



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 819 301**

⑮ Int. Cl.:

**C09K 3/10** (2006.01)  
**C08G 18/46** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08L 101/10** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013 PCT/EP2013/060657**

⑧7 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174940**

⑨6 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13725618 (6)**

⑨7 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020 EP 2852635**

---

⑮ Título: **Composición a base de polímeros terminados con silano, la cual en el curado no escinde metanol**

⑩ Prioridad:

**23.05.2012 EP 12169153**

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.04.2021**

⑯ Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)**  
**Zugerstrasse 50**  
**6340 Baar , CH**

⑯ Inventor/es:

**CHOFFAT, FABIEN y**  
**NESTLER, MANUEL**

⑯ Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 819 301 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**

Composición a base de polímeros terminados con silano, la cual en el curado no escinde metanol

**5 Ámbito técnico**

La presente invención se refiere al ámbito de los adhesivos, compuestos sellantes y revestimientos elásticos a base de polímeros con funcionalidad silano.

**10 Estado de la técnica**

Las composiciones a base de polímeros con funcionalidad silano y su uso como adhesivos, compuestos sellantes o revestimientos, se conocen ya desde hace tiempo y se han descrito en múltiples ocasiones. Como polímeros con funcionalidad silano se usan a este respecto polímeros, los cuales están provistos de diferentes grupos silano reactivos a la humedad. Un criterio esencial para la selección de los grupos silano es a este respecto la reactividad de estos grupos. A través de la reactividad de los grupos silano se influye finalmente en gran medida en la velocidad de curado de la composición.

20 Se logran reactividades realmente buenas de forma conocida con dos sistemas. Éstos son por una parte composiciones a base de polímeros terminados con metoxisilano, por otra parte aquellos a base de polímeros terminados con  $\alpha$ -silano. Éstos últimos son por su parte particularmente reactivos cuando presentan grupos metoxi.

25 La desventaja del uso de polímeros terminados con metoxisilano es que mediante la reticulación con agua liberan metanol. En particular en el caso del uso en espacios interiores la liberación de metanol es problemática, dado que el metanol, y sobre todo sus metabolitos, son tóxicos para el ser humano y pueden conducir a efectos indeseados.

30 Otra desventaja de polímeros terminados con metoxisilano es que se curan preferentemente con la ayuda de compuestos de estaño orgánicos, los cuales por su parte, por motivos ecológicos y toxicológicos, no se adecuan para cualquier tipo de uso.

35 La desventaja de polímeros terminados con  $\alpha$ -silano es que son muy laboriosos de preparar y por esta razón no están disponibles comercialmente o son demasiado caros.

**Representación de la invención**

35 Es por lo tanto el objetivo de la presente invención poner a disposición una composición a base de polímeros con funcionalidad silano, la cual supere las desventajas del estado de la técnica y que se cure por completo sin estaño o compuestos de estaño orgánicos y sin la liberación de metanol.

40 Sorprendentemente ha podido verse ahora que composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 solucionan este objetivo.

45 La combinación de catalizadores específicos con compuestos, los cuales presentan al menos un grupo amidino, conduce a que composiciones a base de polímeros con funcionalidad silano con grupos terminales alcoxi, los cuales no son grupos metoxi, se curen por completo, no liberen a este respecto metanol y se encuentren por completo o esencialmente libres de estaño o compuestos de estaño orgánicos.

50 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Son objeto de las reivindicaciones dependientes formas de realización particularmente preferentes de la invención.

**Vías para la realización de la invención**

El objeto de la presente invención es una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

55 Los nombres de sustancias que empiezan por "poli", tales como poliol o poliisocianato, se refieren en el presente documento a sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que figuran en su nombre, por molécula.

60 El término "polímero" comprende en el presente documento por un lado un colectivo de macromoléculas químicamente homogéneas, que se diferencian sin embargo en cuanto al grado de polimerización, masa molar y longitud de cadena, que se preparó mediante una polirreacción (polimerización, poliadición, policondensación). El término comprende por otro lado también derivados de un colectivo de macromoléculas de este tipo, de polirreacciones, compuestos por tanto, que se obtuvieron mediante reacciones, tales como por ejemplo adiciones o sustituciones, de grupos funcionales en macromoléculas predeterminadas y que pueden ser químicamente homogéneas o químicamente no homogéneas. El término comprende además también los denominados prepolímeros, es decir, preproductos reactivos oligoméricos, cuyos grupos funcionales están implicados en la

estructura de macromoléculas.

El término "polímero de poliuretano" comprende todos los polímeros que se preparan según el denominado procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi o totalmente libres de grupos uretano. Son ejemplos de polímeros de poliuretano poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

En el presente documento, los términos "silano" u "organosilano" designan compuestos que por un lado presentan al menos uno, habitualmente dos o tres grupos alcoxi o grupos aciloxi unidos por medio de enlaces Si-O directamente al átomo de silicio, y por otro lado presentan al menos un resto orgánico unido por medio de un enlace Si-C directamente al átomo de silicio. Los silanos de este tipo son conocidos por el experto también como organoalcoxilanos u organoaciloxilanos. Los "tetraalcoxilanos" no representan por lo tanto de acuerdo con esta definición, organosilanos.

15 De manera correspondiente, el término "grupo silano" designa el grupo que contiene silicio unido al resto orgánico del silano, unido por medio del enlace Si-C. Los silanos, o sus grupos silano, tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con humedad. A este respecto se forman organosilanoles, es decir, compuestos de organosilicio que contienen uno o varios grupos silanol (grupos Si-OH) y, mediante reacciones de condensación posteriores, organosiloxanos, es decir, compuestos de organosilicio que contienen uno o varios grupos siloxano (grupos Si-O-Si).

20 El término "con funcionalidad silano" designa compuestos que presentan grupos silano. Los "polímeros con funcionalidad silano" son según esto polímeros que presentan al menos un grupo silano.

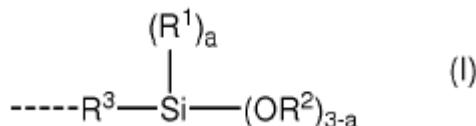
25 Como "aminosilanos" o "mercaptosilanos" se designan organosilanos cuyo resto orgánico presenta un grupo amino o un grupo mercapto. Como "aminosilanos primarios" se designan aminosilanos que presentan un grupo amino primario, es decir, un grupo NH<sub>2</sub> que está unido a un resto orgánico. Como "aminosilanos secundarios" se designan aminosilanos que presentan un grupo amino secundario, es decir, un grupo NH que está unido a dos restos orgánicos.

30 Los términos "organotitanato", "organozirconato" y "organoaluminato" designan en el presente documento compuestos que presentan al menos un ligando unido a través de un átomo de oxígeno al átomo de titanio, de zirconio o de aluminio.

35 Como "ligando multidentado" o "ligando quelante" se entiende en el presente documento un ligando que tiene al menos dos pares de electrones libres y que puede ocupar al menos dos puntos de coordinación del átomo central. Un ligando de dos dientes ocupará correspondientemente dos puntos de coordinación de un átomo central.

Por el "peso molecular" se entiende en el presente documento siempre el promedio de peso molecular M<sub>n</sub> (promedio en número).

40 La composición de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero P con funcionalidad silano con grupos terminales alcoxi, los cuales no son grupos metoxi, siendo estos grupos terminales, grupos terminales de la fórmula (I).



45 A este respecto el resto R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo o un grupo etilo.

50 El resto R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo con 2 a 12 átomos de C, en particular un grupo alquilo con 2 a 8 átomos de C, preferentemente un grupo etilo o un grupo isopropilo.

55 El resto R<sup>3</sup> representa un grupo alquíleno lineal o ramificado, dado el caso cíclico, con 1 a 12 átomos de C, dado el caso con partes aromáticas, y dado el caso con uno o varios heteroátomos, en particular con uno o varios átomos de nitrógeno.

