLYEO} [mol]	n _{PO} [mol]	[Pa · s] (a 25 °C)
1	PPG 2000 *	70 PO	0	103	11,6
2	PPG 2000 *	70 PO	1	102	11,3
3	PPG 2000 *	70 PO	2	101	10,5
4	PPG 2000 *	70 PO	2,5	100,5	9,5
5	PPG 2000 *	15 PO + 20 EO/35 PO	2	101	11,1
6	Desmophen C 2100+	87 PO	1	102	65,8
7	BPG 400 **	11	1,5	20	0,27
8	BPG 400 **	15	1,5	62	0,89

* Polipropilenglicol-poliéter con un peso molecular promedio de 2000 g/mol

** Polipropilenglicol iniciado con butanol con un peso molecular promedio de 400 g/mol

+ Policarbonato con función dihidroxi terminal con un peso molecular promedio de 2000 g/mol (disponible en Bayer Material Science)

Síntesis de polímeros modificados con alcoxisililo según la etapa del procedimiento (3) del procedimiento según la invención (encapsulado terminal según el documento DE 102012203737A1):

10 Los productos de alcoxilación preparados en los Ejemplos 1-6 se hicieron reaccionar a continuación con IPDI (isoforonadiisocianato) y los productos de alcoxilación preparados de Ejemplos 7 y 8 según la etapa del procedimiento (3) según la invención.

15 Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo)

Se dispusieron 1082 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 1 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 36,9 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,09 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 452,9 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 7. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 10:

25 Se dispusieron 2389,9 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 2 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 80,5 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,20 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 987,9 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 7. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 11:

30 Se dispusieron 2293,9 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 3 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 76,28 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,20 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 935,9 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 7. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 12:

40 Se dispusieron 993,6 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 4 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 32,4 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,09 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 397,9 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 7. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 13 (Ejemplo comparativo)

5 Se dispusieron 1284,8 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 4 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 42,0 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,08 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 79,6 g de un poliéter de fórmula general $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 14:

10 Se dispusieron 643 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 5 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 26 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,06 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 331 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 7. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 15:

15 Se dispusieron 662 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 6 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 24,4 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,06 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 314 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 7. A continuación se agitó durante 5 h más.

Ejemplo 16:

20 Se dispusieron 482 g de alcoxisililpoliéteres del Ejemplo 2 y se calentaron a 70 °C. A continuación se añadieron 19,2 g de IPDI, se agitó durante cinco minutos y se añadieron 0,06 g de TIB Kat 216 (dilaurato de dioctilestaño). Se agitó durante 30 minutos y se añadieron 499 g de un alcoxisililpoliéter del Ejemplo 8. A continuación se agitó durante 5 h más.

Evaluación de aplicación técnica:

30

Preparación de formulaciones de adhesivos/sellantes aplicables a temperatura ambiente:

35 Se mezcló de forma intensiva el 25,9% en peso del polímero modificado con alcoxisililo según los ejemplos respectivos con el 18,1% en peso de ftalato de diisoundecilo, el 51,1% en peso de una creta precipitada (Socal® U1S2, Solvay), el 0,5% en peso de dióxido de titanio (Kronos® 2360, Kronos), el 1,4% en peso de promotor de la adhesión (Dynasylan® AMMO, Evonik), el 1,1% en peso de agente de secado (Dynasylan® VTMO, Evonik), el 1,5% en peso de partes de una mezcla de antioxidante-estabilizante (relación Irganox® 1135:Tinuvin® 1130:Tinuvin® 292 = relación 1:2:2 y el 0,4% en peso del catalizador de endurecimiento (TIB® KAT 223, TIB) en el mezclador (Speedmixer® FVS 600, Hausschild). La formulación terminada se transfirió a cartuchos de PE y se almacenó a temperatura ambiente durante al menos 24 h antes de la aplicación. Dado que las formulaciones de los polímeros modificados con alcoxisililo en los ejemplos anteriores fueron idénticas en todos los casos, la discusión de los resultados se llevó a cabo mediante la designación de los polímeros modificados con alcoxisililo utilizados como base de la formulación.

