

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 500**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2017** **E 17167870 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 3395847**

54 Título: **Agentes de acoplamiento de silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KRAGL, UDO;
DAMKE, JAN-ERIK;
KLEIN, JOHANN;
MEJIA, ESTEBAN y
BRISAR, ROK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 785 500 T3

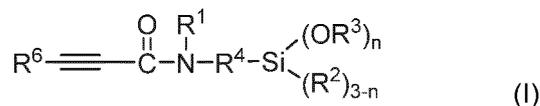
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Agentes de acoplamiento de silano

- 5 La presente invención se refiere a poliuretanos sililados obtenibles haciendo reaccionar al menos un polioliol, al menos un poliisocianato, al menos un silano funcionalizado con amida y a sus métodos de preparación, a composiciones curables que comprenden el poliuretano sililado y a su uso como adhesivo, sellante, espuma en aerosol y/o revestimiento.
- 10 Se conocen sistemas poliméricos que tienen grupos reactivos alcoxisililo. En presencia de humedad atmosférica, estos polímeros terminados en alcoxisilano son capaces de condensarse entre sí incluso a temperatura ambiente, eliminando los grupos alcoxi. Dependiendo del contenido de grupos alcoxisililo y su estructura, esto provoca que se formen principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente gruesa (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (termoestables).
- 15 Los adhesivos y sellantes de un componente, de curado con humedad han desempeñado un papel importante en muchas aplicaciones técnicas durante años. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano que tienen grupos isocianato libres y de los adhesivos y sellantes de silicona tradicionales basados en dimetil polisiloxanos, el uso de los denominados adhesivos y sellantes de silano modificado también ha ganado terreno en los últimos tiempos. En comparación con adhesivos y sellantes de poliuretano, los adhesivos y sellantes modificados con silano tienen la ventaja de estar libres de grupos isocianato, en particular diisocianatos monoméricos y también se distinguen por un amplio espectro de adhesión en una amplia gama de sustratos sin pretratamiento de la superficie con imprimadores.
- 20 Los polímeros con protección terminal con grupos alcoxisilano unidos con uretano, que se obtienen por reacción de isocianatosilanos y alcoholes, generalmente presentan problemas importantes relacionados con su alta viscosidad y su estabilidad térmica relativamente baja. Los grupos de uretano presentan una ventaja importante sobre los enlaces de urea debido a su enlace de hidrógeno intermolecular más débil, dando como resultado polímeros con viscosidades más bajas. Wilkes *et al.* investigan en profundidad la influencia de los enlaces de hidrógeno en los poliuretanos (Sami, S.; Yildirim, E.; Yurtsever, M.; Yurtsever, E.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Wilkes, G. L.; Polymer, 2014. 55(18): p. 4563-4576).
- 25 Mostraron que pueden formarse estructuras ordenadas dentro de la matriz polimérica, que están conectadas por enlaces de hidrógeno. Estos llamados "segmentos duros" restringen el movimiento de la cadena y, por lo tanto, aumentan la viscosidad del polímero.
- 30 Los aminoalcoxisilanos se usan con frecuencia en formulaciones adhesivas como agentes de protección final de polímero para composiciones curables por humedad. Se describen diversos aminoalcoxisilanos usados para polímeros de protección terminal en las patentes de EE.UU. N.º 3632557, 6162938, 5364955 etcétera. El grupo funcional resultante de la reacción de la amina con polímeros terminados en isocianato es la urea. El enlace de urea sirve como un grupo importante en las formulaciones adhesivas debido a su estabilidad y carácter hidrófilo. Sin embargo, su capacidad para formar fuertes enlaces de hidrógeno aumenta significativamente la viscosidad del prepolímero después de la protección final. El aumento de la viscosidad limita la capacidad de procesamiento del producto final y debe evitarse en algunos casos. Además, los alcoxisilanos con funcionalidad amina primaria son extremadamente reactivos frente a muchos electrófilos, por ejemplo, como isocianatos, aldehídos y anhídridos, lo que los hace difíciles de manejar y almacenar. Las reacciones rápidas y altamente exotérmicas imponen dificultades de procesamiento y seguridad a mayor escala. Adicionalmente, las altas velocidades de reacción a menudo dan como resultado baja selectividad de reacción y oligomerización.
- 35 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de los agentes de acoplamiento, preferentemente agentes de protección terminal (también llamados "protectores terminales") que hacen disponible proporcionar polímeros modificados con silano que superan los inconvenientes mencionados anteriormente.
- 40 El objeto de la presente invención es por lo tanto proporcionar polímeros modificados con silano que superen los inconvenientes mencionados anteriormente.
- 45 Se ha descubierto sorprendentemente que el objeto se logra mediante la introducción de silanos funcionalizados con amida que tienen la fórmula general (I) como se describe en el presente documento. La introducción del silano funcionalizado con amida que tiene la fórmula general (I) afecta la viscosidad del prepolímero y las propiedades mecánicas de la composición curada.
- 50 Los agentes de acoplamiento de silano que tienen la fórmula general (I) como se describe en el presente documento pueden usarse como un aditivo, agente de protección terminal, agente de tratamiento de superficies, etc. en adhesivos, preferentemente basados en poliéteres, sellantes, espuma en pulverizador y revestimientos en muchas áreas tales como construcción, electrónica, comunicación, aeroespacial, cosmética y medicina, etc.
- 55 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un poliuretano sililado obtenible haciendo reaccionar:
- 60 a) al menos un polioliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol;

- b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
 c) al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I)



5

en donde

R¹ es hidrógeno; R² y R³ son iguales o diferentes e, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, más preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, lo más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo; R⁴ se selecciona de restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto etilo, n-propilo o n-butilo; R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo; y n es 0, 1, 2 o 3, preferentemente 3.