55 El índice a representa un valor de 0 o 1 o 2, en particular un valor de 0.

En el caso más preferente se trata en el caso del resto R<sup>2</sup> de un grupo etilo, esto quiere decir por lo tanto, que en la composición de acuerdo con la invención, tal como se ha descrito anteriormente, los grupos terminales alcoxi del polímero P con funcionalidad silano, son grupos etoxi.

La ventaja de polímeros con funcionalidad silano, los cuales presentan como grupos terminales alcoxi, grupos etoxi,

es que durante la reticulación con agua se libera etanol, debido a lo cual las composiciones son inofensivas desde el punto de vista ecológico y toxicológico.

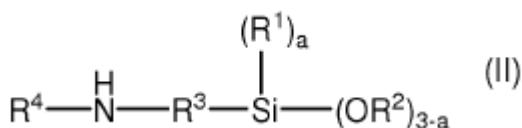
5 Dentro de un grupo silano de la fórmula (I),  $R^1$  y  $R^2$  representan respectivamente de forma independiente entre sí, los restos descritos. De este modo son posibles por ejemplo también compuestos de la fórmula (I), los cuales representan dietoxi-isopropoxisilanos ( $R^1 = \text{etilo}$ ,  $R^2 = \text{etilo}$ ,  $R^3 = \text{isopropilo}$ ).

10 En una primera forma de realización el polímero **P** con funcionalidad silano es un polímero de poliuretano **P1** con funcionalidad silano, que puede obtenerse mediante la reacción de un silano, el cual presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, con un polímero de poliuretano, el cual presenta grupos isocianato. Esta reacción se lleva a cabo preferentemente en una proporción estequiométrica de los grupos reactivos frente a grupos isocianato con respecto a los grupos isocianato de 1:1, o con un ligero exceso de los grupos reactivos frente a grupos isocianato, de modo que el polímero de poliuretano **P1** con funcionalidad silano resultante está por completo libre de grupos isocianato. En la reacción del silano, que presenta al menos un grupo reactivo con respecto a grupos isocianato, con un polímero de poliuretano, el cual presenta grupos isocianato, el silano puede en principio, aunque no de manera preferente, usarse de forma subestequiométrica, de modo que se obtenga un polímero con funcionalidad silano, el cual presente tanto grupos silano, como también grupos isocianato.

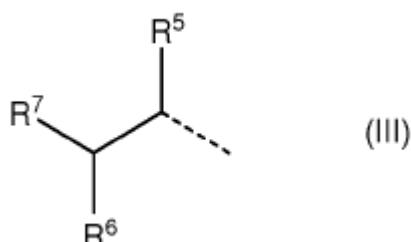
15

20 El silano, el cual presenta al menos un grupo reactivo con respecto a grupos isocianato, es por ejemplo un mercaptosilano o un aminosilano, en particular un aminosilano.

El aminosilano es preferentemente un aminosilano **AS** de la fórmula (II),



25 Habiéndose descrito ya anteriormente  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $a$  y representando  $R^4$  un átomo de hidrógeno o un resto de hidrocarburo monovalente, lineal o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, que presenta dado el caso partes cíclicas, o un resto de la fórmula (III).



30 A este respecto los restos  $R^5$  y  $R^6$  representan respectivamente de forma independiente entre sí un átomo de hidrógeno o un resto del grupo consistente en  $-R^8$ ,  $-\text{COOR}^8$  y  $-\text{CN}$ .

35 El resto  $R^7$  representa un átomo de hidrógeno o un resto del grupo consistente en  $-\text{CH}_2\text{-COOR}^8$ ,  $-\text{COOR}^8$ ,  $-\text{CONHR}^8$ ,  $-\text{CON}(R^8)_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OR}^8)_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^8$  y  $-\text{SO}_2\text{OR}^8$ .

40 El resto  $R^8$  representa un resto de hidrocarburo, que presenta dado el caso al menos un heteroátomo, con de 1 a 20 átomos de C.

45 Los ejemplos de aminosilanos **AS** adecuados son aminosilanos primarios tales como 3-aminopropiltriethoxsilano, 3-aminopropildietoximetsilano; aminosilanos secundarios tales como N-butil-3-aminopropiltriethoxsilano, N-fenil-3-aminopropiltriethoxsilano; los productos de la adición de Michael de aminosilanos primarios tales como 3-aminopropiltriethoxsilano o 3-aminopropildietoximetsilano en aceptores de Michael tales como acrilonitrilo, ésteres de ácido (met)acrílico, amidas de ácido (met)acrílico, diésteres de ácido maleico y de ácido fumárico, diésteres de ácido citrónico y diésteres de ácido itálico, por ejemplo N-(3-trimetoxisilil-propil)-amino-succinato de dimetilo y de dietilo; así como análogos de los aminosilanos mencionados con grupos isopropoxilo, n-propoxilo, así como correspondientes butoxilo, pentoxilo, hexoxilo, heptoxilo y octoxilo en lugar de los grupos etoxi en el silicio. Como aminosilanos **AS** son particularmente adecuados aminosilanos secundarios, en particular aminosilanos **AS** en los que  $R^4$  en la fórmula (III) es distinto de H. Se prefieren los aductos de Michael, en particular N-(3-trietoxisilil-propil)-amino-succinato de dietilo. El término "aceptor de Michael" designa en el presente documento compuestos que debido a los dobles enlaces contenidos en los mismos, activados mediante restos aceptores de electrones, pueden

establecer reacciones de adición nucleófilas con grupos amino primarios (grupos NH<sub>2</sub>) de manera análoga a la adición de Michael (adición de hetero-Michael).

5 Como aminosilanos se adecuan además de ello en particular también aquellos que pueden obtenerse de la reacción de un N-aminoethyl-aminoalquiltrialcoxilano, no siendo los grupos terminales alcoxi grupos metoxi, con un diéster de ácido maleico o de ácido fumárico. Este tipo de aminosilanos adecuados se describen por ejemplo en el documento WO 01/00632.

10 Polímeros de poliuretano terminados con silano preparados con correspondientes aminosilanos se describen por ejemplo en la solicitud de patente europea con número de solicitud EP2221331.

No son adecuados para la presente invención los aminosilanos o polímeros de poliuretano terminados con silano, los cuales presentan los grupos metoxisilano descritos en los documentos mencionados.

15 Como polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato para la preparación de un polímero de poliuretano **P1** con funcionalidad silano, son adecuados por ejemplo, polímeros que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato, en particular un diisocianato. Esta reacción puede producirse debido a que el poliol y el poliisocianato se llevan a reacción con procedimientos habituales, por ejemplo a temperaturas de 50 °C a 100 °C, dado el caso usando de manera conjunta catalizadores adecuados, dosificándose el poliisocianato de modo que sus grupos isocianato estén presentes en la proporción con respecto a los grupos hidroxilo del poliol en el exceso estequiométrico.

25 El exceso de poliisocianato se selecciona en particular de tal manera que en el polímero de poliuretano resultante tras la reacción de todos los grupos hidroxilo del poliol queda un contenido de grupos isocianato libres de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2,5 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,2 a 1 % en peso, referido a la totalidad del polímero.

30 Dado el caso el polímero de poliuretano puede prepararse mediante el uso también de plastificantes, no conteniendo los plastificantes usados grupos reactivos con respecto a isocianato.

35 Son preferentes polímeros de poliuretano con el contenido mencionado de grupos isocianato libres, los cuales se obtienen de la reacción de diisocianatos con dioles de alto peso molecular en una proporción NCO:OH de 1,5:1 a 2,2:1.

40 Los polioles adecuados para la preparación del polímero de poliuretano son en particular polieterpolioles, poliesterpolioles y policarbonatopolioles, así como mezclas de estos polioles.

45 Como polieterpolioles, denominados también polioxialquilenpolioles u oligoeteroles, son adecuados en particular aquellos que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o varios átomos de hidrógeno activos, tales como por ejemplo agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH o NH, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos mencionados. Pueden usarse tanto polioxialquilenpolioles, los cuales presentan un grado de insaturación bajo (medido según la norma ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalente de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), preparados por ejemplo con ayuda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro de metal doble (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación más alto, preparados por ejemplo con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

55 Son particularmente adecuados polioxietilenpolioles y polioxipropilenpolioles, en particular polioxietilendioles, polioxipropilendioles, polioxietilentrioles y polioxipropilentrioles.