Determinación de la tensión de rotura y el alargamiento a la rotura según la norma DIN 53504:

45 La formulación se aplicó con rasqueta con un espesor de capa de 2 mm sobre una superficie de PE. Las películas se almacenaron durante 7 días a 23 °C y el 50% de humedad relativa. A continuación, se troquelaron barras de ensayo S2 a partir de las películas utilizando un troquel de corte y una prensa de palanca articulada.

50 **Las barras de ensayo así producidas se sujetaron en una máquina de ensayo universal (Shimadzu) para someterlas a ensayo, y se determinaron la fuerza de rotura y el alargamiento a la rotura estirando los cuerpos de ensayo a velocidad constante (200 mm/min).**

Determinación de la resistencia al desgarre progresivo según la norma DIN ISO 34-1, método B, procedimiento (a):

55 La formulación se aplicó con rasqueta con un espesor de capa de 2 mm sobre una superficie de PE. Las películas se almacenaron durante 7 días a 23 °C y 50% de humedad relativa. A continuación, se troquelaron cuerpos de ensayo angulares a partir de las películas utilizando un troquel de corte y una prensa de palanca articulada.

60 Los cuerpos de ensayo angulares así producidos se sujetaron para someterlos a ensayo en una máquina de ensayo universal (Shimadzu), y se determinó la resistencia al desgarre progresivo (velocidad de medición: 500 mm/min).

Determinación de la resistencia al cizallamiento y la tracción de las uniones adhesivas solapadas según la norma DIN EN 1465

65

5 Se elaboraron uniones adhesivas solapadas con la formulación preparada. A este respecto, se utilizaron dos sustratos de acero inoxidable (V2A, 1.4301). La región de la unión adhesiva solapada fue de 500 mm², el espesor de la capa de la unión adhesiva fue de 0,1 mm. El endurecimiento de las uniones adhesivas se realizó a 23 °C y el 50% de humedad relativa. Después de 21 días, las uniones adhesivas se sujetaron en una máquina de ensayo universal (Shimadzu) y se ejerció una fuerza sobre la unión adhesiva a una velocidad constante (10 mm/min) hasta que se produjo la rotura de la unión adhesiva. Se determinó la tensión de rotura.

10 Tabla 2:

Viscosidades de los polímeros modificados con alcoxisililo y valores característicos mecánicos de la formulación endurecida en la barra de ensayo S2 y en una unión adhesiva solapada de dos láminas de V2A:

Polímero según ejemplo	Viscosidad	Barra de ensayo S2		Cuerpo de ensayo angular	Unión adhesiva
	[Pa · s] (a 25 °C)	Alargamiento [%]	Tensión de rotura [N/mm ²]	Resistencia al desgarre progresivo [N/mm]	Tensión de rotura g [N/mm ²]
9	70,7	645	1,8	10,2	1,4
10	59,6	362	2,2	14,2	2,4
11	51,8	235	2,2	8,5	2,5
12	39,2	163	2,4	6,5	3,2
13	51,0	213	1,5	4,6	1,6
14	56,2	220	2,2	8,7	2,7
15	111,4	375	2,0	12,8	2,0
16	62,3	420	1,9	7,3	1,7

15 La tensión de rotura de la unión adhesiva de los Ejemplos 10-12 y 14-16 según la invención era sistemáticamente más elevada con respecto a las tensiones de rotura de los Ejemplos comparativos 9 y 13, lo que indica una mayor reticulación de la red polimérica formada.

20 Los valores característicos de la barra de ensayo S2 del Ejemplo comparativo 9 indicados en la Tabla 2 sugieren un perfil de propiedades satisfactorio similar al de los Ejemplos 10-12 y 14-16 según la invención. Sin embargo, la barra de ensayo S2 del Ejemplo comparativo 9 muestra un comportamiento plástico de rotura-elongación, es decir, no presenta recuperación elástica y, por lo tanto, es completamente inadecuada para las aplicaciones de adhesivo y/o sellante propuestas.