La frase "al menos uno", como se usa en el presente documento, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Con referencia a un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. "Al menos un polímero" por lo tanto significa, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que puede usarse un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes.

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

De acuerdo con la presente invención, se usa preferentemente un poliol de poliéter como el poliol. Un "poliéter" se entiende para el fin de la presente invención como un polímero cuya unidad de repetición contiene funcionalidades de éter C-O-C en la cadena principal. Los polímeros que tienen grupos éter laterales, tales como éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de éter vinílico, así como poliacetales, por lo tanto, no están abarcados por esta definición.

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

En realizaciones preferidas de la presente invención, el poliol es un polioxialquileno, en particular óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno.

Los poliéteres que se han modificado por polímeros vinílicos también son adecuados para su uso como un componente poliol. Productos tales como estos son obtenibles, por ejemplo, polimerizando estireno y/o acrilonitrilo o una mezcla de los mismos, en presencia de poliéteres.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el poliol tiene una polidispersidad (PD) de menos de 2, más preferentemente menos de 1,5 y lo más preferentemente menos de 1,3.

El peso molecular promedio en número M_n, se entiende como el peso molecular aritméticamente promediado del polímero. Este, como el peso molecular promedio en peso M_w, puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, también SEC) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente según DIN 55672-1:2007-08, preferentemente a 35 °C. Este método es conocido por un experto en la materia. La polidispersidad deriva de los pesos moleculares promedio M_w y M_n. Esta se calcula como PD=M_w/M_n.

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

Pueden lograrse propiedades viscoelásticas particularmente ventajosas si los polímeros de polioxialquileno que

poseen una distribución estrecha de peso molecular y, por lo tanto, una baja polidispersidad, se usan como esqueletos poliméricos. Estos pueden fabricarse, por ejemplo, mediante la denominada catálisis de cianuro de doble metal (catálisis DMC). Estos polímeros de polioialquileno son notables por una distribución de peso molecular particularmente estrecha, un peso molecular promedio alto y una cantidad muy pequeña de dobles enlaces en los extremos de las cadenas poliméricas. Los polímeros de polioialquileno de este tipo tienen una polidispersidad PD de como máximo 1,7.

Los esqueletos orgánicos particularmente preferidos son, por ejemplo, poliéteres que tienen una polidispersidad de aproximadamente 1,01 a aproximadamente 1,3, en particular aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,18, por ejemplo, aproximadamente 1,08 a aproximadamente 1,11.

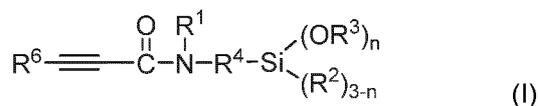
En realizaciones preferidas de la presente invención, el polioliol tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 1000 a 50.000 g/mol, preferentemente de 4000 a 30.000 g/mol, más preferentemente de 4000 a 25.000 g/mol. El poliéter polioliol que tiene un peso molecular promedio en número de 4.000 a 22.000, en particular de 4.000 a 15.000 g/mol, se prefiere particularmente.

Las mezclas de múltiples polímeros que tienen diferentes pesos moleculares, también pueden usarse de acuerdo con la presente invención en lugar de polímeros puros. En este caso, las declaraciones con respecto a la polidispersidad y el peso molecular, deben entenderse de tal manera que, ventajosamente, cada uno de los polímeros en que se basa la mezcla exhibe una polidispersidad en el intervalo preferido, pero los intervalos de peso molecular preferidos se refieren al valor promedio de toda la mezcla de los polímeros que se usan.

Los polímeros comúnmente usados son homo- y copolímeros de polioximetileno, poliuretanos, butiratos de vinilo, polímeros de vinilo, por ejemplo, polímeros que contienen cloruro de vinilo y/o acetato de vinilo, rayón, copolímeros de etileno tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, gomas orgánicas, mezclas de diferentes polímeros sililados, de tal manera que la estructura principal también pueda contener grupos sililo. Algunos ejemplos incluyen poliéteres basados en óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano, poliacrilato y polimetacrilato. De las estructuras principales de polímero mencionadas anteriormente, se prefieren los poliéteres y poliuretanos. Los poliéteres basados en óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno, en particular polipropilenglicol, se prefieren particularmente. Los polímeros que contienen poliéteres como estructura principal exhiben una estructura flexible y elástica en la estructura principal del polímero. Las composiciones que exhiben propiedades elásticas sobresalientes pueden fabricarse con ellas. Los poliéteres no son solamente flexibles en su marco, sino que también son fuertes al mismo tiempo. Por ejemplo, no son atacados o descompuestos por el agua y las bacterias y, por lo tanto, son notables por su relativa estabilidad (en contraste con los poliésteres) con respecto a las influencias ambientales. El polímero, hecho de una estructura principal orgánica que tiene átomos de carbono en la cadena principal, contenido en el adhesivo o sellante de reticulación de silano de acuerdo con la presente invención, no incluye polímeros inorgánicos tales como, por ejemplo, polifosfatos, polisilanos, polisiloxanos, polisulfuros. La ventaja de la realización de acuerdo con la presente invención, en particular del uso de poliuretanos y poliéteres, en comparación con aglutinantes basados en silicona u otros polímeros inorgánicos, es una buena adhesión a una gran diversidad de sustratos, buena capacidad de propagación, sin contaminación del sustrato con siliconas y la estructura del marco altamente elástica.