60 En particular son adecuados polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 30.000 g/mol, así como polioxietilendioles, polioxietilentrioles, polioxipropilendioles y polioxipropilentrioles con un peso molecular de 400 a 20.000 g/mol.

65 Son particularmente adecuados igualmente los denominados polioxipropilenpolioles con óxido de etileno terminal ("EO-endcapped", ethylene oxide-endcapped). Estos últimos son polioxipropilenpolioxietilenpolioles especiales, que se obtienen por ejemplo debido a que se continúan alcoxilando polioxipropilenpolioles puros, en particular polioxipropilendioles y -trioles, tras finalizar la reacción de polipropoxilación con óxido de etileno y debido a ello presentan grupos hidroxilo primarios. Se prefieren en este caso polioxipropilenpolioxietilendioles y polioxipropilenpolioxietilentrioles.

Son adecuados además de ello, los polibutadienopolioles con grupos hidroxilo terminales, tales como por ejemplo aquellos que se preparan mediante polimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico o mediante oxidación de polibutadieno, así como sus productos de hidrogenación.

5 Son adecuados además de ello, los poliesterpolioles injertados con estireno-acrilonitrilo, como pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre comercial Lupranol® de la empresa Elastogran GmbH, Alemania.

Como poliesterpolioles son adecuados en particular poliésteres que portan al menos dos grupos hidroxilo y se preparan de acuerdo con procedimientos conocidos, en particular la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes bivalentes o polivalentes.

10 En particular son adecuados poliesterpolioles que se preparan a partir de alcoholes bivalentes o trivalentes, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente 15 con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres, tales como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaíco, ácido sebálico, ácido dodecandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hexahidroftálico, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico o 20 mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, así como poliesterpolioles a partir de lactonas, como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona.

Son especialmente adecuados los poliesterdiolos, en particular aquellos que se preparan a partir de ácido adípico, ácido azelaíco, ácido sebálico, ácido dodecandicarboxílico, ácido graso dimérico, ácido ftálico, ácido isoftálico y 25 ácido tereftálico como ácido dicarboxílico o de lactonas, tales como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona y de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol de ácido graso dimérico y 1,4-ciclohexanodimetanol como alcohol bivalente. Como policarbonatopolioles son adecuados en particular aquellos, tales como son 30 accesibles mediante reacción por ejemplo de los alcoholes mencionados anteriormente, usados para la construcción de los poliesterpolioles, con carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo, carbonatos de diariilo tales como carbonato de difenilo o fosgeno. Son especialmente adecuados policarbonatodiolos, en particular policarbonatodiolos amorfos.

Otros polioles adecuados son poli(met)acrilatopolioles.

Son adecuados además de ello, grasas y aceites con funcionalidad polihidroxilo, por ejemplo grasas y aceites 35 naturales, en particular aceite de ricino, o los denominados polioles oleoquímicos obtenidos mediante modificación química de grasas y aceites naturales, los epoxipolíesteres o epoxipoliéteres obtenidos por ejemplo mediante epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura de anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o polioles obtenidos mediante hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados. Son adecuados además de ello, 40 polioles, los cuales se obtienen a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación tales como alcohólisis u ozonólisis y posterior enlace químico, por ejemplo mediante transesterificación o dimerización, de los productos de degradación así obtenidos o derivados de los mismos. Los productos de degradación adecuados de grasas y aceites naturales son en particular ácidos grasos y alcoholes grasos, así como ésteres de ácidos grasos, en particular los ésteres metílicos (FAME), que pueden derivatizarse, por ejemplo, mediante hidroformilación e hidrogenación, dando lugar a ésteres de ácidos hidroxigrasos.

45 Son igualmente adecuados además de ello, polihidrocarburopolioles, también denominados oligohidrocarbonoles, por ejemplo copolímeros de etileno-propileno, de etileno-butileno o de etileno-propileno-dieno con funcionalidad polihidroxilo, como son producidos por ejemplo, por la empresa Kraton Polymers, EE.UU., o copolímeros con funcionalidad polihidroxilo de dienos tales como 1,3-butanodieno o mezclas de dienos y monómeros vinílicos tales 50 como estireno, acrilonitrilo o isobutileno, o polibutadienopolioles con funcionalidad polihidroxilo, por ejemplo aquellos, los cuales pueden prepararse mediante copolimerización de 1,3-butadieno y alcohol alílico y que también pueden estar hidrogenados.

Son adecuados además de ello, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno con funcionalidad polihidroxilo, tales como 55 pueden prepararse por ejemplo a partir de epóxidos o aminoalcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados con carboxilo, que pueden obtenerse comercialmente con el nombre Hypro® (anteriormente Hycar®) CTBN de la empresa Emerald Performance Materials, LLC, EE.UU.

60 Estos polioles mencionados presentan preferentemente un peso molecular promedio de 250 a 30.000 g/mol, en particular de 1.000 a 30.000 g/mol, y una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,6 a 3.

Son polioles particularmente adecuados poliesterpolioles y poliesterpolioles, en particular polioxietilenpoliol, polioxipropilenpoliol y polioxipropilenpolioxietilenpoliol, preferentemente polioxietilendiol, polioxipropilendiol, polioxietilentriol, polioxipropilentriol, polioxipropilenpolioxietilendiol y polioxipropilenpolioxietilentriol.

65 Adicionalmente a estos polioles mencionados pueden usarse conjuntamente cantidades pequeñas de alcoholes

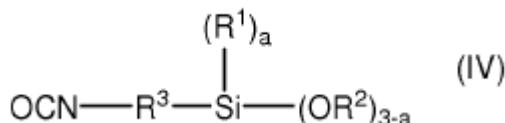
5 bivalentes o polivalentes de bajo peso molecular, tales como por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietenglicol, trietenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isoméricos, 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos diméricos, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, tales como xilitol, sorbitol o manitol, azúcares, tales como sacarosa, otros alcoholes de hidroxilación superior, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes bivalentes y polivalentes mencionados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente en la preparación del polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato terminales.

10 Como poliisocianatos para la preparación del polímero de poliuretano pueden usarse poliisocianatos, en particular diisocianatos, habituales en el comercio.

15 Son diisocianatos adecuados por ejemplo, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,12-dodecametilendiisocianato, diisocianato de lisina y éster diisocianato de lisina, ciclohexan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), perhidro-2,4'-difenilmetandiisocianato y perhidro-4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano, m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m- y p-tetrametil-1,3-xililendiisocianato, m- y p-tetrametil-1,4-xililendiisocianato, bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftaleno, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), oligómeros y polímeros de los isocianatos mencionados anteriormente, así como mezclas cualesquiera de los isocianatos mencionados anteriormente.

20 25 El polímero **P** con funcionalidad silano es en una segunda forma de realización un polímero de poliuretano **P2** con funcionalidad silano, el cual puede obtenerse mediante la reacción de un isocianatosilano **IS** con un polímero, el cual presenta grupos terminales funcionales reactivos con respecto a grupos isocianato, en particular grupos hidroxilo, grupos mercapto y/o grupos amino. Esta reacción se produce en proporción estequiométrica de los grupos isocianato con respecto a los grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato de 1:1, o con ligero exceso de los grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato, por ejemplo a temperaturas de 20 °C a 100 °C, dado el caso usando también catalizadores.

30 Como isocianatosilano **IS** se adecuan compuestos de la fórmula (IV).



A este respecto  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $a$  ya se han descrito anteriormente. Son ejemplos de isocianatosilanos **IS** adecuados de la fórmula (IV), isocianatometiltrioxasilano, isocianatometildietoximetsilano, 3-isocianatopropiltrioxasilano, 3-isocianatopropildietoximetsilano y sus análogos con grupos isopropoxi en lugar de los grupos etoxi en el silicio. El polímero presenta preferentemente grupos hidroxi como grupos terminales funcionales reactivos frente a grupos isocianato.