25 En comparación con la barra de ensayo S2 del Ejemplo comparativo 13, la resistencia al desgarre progresivo pudo incrementarse significativamente en todos los casos según la invención, en el caso del Ejemplo 10 incluso en más del 200%. La tensión de rotura y el alargamiento a la rotura también pudieron mejorarse significativamente en todos los casos por medio de los polímeros modificados con alcoxisililo según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros modificados con alcoxisililo según la fórmula (I)

5 $M_i D_j U R_u A P_v$ Fórmula (I)

en la que los fragmentos M y D no están enlazados uno con otro, sino que está unidos entre sí a través de los grupos UR y/o AP, y los grupos UR y AP no están enlazados uno con otro, sino que, en consecuencia, están unidos entre sí a través de los fragmentos M y D, y para los índices se aplica que:

10 $i = 1$ a 2, preferentemente más de 1 a 2, de forma particularmente preferida 2,

$j = 1$ a 10; preferentemente 1 a 8, de forma más preferida 2 a 6; de forma especialmente preferida ≥ 1 ,

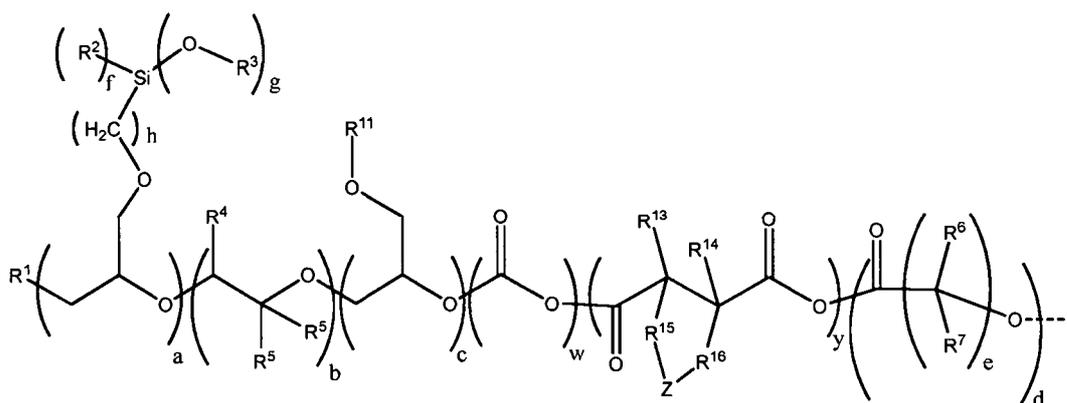
15 $u = 0$ a 11, preferentemente 1 a 8, de forma más preferida 2 a 6, en particular 2 a 4,

$v = 0$ a 6, preferentemente más de 0 a 4, en particular 0,1 a 2,

con la condición de que $u + v \geq 1$,

en la que

M, independientemente uno de otro, es un resto poliéter modificado con alcoxisililo, preferentemente con 8 a 400 átomos de carbono, siendo M de forma especialmente preferida un resto de la fórmula (Ia),



Fórmula (Ia)

30 con

$a = 0,1$ a 100, preferentemente 0,5 a 50, de forma más preferida 1 a 10, de forma particularmente preferida más de 1 a 5,

35 $b = 2$ a 1000, preferentemente 2 a 500, de forma más preferida más de 2 a 400, de forma especialmente preferida 10 a 100,

$c = 0$ a 200, preferentemente 0 a 100, de forma más preferida más de 0 a 80, de forma especialmente preferida ≥ 0 a 50,

40 $d = 0$ a 200, preferentemente 0 a 100, de forma más preferida más de 0 a 80, de forma especialmente preferida ≥ 0 a 50,