Los poliisocianatos adecuados para la presente invención son preferentemente diisocianato o triisocianato, más preferentemente diisocianato. Pueden seleccionarse de diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, fumarato de bis (2-isocianatoetilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluoleno, diisocianato de hexahidro-1,3- o -1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,6-di-isocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-toluoleno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) o derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de los mismos, por ejemplo MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos con alquilo, por ejemplo diisocianato de mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano así como derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de los mismos, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, éster bisisocianatoetílico de ácido ftálico, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 4,4'-difenildiisocianato de éter 3,3-bisclorometílico, diisocianatos que contienen azufre tales como aquellos obtenibles haciendo reaccionar 2 mol de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o dihidroxihexilsulfuro, los di- y triisocianatos de los ácidos grasos di- y trímeros, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados anteriormente. También es posible usar como poliisocianatos isocianatos trivalentes o de mayor valencia como aquellos obtenibles, por ejemplo, por oligomerización de diisocianatos, en particular por oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Algunos ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de valencia más alta son los triisocianuratos de HDI o IPDI o mezclas de los mismos, o triisocianuratos mixtos de los mismos, así como poliisocianato de polifenilmetileno obtenible por fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

En la fórmula general (I)



5 R^1 es hidrógeno; R^2 y R^3 son iguales o diferentes e, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo que
 10 consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que
 tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, R^2 y R^3 son,
 independientemente entre sí, restos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo,
 etilo o n-propilo. R^4 se selecciona de restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos,
 15 preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono,
 más preferentemente resto etilo, n-propilo o n-butilo. R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos
 hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de
 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Preferentemente R^6 se selecciona de restos
 alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo. n es 0, 1, 2 o 3,
 preferentemente 3.

15 La frase "restos hidrocarburo sustituidos", como se usa en este respecto, significa que uno o más átomos de carbono
 y/o átomo o átomos de hidrógeno de los restos hidrocarburo se reemplazan por al menos un heteroátomo o
 heteroátomos o grupo o grupos funcionales. Los grupos heteroalquilo en donde uno o más átomos de carbono están
 20 reemplazados por heteroátomo o heteroátomos, particularmente seleccionados de O, S, N y/o Si, se obtienen
 mediante el reemplazamiento de uno o más átomos de carbono por heteroátomo o heteroátomos. Los ejemplos de
 tales grupos heteroalquilo son, sin limitación, metoximetilo, etoxietilo, propoxipropilo, metoxietilo, isopentoxipropilo,
 etilaminoetilo, trimetoxipropilsililo, etc. Los grupos funcionales que pueden reemplazar los átomos de hidrógeno se
 25 seleccionan particularmente de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, cicloalquilo C₃₋₈, arilo
 C₆₋₁₄, un anillo heteroarilo de 5-10 miembros, en donde 1 a 4 átomos que constituyen el anillo independientemente
 son nitrógeno, oxígeno o azufre y un anillo heteroalíclico de 5-10 miembros, en donde 1 a 3 átomos que constituyen
 el anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre.

El compuesto de silano funcionalizado con amida que tiene la fórmula general (I) es obtenible haciendo reaccionar al
 30 menos un aminosilano que tiene un grupo amino primario con al menos un compuesto que tiene la fórmula general (II)



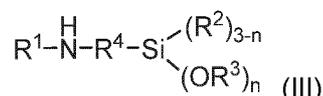
en donde

35 R^5 es un grupo hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, restos alcoxi o ariloxi que tienen
 de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente restos alcoxi que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar
 interrumpido por al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y/o S, alcóxido, triflato, tosilato y halógenos,
 preferentemente Cl o Br, más preferentemente Br; y R^6 es el mismo que se define para la fórmula general (I).

40 En realizaciones preferidas, R^5 se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y restos alcoxi que tienen
 de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente restos alcoxi que tienen de 1 a 8 átomos de carbono. En realizaciones
 más preferidas, el compuesto que tiene la fórmula general (II) es un compuesto carboxilo funcional insaturado.

Puede usarse una carbodiimida como agente de deshidratación cuando el compuesto que tiene la fórmula general (II)
 45 es un ácido carboxílico. Las carbodiimidas adecuadas se seleccionan del grupo que consiste en *N,N'*-
 díciclohexilcarbodiimida, metyoduro de 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida, 1-*terc*-butil-3-etilcarbodiimida,
N,N'-di-*terc*-butilcarbodiimida, *N,N'*-diisopropilcarbodiimida, *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida, 1,3-di-*p*-
 toliilcarbodiimida, *N,N'*-dibutitcarbodiimida, *N,N'*-di(*terc*butil)carbodiimida, *N,N'*-dibencilcarbodiimida. Las carbodiimidas
 50 preferidas son *N,N'*-díciclohexilcarbodiimida y *N,N'*-diisopropilcarbodiimida.

En realizaciones preferidas, el aminosilano que tiene un grupo amino primario tiene la fórmula general (III)



55 en donde, R^1 a R^4 y n son los mismos que los definidos para la fórmula general (I).

Preferentemente, el aminosilano es aminoalquilenalcoxisilano. Más preferentemente, el aminoalquilenalcoxisilano se
 selecciona del grupo que consiste en gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-

aminopropilmetildietoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmetildiisopropoxisilano, alfa-aminometiltrietoxisilano, alfa-aminometiltrimetoxisilano, alfa-aminometildietoximetilsilano, alfa-aminometildimetoximetilsilano, alfa-aminometiltriisopropoxisilano, alfa-aminometildiisopropoximetilsilano, gamma-aminopropilsilanotriol, gamma-aminopropilmetilsilanodiol o mezclas de los mismos.

R⁶ se selecciona por preferencia de restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, que puede contener grupos OH, grupos epoxi o alcoxi. Se prefieren particularmente los restos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Esto es ventajoso porque los aditivos de bajo peso molecular con R⁶ < C₈ tienden a tener puntos de fusión más bajos y pueden incorporarse fácilmente. Los aditivos con R⁶ > C₈ tienden a ser cerosos y, como resultado, son más difícilmente procesables y tienden a contribuir a la acumulación de una viscosidad indeseablemente alta en el aglutinante. Lo más preferentemente, R⁶ se selecciona de resto metilo, etilo o n-propilo.