40 45 Como polímeros que presentan grupos hidroxi se adecuan por un lado los polioxialquilenpolioles de alto peso molecular ya mencionados, preferentemente polioxipropilendioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 4.000 a 30.000 g/mol, en particular aquellos con un peso molecular en el intervalo de 8.000 a 30.000 g/mol. Por otro lado se adecuan también polímeros de poliuretano que presentan grupos hidroxi, terminados en particular con grupos hidroxi, para la reacción con isocianatosilanos **IS** de la fórmula (IV). Tales polímeros de poliuretano pueden obtenerse mediante la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliol. Esta reacción puede producirse debido a que se llevan a reacción el poliol y el poliisocianato con procedimientos habituales, por ejemplo a temperaturas de 50 °C a 100 °C, dado el caso usando también catalizadores adecuados, estando dosificado el poliol de tal modo que sus grupos hidroxi están presentes en proporción con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato en exceso estequiométrico. Es preferente una proporción de grupos hidroxi con respecto a grupos isocianato de 1,3:1 a 4:1, en particular de 1,8:1 a 3:1.

50 55 Dado el caso puede prepararse el polímero de poliuretano usando también plastificantes, no conteniendo los plastificantes usados grupos reactivos con respecto a isocianatos.

60 Para esta reacción se adecuan los mismos polioles y poliisocianatos, los cuales se mencionaron ya como adecuados para la preparación de un polímero de poliuretano que presenta grupos isocianato, el cual se usa para la preparación de un polímero de poliuretano **P1** con funcionalidad silano.

Pueden obtenerse polímeros **P2** con funcionalidad silano adecuados por ejemplo comercialmente con el nombre comercial Silquest® A-Link Silane de la empresa Momentive Performance Materials Inc., EE.UU.

5 En una tercera forma de realización el polímero **P** con funcionalidad silano es un polímero **P3** con funcionalidad silano, el cual puede obtenerse mediante una reacción de hidrólisis de polímeros con enlaces dobles terminales, por ejemplo polímeros de poli(met)acrilato o polímeros de poliéter, en particular de polímeros de polioxialquieno terminados en alilo, descritos por ejemplo en los documentos US 3,971,751 y US 6,207,766.

10 Para la presente invención no son adecuados los polímeros terminados con silano que presentan grupos metoxisilano descritos en los documentos mencionados.

Preferentemente se trata en el caso del polímero **P** con funcionalidad silano, de un polímero **P1** o **P2**, en particular **P1**, con funcionalidad silano.

15 Con respecto a los polímeros **P3** con funcionalidad silano, los polímeros **P1** y **P2** con funcionalidad silano presentan la ventaja de que son más reactivos y de este modo se reticulan más rápidamente. Otra ventaja se encuentra en que presentan propiedades mecánicas mejoradas, las cuales son comparables con las de compuestos de poliuretano clásicos. Presentan además de ello una tendencia menor a comportamiento de deformación plástica y una mejor capacidad de recuperación. Estas propiedades están particularmente desarrolladas en polímeros **P1** con funcionalidad silano, debido a lo cual éstos son habitualmente preferentes. Debido a la totalidad de estas propiedades, las composiciones preferentes se adecuan en particular para el uso en juntas, por ejemplo en juntas de dilatación.

25 Habitualmente, el polímero **P** con funcionalidad silano está presente en una cantidad de 10 a 80 % en peso, en particular en una cantidad de 15 al 50 % en peso, de manera particularmente preferente de 20 a 40 % en peso, con respecto a la totalidad de la composición.

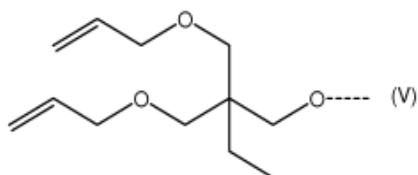
30 La composición de acuerdo con la invención comprende además de ello al menos un catalizador para la reticulación de polímeros con funcionalidad silano, seleccionado del grupo consistente en un organotitanato, un organozirconato y un organoaluminato.

El término "catalizador" se refiere en este caso también a reticulantes y sustancias de actuación reticulante, que actúan en concentraciones reducidas.

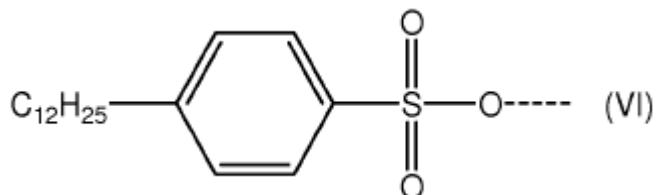
35 En las fórmulas representadas la línea a rayas representa el enlace del oxígeno con el metal.

40 Los organotitanatos, organozirconatos y organoaluminatos adecuados presentan ligandos, los cuales están seleccionados del grupo consistente en grupo alcoxi, grupo sulfonato, grupo carboxilato, grupo dialquilfosfato, grupo dialquilpirofosfato y grupo acetilacetonato, pudiendo ser todos los ligandos idénticos o diferentes unos de los otros.

45 Como grupos alcoxi han resultado particularmente adecuados en particular los llamados sustituyentes neoalcoxi, en particular de la fórmula (V),



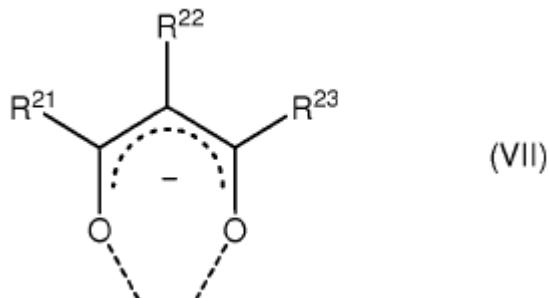
45 Como ácidos sulfónicos han resultado particularmente adecuados en particular ácidos sulfónicos aromáticos, cuyos aromatos están sustituidos por un grupo alquilo. Como ácidos sulfónicos preferentes se tienen en consideración restos de la fórmula (VI).



50 Han resultado particularmente adecuados como grupos carboxilato en particular carboxilatos de ácidos grasos. Como carboxilato preferente se tienen en consideración decanoato, estearato e isoestearato.

El catalizador presenta en particular para la reticulación de polímeros con funcionalidad silano, al menos un ligando multidentado, denominado también ligando quelante. El ligando multidentado es en particular un ligando de dos dientes.

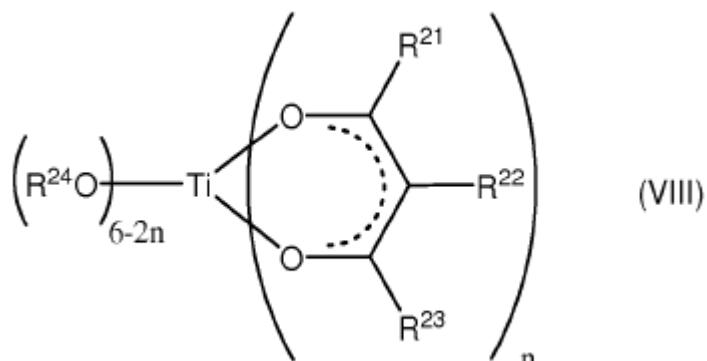
- 5 En el caso del ligando de dos dientes se trata preferentemente de un ligando de la fórmula (VII)



A este respecto el resto  $R^{21}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo.

- 10 El resto  $R^{22}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, el cual presenta dado el caso heteroátomos, en particular un átomo de hidrógeno.
- 15 El resto  $R^{23}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 8, en particular con 1 a 3, átomos de C, o un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 8, en particular con 1 a 3, átomos de C.

En el caso del catalizador para la reticulación de polímeros con funcionalidad silano se trata preferentemente de un organotitanato, en particular de un organotitanato de la fórmula (VIII).



- 20 Los restos  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  y  $R^{23}$  ya se han descrito anteriormente.
- 25 El resto  $R^{24}$  representa un resto alquilo lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de C, en particular un resto isobutilo o uno isopropilo.