45 $w = 0$ a 200, preferentemente 0 a 100, de forma más preferida más de 0 a 80, de forma especialmente preferida ≥ 0 a 50,

$y = 0$ a 500, preferentemente 0 a 300, de forma particularmente preferida 0 a 200 y de forma especialmente preferida ≥ 0 a 100,

50 $e = 1$ a 10,

ES 2 703 012 T3

f = 0 a 2,

g = 1 a 3,

5 con la condición de que $g + f = 3$,

h = 0 a 10, preferentemente 1 a 6, de forma especialmente preferida 1, 2 o 3, con la condición de que los grupos con los índices a, b, c, d, w e y se pueden permutar libremente a lo largo de la cadena de la molécula, en la que los grupos con los índices w e y, en cada caso, no deben estar dispuestos a continuación de sí mismos ni del otro grupo respectivo y

10 con la condición de que las distintas unidades monoméricas, tanto de los fragmentos con los índices a, b, c, d, w e y, como también de la cadena de polioxialquileo dado el caso presente del sustituyente R¹, pueden estar construidas en bloques entre sí, en la que pueden estar presentes bloques individuales también de forma múltiple y pueden estar distribuidos estadísticamente entre sí, o si no experimentan una distribución estadística y, además, pueden permutarse libremente entre sí, en el sentido en que están dispuestos en cualquier orden, con la limitación de que los grupos con los índices w e y no deben estar dispuestos a continuación de sí mismos ni del otro grupo respectivo,

15 y en la que

R¹ = independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede contener como heteroátomos O, S y/o N,

20 preferentemente el resto hidrocarburo contiene de 1 a 400 átomos de carbono, preferentemente de 2, 3 o 4 a 200 átomos de carbono,

R² = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

25 especialmente metilo, etilo, propilo o isopropilo,

R³ = independientemente uno de otro, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

30 especialmente metilo, etilo, propilo o isopropilo,

R⁴ = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo o alcarilo,

35 preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, octilo, decilo, dodecilo, fenilo, bencilo, de forma particularmente preferida hidrógeno, metilo o etilo,

R⁵ = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, de forma especialmente preferida hidrógeno,

40 o R⁴ y uno de los restos R⁵ pueden formar conjuntamente un anillo, que incluye los átomos a los que R⁴ y R⁵ están unidos, conteniendo este anillo preferentemente de 5 a 8 átomos de carbono,

R⁶ y R⁷ = independientemente uno de otro, un radical hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o alcarilo y/o un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metilo,

45 R¹¹ = independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, con 2 a 30 átomos de C, especialmente a 24 átomos de C, que dado el caso está sustituido, siendo preferentemente un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, de forma más preferida con 6 a 12 átomos de carbono, cuya cadena puede estar interrumpida por oxígeno y que puede portar otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, grupos carboxilo dado el caso esterificados con alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol o hexanol, grupos hidroxilo dado el caso esterificados con ácidos tales como ácido acético, ácido butírico, ácido neodecanoico o ácido (met)acrílico o los polímeros del 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, preferentemente seleccionados de entre un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctanilo, 2-metilundecilo, 2-propilnonilo, 2-etildecilo, 2-pentilheptilo, 2-hexildecilo, 2-butiltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, 3,5,5-trimetilhexilo, isononanilo, isotridecilo, isomiristilo, isostearilo, 2-octildodecilo, trifenilmetilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto del ácido neodecanoico), alquilo C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo o bencilo, de forma particularmente preferida un grupo 2-etilhexilo, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (resto del ácido neodecanoico), alquilo C₁₂/C₁₄, fenilo, cresilo, terc-butilfenilo, de forma muy particularmente preferida un grupo terc-butilfenilo o 2-etilhexilo,

R¹³, R¹⁴ = independientemente uno de otro, hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alqueniilo, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, o dado el caso R¹³ y/o R¹⁴ pueden también no estar presentes, y cuando R¹³ y R¹⁴ no están presentes, en lugar de los restos R¹³ y R¹⁴ está presente un doble enlace C=C,