Si se usan compuestos en que R⁶ representa una cadena más larga, el efecto aditivo deseado se logra por medio de sustancias que comprenden menos silano en términos absolutos. El número absoluto de puntos de red adicionales (= densidad de red), que contribuyen a un aumento de la viscosidad, la fuerza y la fragilidad, es de esta manera más pequeño. Con un número menor de puntos de red, se observan adhesivos o sellantes que son más elásticos y alargamientos de polímeros más altos.

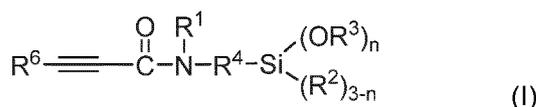
La síntesis de silano funcionalizado con amida que tiene la fórmula general (I) habitualmente se lleva a cabo a un amplio intervalo de temperaturas, por ejemplo, de -10 a 120 °C. Para los reactivos sensibles a la temperatura (como el ácido propiólico) se prefieren temperaturas más bajas, que van desde -10 a 30 °C en atmósfera de argón o de nitrógeno. Habitualmente los compuestos que tienen la fórmula general (II), preferentemente compuestos carboxilo funcionales, se añaden en un exceso del 5 al 30 %. Los compuestos con funcionalidad carboxilo sin reaccionar se retiran después de la reacción usando vacío.

La reacción se lleva a cabo en disolventes polares sin agua como tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano, etilenglicol, dimetil éter, dietil éter, benceno, acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, isopropanol, butanol, etilenglicol, n-propanol, etanol, metanol, cloroformo, clorometano, preferentemente en diclorometano.

Los tiempos de reacción varían de 0,5 a 12 horas, preferentemente de 1 a 3 horas.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar un poliuretano sililado haciendo reaccionar:

- a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol;
- b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
- c) al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I)



en donde

R¹ es hidrógeno; R² y R³ son iguales o diferentes e, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, R² y R³ son, independientemente entre sí, restos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo. R⁴ se selecciona de restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto etilo, n-propilo o n-butilo. R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. Preferentemente R⁶ se selecciona de restos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo. n es 0, 1, 2 o 3, preferentemente 3.

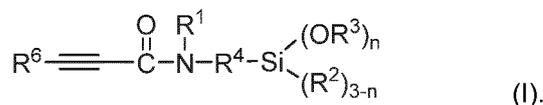
Los silanos funcionalizados con amida de fórmula general (I) pueden añadirse a prepolímeros terminados en NCO o pueden mezclarse con poliisocianatos antes de la reacción con polioles.

En realizaciones preferidas de la presente invención, sin limitación, el poliuretano sililado puede obtenerse

- (a) haciendo reaccionar al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol con al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos con respecto al grupo OH del poliol o polioles para formar un

prepolímero de poliuretano terminado en NCO; y

(b) haciendo reaccionar dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I) como se describe en el presente documento



5

De acuerdo con las realizaciones preferidas anteriormente descritas de la presente invención, un exceso estequiométrico del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos con respecto al grupo OH del poliol o polioles usados es preferentemente igual a 1,01 a 2,0, más preferentemente de 1,05 a 1,5. Esto asegura que se forma un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato terminales como producto de reacción.

10

El prepolímero de poliuretano terminado en NCO obtenido de este modo se hace reaccionar con al menos un silano con funcionalidad amida que tiene la fórmula general (I) para obtener el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención, que preferentemente comprende grupos alcóxisililo como grupos terminales reactivos. Esto requiere que al menos una molécula del compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) se use para cada grupo isocianato del prepolímero de poliuretano, preferentemente, el compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) se usa con un ligero exceso estequiométrico.

15

Las realizaciones descritas anteriormente pueden realizarse en las siguientes condiciones. En la primera etapa al menos un poliol y al menos un compuesto funcional isocianato (poliisocianato) se mezclan durante 0,5 a 5 horas a una temperatura de -10 a 150 °C, preferentemente de 25 a 100 °C. En la segunda etapa se añade como protector terminal al menos un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I). La temperatura de reacción adecuada está en un intervalo entre -10 y 150 °C, preferentemente entre 25 y 100 °C, más preferentemente entre 60 y 90 °C. El tiempo de reacción depende en gran medida del compuesto funcional isocianato seleccionado, del protector terminal y el catalizador empleados y está en un intervalo de 1 a 72 horas, preferentemente de 6 a 12 horas. Las reacciones anteriores generalmente se realizan sin usar un disolvente. Sin embargo, en caso de alta viscosidad de la mezcla de reacción, pueden usarse disolventes. Los disolventes útiles son acetona, butanona, acetato de etilo, tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano y etilenglicol dimetil éter, hexano, heptano, pentano, ciclohexano y benceno.

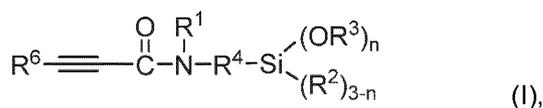
20

25

En realizaciones alternativas de la presente invención, sin limitación, el poliuretano sililado puede obtenerse

30

(a) haciendo reaccionar al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I) como se describe en el presente documento



35

con un exceso estequiométrico del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos con respecto al grupo amino del silano o silanos funcionalizados con amida de fórmula general (I) como se describe en el presente documento; y

(b) haciendo reaccionar el producto de reacción obtenido en la etapa (a) con al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol.

40

De acuerdo con las realizaciones alternativas anteriormente descritas de la presente invención, un exceso estequiométrico del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos con respecto al grupo amino del silano o silanos funcionalizados con amida de fórmula general (I) usada es preferentemente igual a 1,1 a 3,0, más preferentemente de 1,5 a 2,5.