$n$  representa un valor de 1 o 2, en particular 2.

- 30 Son preferentes los organotitanatos de la fórmula (VIII), representando el resto  $R^{21}$  un grupo metilo, el resto  $R^{22}$  un átomo de hidrógeno, el resto  $R^{23}$  un grupo metilo o grupo metoxi o etoxi y el resto  $R^{24}$  un resto isobutilo o uno isopropilo.

Los organotitanatos presentan la ventaja de que puede alcanzarse una velocidad más alta en la reticulación.

- 35 Pueden obtenerse comercialmente organotitanatos adecuados por ejemplo con el nombre comercial Tyzor® AA, GBA, GBO, AA-75, AA-65, AA-105, DC, BEAT, IBAY de la empresa DuPont, EE.UU., o comercialmente con el nombre comercial Tytan™ PBT, TET, X85, TAA, ET, S2, S4 o S6 de TensoChema AG, Suiza.

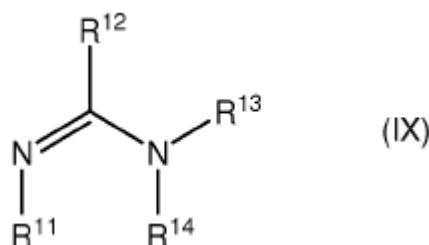
- 40 Los organozirconatos pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo de la empresa Kenrich Petrochemicals. Son organozirconatos adecuados por ejemplo, Ken-React® NZ 38J, NZ TPPJ, KZ OPPR, KZ TPP, NZ 01, NZ 09, NZ 12, NZ38, NZ 44, NZ 97. Otros organozirconatos adecuados pueden obtenerse comercialmente con el nombre comercial Snapcure™ 3020, 3030, 1020 de la empresa Johnson Matthey & Brandenberger AG, Suiza.

Pueden obtenerse comercialmente organoaluminatos adecuados por ejemplo con el nombre comercial K-Kat®5218 de la empresa Wörleé-Chemie GmbH, Alemania.

5 Naturalmente es posible o en algunos casos, incluso preferente, usar mezclas de diferentes catalizadores.

La proporción del catalizador asciende preferentemente a del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,2 al 4 % en peso, preferentemente del 0,3 al 3 % en peso, por lo general preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso, del total de composición.

10 La composición de acuerdo con la invención comprende además de ello al menos un compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino. En particular se trata a este respecto de un compuesto de la fórmula (IX).



15 A este respecto el resto R<sup>11</sup> representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 10 átomos de C o junto con R<sup>14</sup> un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C.

20 El resto R<sup>12</sup> representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, dado el caso con partes cíclicas o aromáticas, y dado el caso con uno o varios heteroátomos, un grupo amino o junto con R<sup>13</sup> un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C.

25 El resto R<sup>13</sup> representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, dado el caso con partes cíclicas y aromáticas, y dado el caso con uno o varios heteroátomos o junto con R<sup>12</sup> un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C.

30 El resto R<sup>14</sup> representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 10 átomos de C o junto con R<sup>11</sup> un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C.

35 En el caso del resto R<sup>12</sup> y/o R<sup>13</sup>, el cual presenta heteroátomos, se trata por ejemplo de un resto alquilo, el cual presenta un grupo silano, como por ejemplo un resto de alquiltrialcoxilano, no presentando el grupo silano ningún grupo metoxi.

40 El compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino, es preferentemente una guanidina, un imidazol, una imidazolina, una amidina bicíclica o un derivado de estos compuestos. Este tipo de derivados son por ejemplo imidazoles o imidazolinas sustituidos, en particular un imidazol o imidazolina presentando un grupo silano, no presentando el grupo silano ningún grupo metoxi.

45 Son compuestos preferentes, los cuales presentan al menos un grupo amidino, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabiciclo(4.3.0)non-5-eno (BDN), 6-(dibutilamino)-1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, N-metiltriazabiciclo[3.1.0]hex-2-eno, tetrametilguanidina, 2-guanidinobenzimidazol, guanidina de acetilacetona, 1,3-di-*o*-tolilguanidina (DTG), 1,3-difenilguanidina, 3-tolilbiguanidina, 2-*terc*-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina o N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

50 La proporción del compuesto, la cual presenta al menos un grupo amidino, es de 0,3 a 0,5 % en peso de la totalidad de la composición, preferentemente de 0,4 a 0,45 % en peso. En el caso de proporciones de más de 0,5% en peso puede darse una exudación del compuesto a partir de la composición curada, lo cual es desventajoso para determinados usos (apariencia óptica, fácil capacidad de ensuciamiento, etc.).

55 En el caso de la amidina se trata preferentemente de una amidina bicíclica, en particular con 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono en el componente bicíclico. La ventaja de estos compuestos es que presentan una reactividad más alta y su contenido puede mantenerse por lo tanto comparativamente bajo. Debido a ello puede reducirse por su parte la exudación de estos compuestos a partir de la composición curada.

55 La composición de acuerdo con la invención está esencialmente libre de estaño o compuestos de estaño orgánicos. La composición comprende en particular menos del 0,06 % en peso, en particular menos del 0,01 % en peso, de estaño o compuestos de estaño orgánicos. La composición no contiene preferentemente estaño ni compuestos de

estaño orgánicos, tales como se usan típicamente para el curado de composiciones a base de polímeros terminados con silano. Las composiciones libres de estaño presentan tanto ventajas ecológicas, como también toxicológicas.

- 5 Una composición, la cual está libre de estaño y de compuestos de estaño orgánicos supone también que los componentes individuales de la composición no se hayan preparado bajo la influencia de estaño o de compuestos de estaño orgánicos. La preparación del polímero **P** con funcionalidad silano se produce típicamente por lo tanto sin la influencia de estaño o compuestos de estaño orgánicos.
- 10 La composición presenta adicionalmente un agente de carga. El agente de carga influye tanto en las propiedades reológicas de la composición no curada, como también en las propiedades mecánicas y en la calidad de superficie de la composición curada. Son agentes de carga adecuados, agentes de carga inorgánicos y orgánicos, por ejemplo carbonatos de calcio naturales, molidos o precipitados que están revestidos dado el caso de ácidos grasos, en particular ácido esteárico, de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ , también denominado barita o baritina), caolines calcinados, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silílicos, en particular ácidos silílicos altamente dispersos de procesos de pirolisis, negros de humo, en particular negro de humo preparado industrialmente (Carbon Black), polvos de PVC o esferas huecas. Son agentes de carga preferentes carbonatos de calcio, caolines calcinados, negro de humo, ácidos silílicos altamente dispersos, así como agentes de carga ignífugos, como hidróxidos o hidratos, en particular hidróxidos o hidratos de aluminio, preferentemente hidróxido de aluminio.
- 15 20 Es posible en todo caso, y puede ser incluso ventajoso, usar una mezcla de diferentes agentes de carga.

Una cantidad adecuada de agente de carga se encuentra por ejemplo en el intervalo de 10 a 70 % en peso, en particular de 15 a 60 % en peso, preferentemente de 30 a 60 % en peso, referido a la totalidad de la composición.