5

el fragmento puente Z puede estar presente o no estar presente,

si el fragmento puente Z no está presente, entonces,

10

R¹⁵ y R¹⁶ = independientemente uno de otro, hidrógeno y/o un resto orgánico, preferentemente grupos alquilo, alqueniilo, alquilideno, alcoxi, arilo y/o aralquilo, y, en el caso de que uno de los restos R¹³ o R¹⁴ no esté presente, el resto geminal respectivo (es decir, R¹⁵ si R¹³ no está presente y R¹⁶ si R¹⁴ no está presente) es un resto alquilideno, preferentemente metilideno (=CH₂),

15

si el fragmento puente Z está presente, entonces,

R¹⁵ y R¹⁶ = restos hidrocarburo, que están unidos cicloalifáticamente o aromáticamente a través del fragmento Z, que hace de puente, en la que Z representa un resto alquileno o alqueniilo divalente que puede estar adicionalmente sustituido,

20

el fragmento con el índice y se puede obtener, por ejemplo, mediante la incorporación de anhídridos cíclicos; los anhídridos cíclicos preferidos son anhídrido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido trimelítico, así como anhídridos de ácidos polifuncionales, tales como dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico u homopolímeros o copolímeros polimerizados por vía radicalaria de anhídrido de ácido maleico con etileno, isobutilenos, acrilonitrilo, acetato de vinilo o estireno; anhídridos particularmente preferidos son anhídrido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico,

25

30

y en la que, para el fragmento D se aplica que:

D es un resto poliéter -(D^A)_t-D^X con t igual a 2,

35

en el que

D^X es un resto hidrocarburo orgánico funcional t-valente, 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 covalentemente al resto D^X,

40

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

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

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

45

siendo los sustituyentes que contienen átomos de silicio preferentemente grupos alcoxisililo,

el resto hidrocarburo interrumpido por átomos de oxígeno es preferentemente un resto polioialquileno, un resto poliéter y/o un resto poliéteralcoxi, o

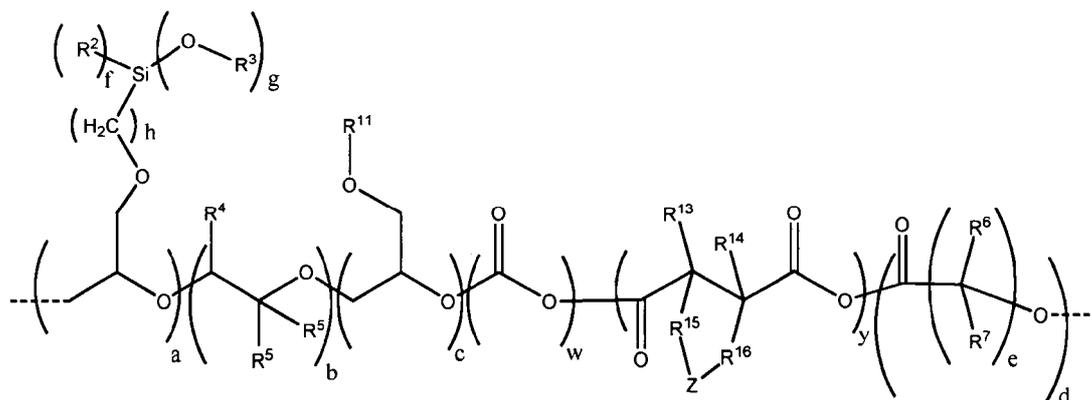
50

D^X puede ser un grupo fenólico condensado una o varias veces,

o de forma particularmente preferida D^X puede ser un resto t-valente de un alcohol hidroxilado t veces, polieterol, poliesterol, siloxano, polieterol perfluorado o (poli)uretano, preferentemente poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polieterésteres o poliéteres perfluorados OH-funcionales y polímeros mixtos de los mismos, de forma especialmente preferida poliéteres o poliésteres con OH-funcionales,