45

Las realizaciones alternativas descritas anteriormente pueden realizarse en las siguientes condiciones. En la primera etapa, al menos un compuesto de silano que tiene la fórmula general (I) y al menos un compuesto isocianato funcional (poliisocianato) se mezclan durante 0,1 a 5 horas a una temperatura de -10 a 150 °C, preferentemente de 0 a 80 °C. En la segunda etapa se añade al menos un poliol al protector terminal terminado con NCO. La temperatura de reacción adecuada está en un intervalo entre -10 y 150 °C, preferentemente entre 25 y 100 °C, más preferentemente entre 60 y 90 °C. El tiempo de reacción depende en gran medida del compuesto funcional isocianato seleccionado, del protector terminal y el catalizador empleados y está en un intervalo de 1 a 72 horas, preferentemente de 6 a 12 horas. La reacción para formar un protector terminal terminado en NCO generalmente se realiza sin usar un disolvente. Sin embargo, en casos de alta viscosidad de la mezcla de reacción, pueden usarse disolventes. Los disolventes útiles son acetona, butanona, acetato de etilo, tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano y etilenglicol dimetil éter, hexano, heptano, pentano, ciclohexano y benceno.

50

55

Alternativamente, el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención es obtenible mediante síntesis en un

solo recipiente mezclando al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol, al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, y al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I) como se describe en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones de acuerdo con la presente invención, los métodos mencionados anteriormente para preparar un poliuretano sililado comprenden además una etapa de añadir al menos un catalizador. En principio, puede usarse cualquier compuesto que pueda catalizar la reacción de un grupo hidroxilo y un grupo isocianato para formar un enlace de uretano.

10 Los catalizadores adecuados son ácidos organometálicos de Lewis como: compuestos de hierro o estaño, en particular los compuestos de 1,3-dicarbonilo de hierro o de estaño di- o tetravalente, carboxilatos de estaño (II) o dicarboxilatos de dialquilestaño (IV) o los dialcoxilatos correspondientes, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, ditridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato de estaño (II), fenolato de estaño (II), diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dimetilmaleato de dioctilestaño, dietilmaleato de dioctilestaño, dibutilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño tales como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopróxido de dibutilestaño; óxidos de estaño tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño, productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico o los acetilacetatos de estaño di- o tetravalente.

También es posible usar titanatos de alquilo, tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, compuestos de organoaluminio tales como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio, compuestos de quelato tales como tetraacetilacetato de circonio y tetraacetilacetato de titanio, octanoato de plomo, compuestos organosilícicos de titanio o tris-2-etilhexanoato de bismuto, compuestos ácidos tales como ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico o ácido ftálico, aminas alifáticas tales como butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina o laurilamina, diaminas alifáticas tales como, etilendiamina, hexildiamina o también poliaminas alifáticas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, compuestos heterocíclicos de nitrógeno, por ejemplo, piperidina, piperazina, aminas aromáticas tales como m-fenilendiamina, etanolamina, trietilamina etcétera.

También son adecuados los siguientes compuestos de estaño: sulfuro de di(n-butil)estaño (IV), óxido de di(n-butil)estaño (IV), óxido de di(n-octil)estaño (IV), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

También pueden usarse organilos de estaño que forman quelatos, por ejemplo di(acetilacetato) de di(n-butil)estaño (IV), di(acetilacetato) de di(n-octil)estaño (IV), di(acetilacetato) de (n-octil)(n-butil)estaño (IV).

40 Los catalizadores libres de estaño también se prefieren particularmente. Los haluros de boro, tales como trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triyoduro de boro o haluros de boro mixtos, pueden por lo tanto usarse adicionalmente como catalizadores de curado. Los complejos de trifluoruro de boro tales como, por ejemplo, dietil eterato de trifluoruro de boro (n.º CAS [109-63-71]), que, como líquidos, son más fáciles de manejar que los haluros de boro gaseosos, se prefieren particularmente.

Además de otros catalizadores, también pueden usarse bases de Lewis como: trimetilamina, trietilamina, trifenilborano, trifenilfosfina, 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 4-dimetilaminopiridina, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,8-bis(tetrametilguanidino)naftaleno, 2-*terc*-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, base de fosfazeno P₄-*t*-Bu, base de fosfazeno Pi-*t*-Bu-tris(tetrametileno), base de fosfazeno P₂-Et, base de fosfazeno P₂-*t*-Bu, base de fosfazeno P₄-*t*-Oct, base de fosfazeno Pi-*t*-Oct, imino-tris(dimetilamino)fosforano, 2-*terc*-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina. Los catalizadores preferibles son DBU y trietilamina.

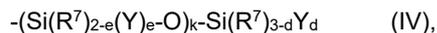
55 En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición curable que comprende al menos un poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención u obtenible por los métodos anteriormente mencionados de acuerdo con la presente invención.

60 Se entiende que una "composición curable" es una sustancia o mezcla de múltiples sustancias, que es curable por medidas físicas o químicas. En este sentido, estas medidas químicas o físicas pueden ser, por ejemplo, el suministro de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, pero también simplemente poniendo en contacto con la humedad atmosférica, agua o un componente reactivo. La composición cambia de un estado original a un estado que tiene una mayor dureza.

65 En realizaciones preferidas, la composición también contiene al menos un compuesto que tiene un grupo que contiene silicio hidrolizable y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100 a 1000 g/mol medido por GPC según

la DIN 55672-1:2007-08. Este compuesto se usa como agente de reticulación y además del grupo que contiene silicio hidrolizable puede contener otros grupos funcionales. El compuesto puede ser un agente de acoplamiento de silano.