- 25 La composición de acuerdo con la invención puede contener además de ello adicionalmente otros componentes. Este tipo de componentes son por ejemplo plastificantes, tales como ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tales como ftalatos, por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, por ejemplo adipato de dioctilo, azelatos y sebacatos, polioles, por ejemplo polioxialquilenpolioles o poliesterpolioles, ésteres de ácido fosfórico y de ácido sulfónico orgánicos o polibutenos; agentes disolventes; fibras, por ejemplo de polietileno; colorantes; pigmentos; agentes modificadores de reología tales como agentes espesantes o agentes tixotrópicos, por ejemplo compuestos de urea como se han descrito como agentes tixotrópicos ("thixotropy endowning agent") en el documento WO 02/48228 A2 en las páginas 9 a 11, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silílicos pirogénicos; agentes promotores de la adhesión, por ejemplo epoxisilanos, (met)acilsilanos, anhidridosilanos o aductos de los silanos mencionados anteriormente con aminosilanos primarios, así como aminosilanos o silanos de urea; agentes reticulantes, por ejemplo, oligómeros y polímeros con funcionalidad silano; agentes de secado, por ejemplo, viniltriotosilano, silanos con funcionalidad  $\alpha$ , tales como carbamatos de N-(siliilmethyl)-O-metilo, en particular carbamato de N-(metildimetoxisiliilmethyl)-O-metilo, (metacriloximethyl)silanos, etoximetsilanos, N-fenil-silanos, N-ciclohexil-silanos y N-alquilsilanos, ésteres de ácido ortofórmico, óxido de calcio o tamices moleculares; agentes estabilizadores, por ejemplo contra calor, luz y radiación UV; sustancias ignífugas, 30 35 40 45 50 55 60 65
- sustancias tensioactivas tales como agentes humectantes, agentes de nivelación, agentes de aireación o agentes desespumantes; biocidas tales como algicidas, fungicidas o sustancias que impiden el crecimiento de hongos; así como otras sustancias usadas habitualmente en composiciones que curan con humedad.

Pueden usarse además de ello dado el caso, los denominados diluyentes reactivos, los cuales se incorporan en la matriz de polímero durante el curado de la composición, en particular mediante reacción con los grupos silano.

La composición de acuerdo con la invención no comprende en particular componentes, los cuales durante el curado escinden metanol. Este tipo de componentes son componentes reactivos dado el caso presentes junto con el polímero **P** con funcionalidad silano, como por ejemplo, agentes promotores de la adhesión, agentes de secado, diluyentes reactivos, agentes de reticulación y otros componentes que se han descrito anteriormente.

Los componentes, los cuales escinden metanol durante el curado, son típicamente compuestos con funcionalidad silano, los cuales presentan grupos metoxi. La composición de acuerdo con la invención en particular por lo tanto no comprende compuestos con funcionalidad silano, los cuales presentan grupos metoxisilano. Preferentemente todos los compuestos con funcionalidad silano presentes en la composición presentan grupos terminales de la fórmula (I), habiéndose descrito ya anteriormente los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , así como el índice a. Del modo más preferente todos los grupos silano que pueden ser hidrolizados, contenidos en la composición, son grupos etoxisilano, en particular grupos trietoxisilano. La ventaja de una composición de este tipo, en la cual todos los grupos silano que pueden ser hidrolizados son idénticos, en particular grupos etoxisilano, se encuentra en que las propiedades de la composición no se ven influidas durante el almacenamiento por transtererificaciones desventajosas en los grupos silano. Dado que diferentes grupos alcoxi conducen en los silanos por regla general a diferentes velocidades de reacción de estos grupos silano, transtererificaciones podrían conducir a que un grupo silano previsto como grupo silano de reacción rápida, por ejemplo aquel del agente de secado, reaccione de repente más lentamente tras un largo almacenamiento. Mediante el uso únicamente de grupos alcoxisilano idénticos, pueden garantizarse propiedades constantes de la composición también tras almacenamiento más largo de por ejemplo medio año o más.

En una forma de realización, habitualmente la más preferente, el polímero **P** con funcionalidad silano, es un polímero **P1** con funcionalidad silano y presenta como grupos silano únicamente grupos trietoxisilano. Además de ello, aditivos, dado el caso presentes, que contienen grupos silano, presentan como grupos silano únicamente grupos trietoxisilano o grupos alquildietoxisilano, en particular grupos metil- o etildietoxisilano, preferentemente grupos trietoxisilano.

5 Es ventajoso seleccionar todos los componentes mencionados, presentes dado el caso en la composición, en particular agente de carga y catalizador, de tal modo que la estabilidad de almacenamiento de la composición no se vea influida negativamente por la presencia de un componente de este tipo, esto quiere decir, que la composición no 10 cambia o lo hace solo mínimamente, en sus propiedades, en particular las propiedades de aplicación y de curado, durante el almacenamiento. Esto da lugar a que las reacciones que conducen al curado químico de la composición descrita, en particular de los grupos silano, no se produzcan de manera significativa durante el almacenamiento. Es 15 ventajoso por esta razón en particular, que los componentes mencionados no contengan, o como mucho contengan trazas, de agua, o las liberen durante el almacenamiento. Por esta razón puede ser razonable secar determinados componentes antes de mezclarlos en la composición, química o físicamente.

La composición descrita anteriormente se prepara y se almacena preferentemente con exclusión de la humedad. La 20 composición es típicamente estable en almacenamiento, es decir, ésta puede almacenarse con exclusión de humedad en un envase o disposición adecuados, tales como por ejemplo un barril, una bolsa o un cartucho, durante un espacio de tiempo de varios meses hasta un año y durante más tiempo, sin que ésta se modifique en sus 25 propiedades de aplicación o en sus propiedades tras el curado en una medida relevante para su uso. Habitualmente se determina la estabilidad en almacenamiento a través de la medición de la viscosidad o fuerza de expulsión.

25 En el caso de la aplicación de la composición descrita sobre al menos un cuerpo sólido o artículo, los grupos silano contenidos en la composición entran en contacto con humedad. Los grupos silano tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con humedad. A este respecto se forman organosilanoles y, mediante reacción de condensación posterior, organosiloxanos. Como resultado de estas reacciones, las cuales pueden ser aceleradas mediante el uso de catalizadores, la composición finalmente se cura. Este proceso se denomina también 30 reticulación.

30 El agua requerida para el curado puede proceder o bien del aire (humedad del aire), o la composición descrita anteriormente puede ponerse en contacto con un componente que contenga agua, por ejemplo mediante revestimiento, por ejemplo, con un agente de alisamiento, o mediante pulverización, o puede añadirse a la 35 composición durante la aplicación un componente que contenga agua, por ejemplo en forma de una pasta que contiene agua que puede introducirse mezclando por ejemplo por medio de un mezclador estático. Durante el curado por medio de la humedad del aire se cura la composición desde el exterior hacia el interior. La velocidad del curado se determina a este respecto mediante distintos factores, tales como por ejemplo, la velocidad de difusión del agua, la temperatura, la humedad del entorno y la geometría de adhesión, y se ralentiza por regla general a medida que avanza el curado.

40 40 La presente invención comprende además de ello el uso de una composición descrita anteriormente como adhesivo, compuesto sellante o revestimiento.

45 La composición de acuerdo con la invención se usa en particular en un procedimiento de pegado de dos sustratos **S1** y **S2** comprendiendo los pasos

50 i) aplicación de una composición según la descripción anterior sobre un sustrato **S1** y/o un sustrato **S2**;  
ii) poner en contacto los sustratos **S1** y **S2** a través de la composición aplicada durante el tiempo de trabajo de la composición;  
iii) curado de la composición mediante agua,

siendo los sustratos **S1** y **S2** iguales o distintos uno del otro.

55 La composición de acuerdo con la invención puede usarse además de ello también en un procedimiento de sellado o de revestimiento comprendiendo los pasos

60 i') aplicación de una composición según la descripción anterior sobre un sustrato **S1** y/o entre dos sustratos **S1** y **S2**;  
ii') curado de la composición mediante agua, en particular en forma de humedad del aire;

siendo los sustratos **S1** y **S2** iguales o distintos uno del otro.

65 Como sustratos **S1** y/o **S2** se adecuan en particular sustratos, los cuales están seleccionados del grupo consistente en hormigón, mortero, ladrillo, teja, yeso, una piedra natural tal como granito o mármol, vidrio, cerámica de vidrio, metal o aleación metálica, madera, material plástico y laca.