55

y en la que D^A es un fragmento de la fórmula (II)



Fórmula (II)

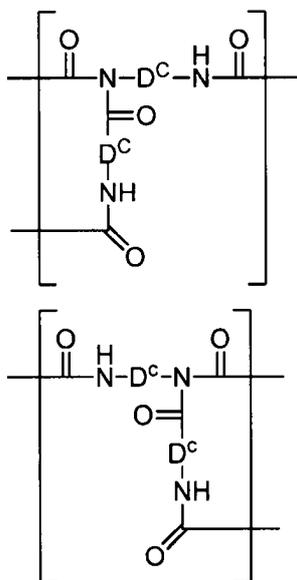
definiéndose a a h, w e y, R² a R¹⁶ y Z, independientemente uno de otro, como en la fórmula (Ia),

5 con la condición de que la suma de todos los índices b de las fórmulas (Ia) y (II) sea al menos 5, preferentemente al menos 10, de forma especialmente preferida al menos 15, y la suma de todos los índices a de las fórmulas (Ia) y (II) debe ser superior a 2,

10 UR son, independientemente uno de otro, restos divalentes iguales o diferentes de la forma -U-D^C-U-, en la que U es un grupo -C(O)-NH- unido a través del nitrógeno a D^C, y

15 D^C, independientemente uno de otro, es un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene 1 a 30 átomos de carbono, seleccionado de entre restos alquilo, alqueno, arilo o alcarilo, que puede estar dado el caso interrumpido por heteroátomos tales como O, N y/o S, es un grupo arilo o alcarilo, siendo preferentemente D^C un resto hidrocarburo divalente con 6-30 átomos de carbono, siendo D^C de forma especialmente preferida un resto isoforona,

20 AP, independientemente uno de otro, son restos iguales o diferentes de la fórmula general (IIIa) o (IIIb)



Fórmula (IIIa)

Fórmula (IIIb)

25 2. Polímeros modificados con alcoxisililo según la reivindicación 1, caracterizados por que en la fórmula (I) la relación del índice a de los fragmentos M con respecto a D obedece a la siguiente desigualdad: a (M) > 2 * a (D).

3. Polímeros modificados con alcoxisililo según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que, en la fórmula (I),

30 i = 1 a 2, preferentemente más de 1 a 2, de forma particularmente preferida 2

$j = 1$ a 6, preferentemente 1, 2, 3 o 4

$u = j + 1$

5 $v = 0$,

en la que M corresponde a la fórmula (Ia) con

10 $a = 0,1$ a 50, preferentemente 0,5 a 20, de forma más preferida 1 a 4,

$b = 10$ a 500, de forma más preferida 12 a 100,

$c = 0$ a 20, preferentemente 0 a 4

15 $d = 0$ a 20, preferentemente 0

$w = 0$ a 20, preferentemente 0

20 $y = 0$ a 20, preferentemente 0,

$e = 1$ a 10,

$f = 0$ a 2,

25 $g = 1$ a 3,

con la condición de que $g + f = 3$,

y $h = 1, 2$ o 3 y

30 y en la que D corresponde a la fórmula (II) con

$a = 0$ a 10, preferentemente más de 0,1 a 5, de forma más preferida 0,2 a 2, especialmente 0,25 a 1,

35 $b = 10$ a 700, de forma más preferida 12 a 350,

$c = 0$ a 20, preferentemente 0 a 10

40 $d = 0$ a 20, preferentemente 0

$w = 0$ a 20, preferentemente 0

$y = 0$ a 20, preferentemente 0,

45 $e = 1$ a 10,

$f = 0$ a 2,

$g = 1$ a 3,

50 con la condición de que $g + f = 3$,

y $h = 1, 2$ o 3

55 y en la que las definiciones de los restos que no se especifican explícitamente son las definidas anteriormente en la reivindicación 2,

y en la que para UR se aplica que

60 UR independientemente uno de otro, son restos divalentes iguales o diferentes de la forma $-U-D^C-U-$, en la que D^C independientemente uno de otro, es un resto hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 30 átomos de carbono, siendo D^C de forma especialmente preferida un resto isofoforona.