Este tipo de agente de acoplamiento puede usarse como un agente de pegajosidad, como un agente que influye en las propiedades físicas, como un agente de secado, como una ayuda de dispersión o como una carga o similar. En particular, dicho agente de acoplamiento de silano puede actuar como un promotor de adhesión y aumentar la adhesión a diversas superficies, por ejemplo vidrio, aluminio, acero inoxidable, cinc, cobre, mortero, PVC, resinas acrílicas, poliéster, polietileno, polipropileno y policarbonato. Dicho agente de acoplamiento de silano puede incluir grupos reactivos que contienen silicio que pueden definirse de forma análoga a los grupos descritos anteriormente junto con el componente polimérico a). Alternativamente, los grupos también pueden ser aquellos de fórmula (IV):



donde R^7 se selecciona de un resto hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O-Si}(\text{R}^8)_3$, donde cada R^8 se selecciona independientemente de un resto de hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; cada Y se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo oxima o grupo alcoxi; y k es 0, 1 o 2; e es 0, 1 o 2 y d es 0, 1, 2 o 3, donde d y e no son ambos 0 y k es 0 o un número entero de 1 a 19, donde d no es 0 cuando k es 0.

El compuesto de fórmula (IV) puede contener grupos funcionales adicionales, incluyendo pero no limitado a grupos amina primaria, secundaria o terciaria, grupos mercapto, grupos epoxi, grupos carboxilo, grupos vinilo, grupos isocianato, grupos isocianurato, halógenos y similares.

Los ejemplos específicos de estos agentes de acoplamiento incluyen, pero no se limitan a, silanos que contienen grupos isocianato, tales como gamma-isocianato propiltrimetoxisilano, gamma-isocianato propiltriethoxisilano, gamma-isocianato propilmetildietoxisilano, gamma-isocianato propilmetildimetoxisilano, (isocianato de metilo)trimetoxisilano, (isocianato de metilo)metildimetoxisilano, (isocianato de metilo)triethoxisilano e (isocianato de metilo)dietoximetilsilano; silanos que contienen grupos amino, tales como gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmetildietoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminohexil)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(N-etilamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltriethoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-fenilaminometiltriethoxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano y N,N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina; silanos del tipo cetimina, tales como N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triethoxisilil)-1-propanamina; silanos que contienen grupos mercapto, tales como gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildimetoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano y mercaptometiltriethoxisilano; silanos que contienen grupos epoxi, tales como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano; carboxisilanos, tales como beta-carboxietiltriethoxisilano, beta-carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano y N-beta-(carboximetil)aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano; silanos que contienen grupos insaturados del tipo vinilo, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, gamma-metacriloloxipropilmetildimetoxisilano, gamma-acriloloxipropiltriethoxisilano y metacriloloximetiltrimetoxisilano; silanos que contienen halógeno, tales como gamma-cloropropiltrimetoxisilano; y silanos de isocianurato, tales como de tris(3-trimetoxisililpropil)isocianurato. Además, pueden usarse productos parcialmente condensados o productos de reacción de los silanos anteriormente mencionados. Los aminosilanos seleccionados del grupo que consiste en bis(trimetilsilil)amina, aminopropiltriethoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis[(3-triethoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]amina, aminopropilmetildietoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimetoxisilano y las combinaciones de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente se prefieren particularmente dentro del alcance de la presente invención.

Los ejemplos de compuestos de fórmula (IV) que no contienen grupos funcionales adicionales incluyen tetraalcoxisilanos (tetraalquilsilicatos), tales como tetrametoxisilano, tetraethoxisilano, etoxitrimetoxisilano, dimetoxidietoxisilano, metoxitriethoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-isopropoxisilano, tetra-n-butoxisilano, tetra-isobutoxisilano y tetra-t-butoxisilano; trialcóxisilanos, tales como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltriisopropoxisilano, metiltrifenoxisilano, etiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano y feniltrimetoxisilano; dialcoxisilanos, tales como dimetildimetoxisilano, dietildimetoxisilano y difenildimetoxisilano; monoalcoxisilanos, tales como trimetilmetoxisilano y trifenilmetoxisilano; alquilsispropoxisilanos, tales como dimetildiisopropoxisilano y metiltriisopropoxisilano; y los condensados parcialmente hidrolizados de estos silanos.

La composición curable también puede contener, además del poliuretano sillado mencionado anteriormente de

acuerdo con la presente invención, adyuvantes y aditivos, tales como catalizadores, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de adhesión y estabilizantes de UV, fungicidas, retardantes de llama, adyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color etcétera.

5 Un "plastificante" se entiende como una sustancia que disminuye la viscosidad de las composiciones y, de esta manera, facilita la procesabilidad. Los plastificantes hidrófilos sirven para mejorar la absorción de humedad y, de esta manera, mejoran la reactividad a bajas temperaturas. Son adecuados como plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético; ésteres de ácidos grasos superiores que tienen aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos que llevan grupos OH o epoxidados, ésteres y grasas de ácidos grasos, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico de alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico y ésteres basados en nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. Los ésteres asimétricos de éster de monoctilo de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Cognis Deutschland GmbH, Dusseldorf) son particularmente adecuados.

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

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

La composición de acuerdo con la presente invención puede contener hasta el 2 % en peso, por preferencia el 1 % en peso de estabilizantes, basándose en el peso total de la composición. Además, la composición de acuerdo con la presente invención puede contener además hasta el 7 % en peso, en particular hasta el 5 % en peso de antioxidantes, basándose en el peso total de la composición.

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

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

La composición de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente cargas. Los ejemplos adecuados aquí son tiza, polvo de cal, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales trituradas. Además, también pueden usarse cargas orgánicas, en particular negro de carbono, grafito, fibra de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, virutas de madera, paja picada y bagazo. Por otra parte, pueden añadirse fibras cortas tales como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliácilonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar o también fibra de polietileno. El aluminio en polvo también es igualmente adecuado como carga.