La composición de acuerdo con la invención presenta preferentemente una consistencia pastosa con propiedades de estructura viscosa. Una composición de este tipo se aplica mediante un dispositivo adecuado sobre el sustrato, preferentemente en forma de una oruga, presentando ésta ventajosamente una superficie de sección transversal esencialmente redonda o triangular. Son métodos adecuados para la aplicación de la composición, por ejemplo la aplicación desde cartuchos comerciales, los cuales se manejan manualmente o mediante aire a presión, o desde un barril o balde mediante una bomba de transporte o un extrusor, dado el caso mediante un robot de aplicación. Una composición de acuerdo con la invención con buenas propiedades de aplicación presenta una alta resistencia y una formación de hilo corto. Esto quiere decir que se mantiene tras la aplicación en la forma aplicada, por lo tanto no se expande y no forma tras la separación del dispositivo de aplicación hilo o forma uno muy corto, de modo que el sustrato no se ensucia.

La invención se refiere además de ello a una composición curada, la cual puede obtenerse a partir de una composición, tal como se ha descrito anteriormente, tras su curado con agua, en particular en forma de humedad del aire.

En el caso de artículos, los cuales se pegan, sellan o revisten con la composición de acuerdo con la invención, se trata en particular de una obra, en particular una obra de alta o baja construcción, de un producto fabricado industrialmente o de un producto de consumo, en particular una ventana, una máquina doméstica, o de un medio de transporte o un componente de un medio de transporte.

La presente invención se refiere además de ello al uso de un catalizador seleccionado del grupo consistente en un organotitanato, organozirconato y organoaluminato, junto con un compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino para la reticulación de polímeros terminados con silano con grupos terminales alcoxi, los cuales no son grupos metoxi. Catalizadores y compuestos preferentes, los cuales presentan al menos un grupo amidino, se han descrito ya anteriormente.

La invención se refiere además de ello a un sistema de catalizador para la reticulación de polímeros terminados con silano con grupos terminales alcoxi, los cuales no son grupos metoxi, comprendiendo un organotitanato, organozirconato u organoaluminato, así como a un compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino.

Organotitanatos, organozirconatos, organoaluminatos y compuestos, los cuales presentan al menos un grupo amidino, preferentes, ya se han descrito anteriormente.

### Ejemplos

A continuación se explican ejemplos de realización, los cuales pretenden explicar con mayor detalle la invención descrita. Naturalmente la invención no está limitada a estos ejemplos de realización descritos.

#### Procedimiento de prueba

La **resistencia a la tracción**, el **alargamiento de rotura** y el **módulo de elasticidad** (módulo E) a de 0 a 100 % de alargamiento se determinaron de acuerdo con DIN EN 53504 (velocidad de tracción: 200 mm/min) en películas curadas durante 7 días a 23 °C y 50 % de humedad de aire relativa, con un grosor de capa de 2 mm.

La **resistencia al desgarramiento** se determinó de acuerdo con DIN 53515, en películas curadas durante 7 días a 23 °C y 50 % de humedad de aire relativa, con un grosor de capa de 2 mm.

La **dureza Shore A** se determinó de acuerdo con DIN 53505, en cuerpos de muestra curados durante 7 días a 23 °C y 50 % de humedad de aire relativa, con un grosor de capa de 6 mm.

El **tiempo de formación de capa** (tiempo hasta la ausencia de pegado, "tack-free time") se determinó a 23 °C y 50 % de humedad de aire relativa. Para la determinación del tiempo de formación de capa se aplicó una pequeña proporción del adhesivo a temperatura ambiente con un grosor de capa de aproximadamente 2 mm sobre cartón y se determinó el tiempo, el cual transcurrió, hasta que al tocar ligeramente la superficie del adhesivo mediante una pipeta de LDPE por vez primera ya no quedaron residuos sobre la pipeta.

#### Preparación del polímero de poliuretano con funcionalidad silano con grupos terminales etoxi P-EtO

En atmósfera de nitrógeno se calentaron 700 g de poliol Acclaim® 12200 (Bayer MaterialScience AG, Alemania; polioxipropilendiol con bajo contenido en monol; índice OH 11,0 mg KOH/g; contenido de agua aproximadamente 0,02 % en peso), 32,1 g de diisocianato de isoforona (Vestanat® IPDI, Evonik Degussa GmbH, Alemania), 85,4 g de 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiisobutirato (Eastman TXIB™; Eastman Chemical Company, EE.UU) y 0,4 g de Tyzor® IBAY (de DuPont, EE.UU) con agitación continua a 90 °C y se mantuvo a esta temperatura. Tras una hora de tiempo de reacción se alcanzó mediante titración un contenido libre de grupos isocianato de 0,7 % en peso. A continuación se añadieron 0,14 moles (se corresponde con una reacción estequiométrica de los grupos NCO con silano) de silano reactivo (**Int-EtO**) y se continuó agitando durante otras 2 a 3 horas a 90 °C. La reacción se interrumpió tan pronto

como ya no pudo probarse la presencia de isocianato libre mediante espectroscopia IR (2275 - 2230  $\text{cm}^{-1}$ ). El producto se enfrió a temperatura ambiente (23 °C) y se almacenó con exclusión de humedad (contenido de polímero teórico = 90 %).

5 El silano reactivo **Int-EtO** (N-(3-trimetoxisilil-propil)-amino-succinato de dietilo) se preparó del siguiente modo: se dispusieron 100 g de 3-aminopropiltriethoxilano (Dynasylan® AMEO de Evonik Degussa GmbH, Alemania). Bajo agitación se añadieron a temperatura ambiente lentamente 77,8 g de éster dietílico de ácido maleico (Fluka Chemie GmbH, Suiza) y la mezcla se agitó durante 12 horas a 60 °C.

10 Preparación del agente de tixotropización **TM**

En un mezclador de vacío se dispusieron 1000 g de diisodeciftalato (DIDP, Palatinol® Z, BASF SE, Alemania) y 160 g de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (Desmodur® 44 MC L, Bayer MaterialScience AG, Alemania) y se calentaron ligeramente. Entonces se añadieron mediante goteo lentamente bajo fuerte agitación 90 g de monobutilamina. La pasta blanca resultante continuó agitándose en vacío y con enfriamiento durante una hora. El agente de tixotropización **TM** contiene 20 % en peso de agente de tixotropización en 80 % en peso de diisodeciftalato.

Preparación de los adhesivos

20 En un mezclador de vacío se mezclaron bien en correspondencia con las partes en peso indicadas en las tablas 1 a 3, el polímero con funcionalidad silano **P-EtO**, DIDP, agente de tixotropización **TM** y triethoxilano de vinilo (Dynasylan® VTEO de Evonik Degussa GmbH, Alemania) durante 5 minutos. A continuación se incorporó mediante amasado creta secada, precipitada (Socal® U1S2, Solvay SA, Bélgica) y creta molida (Omyacarb® 5-GU, Omya AG, Suiza) durante 15 minutos a 60 °C. Con calentamiento desconectado se procesaron a continuación 3-aminopropiltriethoxilano (Dynasylan® AMEO), catalizador y dado el caso un compuesto, el cual presenta al menos un grupo amido, en vacío durante 10 minutos, dando lugar a una pasta homogénea. Ésta se introdujo entonces en cartuchos de pistón expandibles de aluminio lacados por el interior.