65 4. Procedimiento para la preparación de los polímeros modificados con alcoxisililo de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de

(1) hacer reaccionar al menos un iniciador dihidroxi-funcional (A) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo,

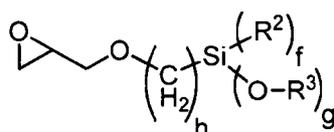
5 (2) hacer reaccionar al menos un iniciador monohidroxi-funcional (B) seleccionado del grupo de los alcoholes o polieteroles con al menos un óxido de alquileno y al menos un epóxido que porta grupos alcoxisililo y

(3) hacer reaccionar los productos de las etapas del procedimiento (1) y (2) con al menos un diisocianato y, dado el caso, otros reactantes.

10 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que la etapa del procedimiento (3) se lleva a cabo en dos etapas, en el que en la primera etapa (3a) en primer lugar se hace reaccionar el producto de alcoxilación H-D-H de la etapa del procedimiento (1) con un diisocianato de forma que se forme un intermedio NCO-funcional, que a continuación se hace reaccionar en la segunda etapa (3b) con el producto de alcoxilación monohidroxi-funcional H-M de la etapa del procedimiento (2) para dar el polímero final.

15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por que en la etapa del procedimiento (3), en la segunda etapa (3b) se utilizan además de los productos de alcoxilación monohidroxi-funcionales H-M modificados con alcoxisililo, también compuestos H-M no modificados con alcoxisililo.

20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6 para la preparación de polímeros modificados con alcoxisililo según la fórmula (I), caracterizado por que, en las etapas (1) y (2), se hacen reaccionar al menos un compuesto de la fórmula general (V)



25 Fórmula (V)

con f, g, h, R^2 y R^3 según la fórmula (Ia) y (II)

30 y al menos un óxido de alquileno, preferentemente óxido de propileno y dado el caso óxido de etileno.

35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que el iniciador dihidroxi-funcional de la etapa del procedimiento (1) se selecciona de entre polieteroles, policarbonatopoliolios y polietercarbonatos y el iniciador monohidroxi-funcional de la etapa del procedimiento (2) se selecciona preferentemente de entre butanol, etanol y polieterol.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que en la etapa del procedimiento (3) se utiliza isoforonadiisocianato como diisocianato.

40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9 para la preparación de polímeros modificados con alcoxisililo con una resistencia mejorada al desgarre progresivo.

45 11. Composición endurecible que contiene al menos un polímero modificado con alcoxisililo de las reivindicaciones 1 a 3, preferentemente preparado mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 10, y al menos un catalizador de endurecimiento.

50 12. Composición endurecible según la reivindicación 11, caracterizada por que la composición contiene además uno o varios promotores de la adhesión y/o uno o varios agentes químicos de secado de humedad, en la que como promotor de la adhesión está contenido preferentemente 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano o amino/alquil-alcoxisilanos oligoméricos y como agentes químicos de secado de humedad, preferentemente viniltrimetoxisilano o viniltrimetoxisilano.

13. Uso de las composiciones de las reivindicaciones 11 y/o 12 para aplicaciones de adhesivo y/o sellante.

55 14. Uso de polímeros modificados con alcoxisililo de las reivindicaciones 1 a 3 para el refuerzo, la nivelación, la modificación, la unión adhesiva, el sellado y/o el recubrimiento de sustratos.

60 15. Uso de polímeros modificados con alcoxisililo de las reivindicaciones 1 a 3, especialmente según la reivindicación 2, en composiciones endurecibles, preferentemente según la reivindicación 11 o 12, para mejorar la resistencia al desgarre progresivo.