Los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados tienen ventajosamente un área superficial BET de 10 a 90 m²/g. Durante su uso, no provocan ningún aumento adicional de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, pero contribuyen al fortalecimiento de la composición curada.

Igualmente es concebible usar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados que tengan un área superficial BET más grande, ventajosamente 100-250 m²/g, en particular 110-170 m²/g, como carga. Debido al área superficial BET, el mismo efecto, por ejemplo fortalecer la composición curada, puede obtenerse en una fracción de peso inferior. De este modo, pueden usarse sustancias adicionales para mejorar la composición de acuerdo con la invención con respecto a otros requisitos.

Adicionalmente, las esferas huecas que tienen una cubierta mineral o una cubierta de plástico son adecuadas como carga. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que están disponibles en el mercado bajo el nombre comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas basadas en plástico, por ejemplo Expancel® o Dualite®, se describen en el documento EP 0 520 426 B1, por ejemplo. Estas están compuestas por sustancias inorgánicas u orgánicas, teniendo cada una un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente 500 µm o menos.

Para algunas aplicaciones, se prefieren las cargas que imparten tixotropía a las composiciones. Tales cargas también se describen como ayudas reológicas, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos hinchables tales como PVC. Para permitir que se extraigan fácilmente de un dispositivo de dosificación adecuado (un tubo, por ejemplo), tales composiciones tienen una viscosidad de 3000 a 15.000 mPa s, preferentemente de 40.000 a 80.000 mPa s o también de 50.000 a 60.000 mPa s.

Las cargas se usan preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

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

Para mejorar aún más la vida útil, a menudo es aconsejable estabilizar más la composición de acuerdo con la presente invención con respecto a la penetración de humedad usando agentes de secado. De manera ocasional, también existe la necesidad de disminuir la viscosidad del adhesivo o sellante de acuerdo con la presente invención para aplicaciones específicas, usando un diluyente reactivo. Todos los compuestos que sean miscibles con el adhesivo o sellante con una reducción de viscosidad y que posean al menos un grupo que sea reactivo con el aglutinante, pueden usarse como diluyentes reactivos.

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

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

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

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

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

También adecuados como promotores de adhesión, sin embargo, son los denominados agentes de pegajosidad, tales como resinas de hidrocarburo, resinas de fenol, resinas terpen-fenólicas, resinas de resorcinol o derivados de las mismas, ácidos de resina modificada o no modificada o ésteres de resina (derivados de ácido abiótico), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos y copolímeros que contienen anhídrido. La adición de resinas de poliepóxido en

pequeñas cantidades también puede mejorar la adhesión sobre muchos sustratos. Las resinas epoxi sólidas que tienen un peso molecular por encima de 700, en forma finamente molida, se usan preferentemente después para esto. Si los agentes adherentes se usan como promotores de adhesión, su naturaleza y cantidad dependen de la composición adhesiva/sellante y del sustrato sobre el que se aplica. Las resinas adherentes típicas (agentes adherentes), tales como, por ejemplo, resinas terpen-fenólicas o derivados de ácido de resina, pueden usarse en concentraciones entre el 5 y el 20 % en peso; los promotores de adhesión típicos, tales como poliaminas, poliaminoamidas, o resinas fenólicas o derivados de resorcinol, pueden usarse en el intervalo entre el 0,1 y el 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

A menos que se indique específicamente lo contrario, todos los valores porcentuales proporcionados junto con las composiciones descritas en el presente documento se refieren al % en peso, en cada caso basado en la mezcla en cuestión.

La composición curable de acuerdo con la invención se produce de acuerdo con métodos conocidos mezclando íntimamente los componentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo un mezclador de alta velocidad.

La presente invención también proporciona el uso de la composición curable que comprende el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención como adhesivos, sellantes, espuma en pulverizador y/o revestimientos. Las composiciones de acuerdo con la invención son, por lo tanto, adecuadas para unir adhesivamente plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales basados en madera, papel, materiales basados en papel, caucho y textiles, para pegar suelos, sellar elementos de construcción, ventanas, revestimientos de paredes y suelos y juntas en general. En este sentido, los materiales en cada caso pueden estar unidos adhesivamente a sí mismos o con cualquier otro de los materiales indicados.

En principio, en la presente invención, todas las características listadas en el contexto del presente texto, particularmente las realizaciones, los intervalos proporcionales, los componentes y otras características de la composición de acuerdo con la invención, del método de acuerdo con la invención y del uso de acuerdo con la invención identificados como preferidos y/o especiales, pueden implementarse en todas las combinaciones posibles y no mutuamente excluyentes, las combinaciones de características identificadas como preferidas y/o especiales considerándose también como preferidas y/o especiales.

Los siguientes ejemplos se usan para explicar la invención; sin embargo, la invención no se limita a ellos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de *N*-2-propinamida-3-propiltrióxosilano

En un matraz seco de fondo redondo en atmósfera de argón, se añadieron lentamente 8,948 g (21,7 mmol) de dicitohexilcarbodiimida (DCC) en diclorometano (DCM) al 50 % en peso a una solución de 1,82 g (26,06 mmol) de ácido propiólico en 10 ml de DCM y agitado durante 30 minutos a 0 °C. En lo sucesivo, se añadieron gota a gota a la solución 4,81 g (21,72 mmol) de (3-aminopropil)trióxosilano (AMEO con el nombre comercial Geniosil GF 93 de WACKER AG) y se agitó durante 90 minutos mientras la temperatura se elevaba lentamente de 0 °C a temperatura ambiente. Después de la reacción, la 1,3-dicitohexilurea precipitada se separó por filtración seguido de retirada del disolvente por coevaporación con tolueno a temperatura ambiente. El producto fue un líquido viscoso amarillo del 93 % de pureza.