Tabla 1: composiciones de adhesivo en partes en peso y resultados

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>P-EtO</b>	13	13	13	13	13
DIDP	19	19	19	19	19
<b>TM</b>	2	2	2	2	2
Dynasylan® VTEO	1	1	1	1	1
Socal® U1S2	11	11	11	11	11
Omyacarb® 5-GU	52	52	52	52	52
Dynasylan® AMEO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Metatin® K712 <sup>a)</sup>	1			1	
Tyzor® IBAY			1		1
DBU <sup>b)</sup>			0,2	0,2	0,2

(continuación)

	1	2	3	4	5
Curado tras una semana	No	No	No	No	Sí
<sup>a)</sup> Solución al 10 % en DIDP;					
<sup>b)</sup> DBU (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno) obtenible de BASF DE, Alemania					

Tabla 2: composiciones de adhesivo en partes en peso y resultados

	5	6	7	8	9	10	11
<b>P-EtO</b>	13	13	13	13	13	13	13
DIDP	19	19	19	19	19	19	19
<b>TM</b>	2	2	2	2	2	2	2
Dynasylan® VTEO	1	1	1	1	1	1	1
Socal® U1S2	11	11	11	11	11	11	11
Omyacarb® 5-GU	52	52	52	52	52	52	52
Dynasylan® AMEO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tyzor® IBAY	1	1	1	1	1	1	1
DBU	0,2						
Tetrametilguanidina <sup>a)</sup>		0,2					
Metilimidazol <sup>a)</sup>			0,2				
N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol <sup>b)</sup>				0,2			
DMDEE <sup>c)</sup>						0,2	
DMP <sup>d)</sup>							0,2
1,4-daza-biciclo[2.2.2]octano <sup>e)</sup>							0,2
Curado tras una semana	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No	No
Resistencia a la tracción [MPa]	0,8	0,8	0,4	0,6	n.d.	n.d.	n.d.
Alargamiento de rotura [%]	416	536	148	240	n.d.	n.d.	n.d.
Módulo E 0-100 % [MPa]	0,5	0,7	0,3	0,4	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia al desgarramiento [N/mm]	5,8	5,9	1,7	4,5	n.d.	n.d.	n.d.
Tiempo de formación de capa [min]	40	120	> 8h	80	n.d.	n.d.	n.d.
Shore A	31	29	8	25	n.d.	n.d.	n.d.

<sup>a)</sup> obtenible de Fluka Chemie GmbH, Suiza;  
<sup>b)</sup> obtenible de Gelest, Inc., EE.UU.;  
<sup>c)</sup> DMDEE (2,2'-dimorfolinodietileter) obtenible como Jeffcat® DMDEE de Huntsman Corporation, EE.UU.;  
<sup>d)</sup> DMP (dimetilpiperazina) obtenible como Jeffcat® DMP de Huntsman Corp.;  
<sup>e)</sup> obtenible como Jeffcat® TD-100 de Huntsman Corp.;  
n.d.: no determinado, dado que no curado tras 1 semana

Tabla 3: composiciones de adhesivo en partes en peso y resultados

	5	12	13	14	15	16
<b>P-EtO</b>	13	13	13	13	13	13
DIDP	19	19	19	19	19	19
<b>TM</b>	2	2	2	2	2	2
Dynasylan® VTEO	1	1	1	1	1	1
Socal® U1S2	11	11	11	11	11	11
Omyacarb® 5-GU	52	52	52	52	52	52
Dynasylan® AMEO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DBU	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4
Tyzor® IBAY	1					
Tytan™ ET <sup>a)</sup>		1				
Tytan™ TAA <sup>a)</sup>			1			
Tytan™ PBT <sup>a)</sup>				1		
Snapcure™ 1020 <sup>b)</sup>					1	
K-Kat® 5218 <sup>c)</sup>						1
Resistencia a la tracción [MPa]	0,8	1	0,8	0,9	0,3	0,8
Alargamiento de rotura [%]	416	156	434	154	140	443
Módulo E 0-100 % [MPa]	0,5	0,9	0,5	0,8	0,2	0,4
Resistencia al desgarramiento [N/mm]	5,8	5	6,1	5,3	1,3	4
Tiempo de formación de capa [min]	40	80	20	80	~1000	210

(continuación)

	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Shore A	31	44	36	38	12	32

<sup>a)</sup> obtenible de TensoChema AG, Suiza;  
<sup>b)</sup> obtenible de Johnson Matthey & Brandenberger AG, Suiza;  
<sup>c)</sup> obtenible de Worlée-Chemie GmbH, Alemania.

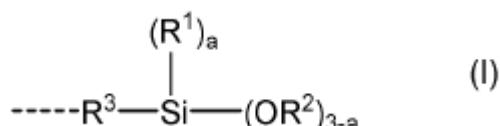
## REIVINDICACIONES

## 1. Composición comprendiendo

- 5 a) al menos un polímero **P** con funcionalidad silano con grupos terminales alcoxi, los cuales no son grupos metoxi;

b) al menos un catalizador para la reticulación de polímeros con funcionalidad silano, seleccionado del grupo consistente en un organotitanato, organozirconato y organoaluminato;

10 c) al menos un compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino, siendo los grupos terminales alcoxi del polímero P con funcionalidad silano, grupos terminales de la fórmula (I)



donde

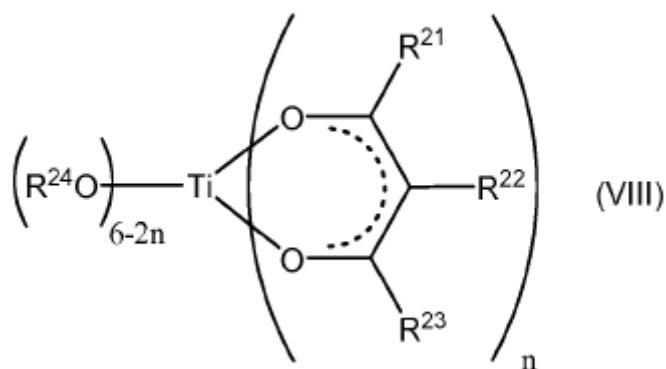
- 15 R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C;  
R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo con 2 a 12 átomos de C;  
R<sup>3</sup> representa un grupo alquíleno lineal o ramificado, dado el caso cíclico, con 1 a 12 átomos de C, dado el caso con partes aromáticas, y dado el caso con uno o varios heteroátomos; y  
20 representando a un valor de 0 o 1 o 2; y ascendiendo la parte del compuesto, la cual presenta al menos un grupo amidino, a de 0,3 a 0,5 % en peso, de la totalidad de la composición.

2. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** los grupos terminales alcoxi del polímero P con funcionalidad silano, son grupos etoxi.

- 25 3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el catalizador para la reticulación de polímeros con funcionalidad silano presenta al menos un ligando multidentado.

30 4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el catalizador para la reticulación de polímeros con funcionalidad silano es un organotitanato.

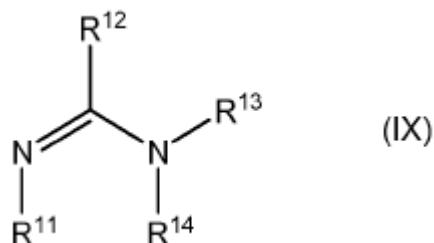
5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada por que** el organotitanato es un organotitanato de la fórmula (VIII)



classical

- 40 R<sup>21</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C;  
R<sup>22</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C, que presenta dado el caso heteroátomos;  
R<sup>23</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, o un grupo alcoxi lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de C;  
R<sup>24</sup> representa un resto alquilo lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de C; y  
n representa un valor de 1 o 2.

45 6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino, es un compuesto de la fórmula (IX)



donde

- 5       $R^{11}$  representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 10 átomos de C o junto con  $R^{14}$  un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C;
- 10      $R^{12}$  representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, dado el caso con partes cíclicas o aromáticas, y dado el caso con uno o varios heteroátomos, un grupo amino o junto con  $R^{13}$  un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C;
- 15      $R^{13}$  representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de C, dado el caso con partes cíclicas y aromáticas, y dado el caso con uno o varios heteroátomos o junto con  $R^{12}$  un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C; y
- $R^{14}$  representa un átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 10 átomos de C o junto con  $R^{11}$  un resto de hidrocarburo bivalente, dado el caso sustituido, con 1 a 10 átomos de C.

- 20     7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el compuesto, el cual presenta al menos un grupo amidino, es una guanidina, un imidazol, una imidazolina, una amidina bicíclica o un derivado de estos compuestos.
- 25     8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición comprende menos de 0,06 % en peso de estaño o compuestos de estaño orgánicos.
9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición no comprende componentes, los cuales durante el curado escindan metanol.
- 30     10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la proporción del catalizador asciende a del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,2 al 4 % en peso, preferentemente del 0,3 al 3 % en peso, del total de composición.
11. Uso de una composición según una de las reivindicaciones anteriores como adhesivo, compuesto sellante o como revestimiento.