Ejemplo 2: Protección terminal de polipropilenglicol usando *N*-2-propinamida-3-propiltrióxosilano

En un matraz seco de fondo redondo en atmósfera de argón, se mezclaron 10 g de polipropilenglicol Acclaim 4200 (PPG, número de OH $28 \pm 1,5$ mg de KOH/g) y 1,166 g (5,25 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y se agitó durante 1 hora a 70 °C. La mezcla se enfrió en lo sucesivo a temperatura ambiente. En el mismo matraz, se añadieron 1,36 g (5 mmol) de *N*-2-propinamida-3-propiltrióxosilano (Ejemplo 1) y 0,005 g (1 % en moles) de trietilamina. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Posteriormente se midió el espectro IR para confirmar que todos los grupos NCO reaccionaron. El prepolímero resultante parecía un líquido viscoso amarillo con una viscosidad de 23,92 Pa·s a 25 °C.

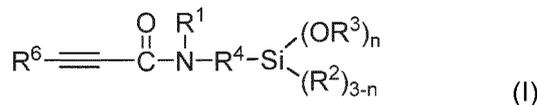
Ejemplo comparativo 1: Método de protección terminal usando (3-aminopropil)trióxosilano

En un matraz de fondo redondo evacuado en atmósfera de argón, se mezclaron 10 g de 4200 Acclaim PPG (número de OH $14 \pm 1,5$ mg de KOH/g) y 1,166 g (5,25 mmol) de IPDI y se agitó durante 1 hora a 70 °C. En el mismo matraz se añadieron 1,105 g (5 mmol) de (3-aminopropil)trióxosilano. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a 70 °C. Posteriormente se midió el espectro IR para confirmar que todos los grupos NCO reaccionaron. El prepolímero resultante parecía un líquido viscoso incoloro con una viscosidad de 73,08 Pa s a 25 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano sililado obtenible haciendo reaccionar:

- 5 a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol;
 b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
 c) al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I)



10 en donde

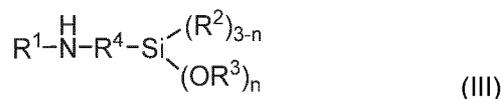
15 R^1 es hidrógeno; R^2 y R^3 son iguales o diferentes e, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, más preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, lo más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo; R^4 se selecciona de restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto etilo, n-propilo o n-butilo; R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo; y n es 0, 1, 2 o 3, preferentemente 3.

25 2. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el silano funcionalizado con amida de fórmula general (I) es obtenible haciendo reaccionar al menos un aminosilano que tiene un grupo amino primario con al menos un compuesto que tiene la fórmula general (II)



30 en donde R^5 es un grupo hidrolizable seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, restos alcoxi o ariloxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente restos alcoxi que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo seleccionado de N, O y/o S, alcóxido, triflato, tosilato y halógenos; y R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

35 3. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el aminosilano que tiene un grupo amino primario tiene la fórmula general (III)



40 en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y n son los mismos que se definieron anteriormente.

45 4. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliol es un poliol de poliéter.

5. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde n en las fórmulas generales (I) y (III) es 3.

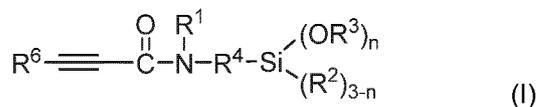
50 6. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R^3 se selecciona de restos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo o n-propilo.

7. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el poliuretano sililado puede obtenerse

55 (a) haciendo reaccionar al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol con al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos con respecto al grupo OH del poliol o polioles para formar un

prepolímero de poliuretano terminado en NCO; y

(b) haciendo reaccionar dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I)



5

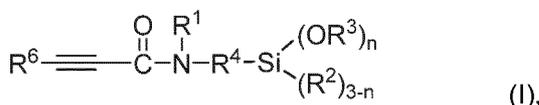
en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁶ y n son los mismos que se definieron anteriormente.

8. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde una relación molar del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos al grupo OH del poliol o polioles es de 1,01 a 2,0.

10

9. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el poliuretano sililado puede obtenerse

15 (a) haciendo reaccionar al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I)



20 en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁶ y n son los mismos que se definieron anteriormente, con un exceso estequiométrico del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos con respecto al grupo amino del silano o silanos de fórmula general (I); y

20

(b) haciendo reaccionar el producto de reacción obtenido en la etapa (a) con al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol.

25

10. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 9, en donde una relación molar del grupo NCO del poliisocianato o poliisocianatos al grupo amino del silano o silanos funcionalizados con amida de fórmula general (I) es de 1,1 a 3,0.

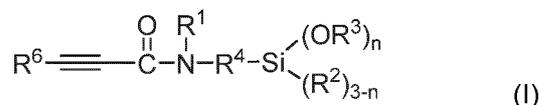
30 11. Un método para preparar un poliuretano sililado haciendo reaccionar

a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol;

b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y

c) al menos un silano funcionalizado con amida de fórmula general (I)

35



en donde

40 R¹ es hidrógeno; R² y R³ son iguales o diferentes e, independientemente entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, más preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, lo más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo; R⁴ se selecciona de restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto etilo, n-propilo o n-butilo;

45 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos hidrocarburo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferentemente restos alquilo o arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente resto metilo, etilo o n-propilo; y

50 n es 0, 1, 2 o 3, preferentemente 3.

50

12. Una composición curable que comprende el poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 u obtenible por el método de acuerdo con la reivindicación 11.

55 13. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la composición comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de la adhesión, estabilizadores UV, agentes reológicos,

disolventes y mezclas de los mismos.

14. Un adhesivo, sellante, espuma en pulverizador y/o revestimiento que comprende la composición curable de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.

5

15. Uso de la composición curable de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 como adhesivos, sellantes, espuma en pulverizador y/o revestimientos.