

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 881 471**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2018 PCT/EP2018/053738**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2019 WO19015808**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2018 E 18705624 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.07.2021 EP 3655452**

(54) Título: **Poliuretanos sililados y métodos para la preparación de los mismos**

(30) Prioridad:

21.07.2017 EP 17182578

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

29.11.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 881 471 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

Poliuretanos sililados y métodos para la preparación de los mismos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a poliuretanos sililados que se pueden obtener mediante la reacción de al menos un poliol, al menos un poliisocianato y al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I), tal como se define en el presente documento, y a sus métodos de preparación, las composiciones curables que comprenden el poliuretano sililado y su uso como adhesivo, sellante, espuma de pulverización y/o recubrimiento.

10 Antecedentes de la invención

15 Los adhesivos y sellantes de curado por humedad de un componente 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 modificados con silano también ha ganado terreno en los últimos tiempos. En comparación con los 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 estos también se distinguen por un amplio espectro de adhesión sobre una amplia gama de sustratos sin pretratamiento superficial con imprimaciones.

20 En particular, en presencia de humedad atmosférica, los polímeros que tienen grupos alcoxisisilo reactivos son capaces de condensarse entre sí incluso a temperatura ambiente, eliminando las moléculas de alcohol. Dependiendo del contenido de grupos alcoxisisilo y su estructura, esto hace que se formen principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente gruesa (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (termoestables).

25 Los aminoalcoxisisilanos se usan con frecuencia en formulaciones de adhesivo como agentes de protección terminal de polímero para composiciones curables por humedad. Diversos aminoalcoxisisilanos usados en los polímeros de protección terminal se divulan en las Patentes de EE.UU. 3632557, 6162938 y 5364955, entre otras.

30 Uno de los sistemas de alcoxisisilo más populares para las composiciones curables por humedad es el aminoalquiltrimetoxisisilo en presencia de un catalizador de ácido de Lewis. Sin embargo, durante la hidrólisis se produce una gran cantidad de metanol, que es tóxico y, por lo tanto, no deseable en las aplicaciones de consumo diario. En los últimos años, se ha prestado una atención considerable a la reducción de la cantidad de alcohol expulsado durante el proceso de curado.

35 Además, el grupo funcional resultante de la reacción de amina con polímeros terminados en isocianato es la urea. La conexión de urea sirve como grupo importante en las formulaciones de adhesivo debido a su estabilidad y carácter hidrófilo. Sin embargo, su capacidad para formar enlaces de hidrógeno fuertes aumenta significativamente la viscosidad del prepolímero después de la protección terminal. La influencia de los enlaces de hidrógeno en los poliuretanos es investigada en profundidad por Wilkes *et al.* (Sami, S.; Yildirim, E.; Yurtsever, M.; Yurtsever, E.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Wilkes, G. L.; Polymer, 2014. 55(18): páginas 4563-4576). Estos demostraron que se pueden formar estructuras ordenadas dentro de la matriz de polímero, que se unen mediante enlaces de hidrógeno. Estos denominados "segmentos duros" restringen el movimiento de la cadena y, por lo tanto, aumentan la viscosidad del polímero. La viscosidad aumentada limita la procesabilidad del producto final y necesita evitarse en algunos casos.

40 45 Ademá, los alcoxisisilanos con funcionalidad de amina primaria son extremadamente reactivos con muchos electrófilos, como los isocianatos, aldehídos y anhídridos, lo que los hace difíciles de manipular y almacenar. Las reacciones rápidas y altamente exotérmicas imponen dificultades de procesamiento y seguridad a mayor escala. Además, las altas velocidades de reacción a menudo dan como resultado una baja selectividad de reacción y oligomerización.

50 55 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de polímeros modificados con silano que superen al menos algunos de los inconvenientes de los sistemas conocidos.

Sumario de la invención

60 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar polímeros modificados con silano que resuelvan algunos de los inconvenientes de los sistemas conocidos.

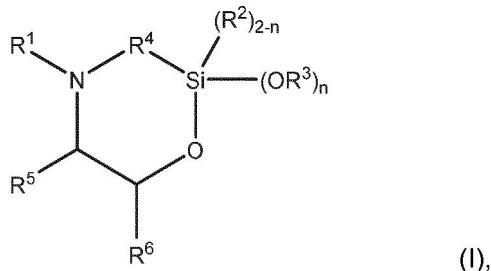
65 Se ha hallado que el objeto se logra mediante la introducción de heterociclos que contienen silicio de Fórmula general (I), tal como se describe en el presente documento. Los aductos de alcoxi de silanos cíclicos que tienen un residuo de alcóxido pueden conducir a hasta el 33 % menos de alcohol expulsado en comparación con el aminoalquiltrimetoxisisilo, al tiempo que muestran una velocidad de curado comparable. Además, la introducción del heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) reduce la viscosidad del prepolímero debido a su propensión

disminuida hacia la formación de enlaces de hidrógeno. Además, el heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) es considerablemente menos reactivo, lo que permite un mejor control de la reacción y una mayor estabilidad en almacenamiento.

5 La presente invención proporciona un poliuretano sililado que se puede obtener mediante la reacción de:

- a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol;
- b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
- c) al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)

10



en donde R¹ es hidrógeno;

15 R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o de arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo; R⁴ se selecciona de un residuo de alquieno 1-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo;

20 R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo y un cicloalquilo C₄-C₈ o R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo, preferentemente un anillo de alquilo de 4 a 8 miembros, más preferentemente un anillo de alquilo de 5 o 6 miembros; y n es 0, 1 o 2, preferentemente 2.

25 La presente invención también proporciona métodos para la preparación de un poliuretano sililado mediante la reacción de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol, al menos un poliisocianato y al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I), tal como se define en el presente documento.

30 La presente invención se refiere, además, a una composición curable que comprende el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención y al uso de la misma como adhesivos, sellantes, espumas de pulverización y/o recubrimientos.

La presente invención también proporciona un adhesivo, un sellante, una espuma de pulverización y/o un recubrimiento que comprende la composición curable de acuerdo con la presente invención.

35

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describe con más detalle en los siguientes fragmentos. Cada aspecto así descrito se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

45 La expresión "al menos uno", tal 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. Por tanto, la expresión "al menos un polímero" significa, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que se puede usar un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes.

50 Tal como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "una" y "el/la" incluyen referentes tanto en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

55 La expresión "que comprende" y el término "comprende", tal como se usan en el presente documento, son sinónimos de "que incluye", "incluye", "que contiene" o "contiene" y son inclusivos o de final abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas de método no citadas adicionales.

55 La enumeración de puntos de extremo numéricos incluye todos los números y las fracciones abarcadas dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos de extremo enumerados.

5 Cuando las cantidades, concentraciones, dimensiones y otros parámetros se expresan en forma de un intervalo, un intervalo preferible, un valor de límite superior, un valor de límite inferior o valores de límite superior e inferior preferibles, se debe entender que cualquier intervalo que se pueda obtener mediante la combinación de cualquier límite superior o valor preferible con cualquier límite inferior o valor preferible también se divulga específicamente, independientemente de si los intervalos obtenidos se mencionan claramente en el contexto.

10 Los términos "preferido/a" y "preferentemente" se usan con frecuencia en el presente documento para referirse a realizaciones de la divulgación que pueden proporcionar beneficios particulares, en determinadas circunstancias. Sin embargo, la enumeración de una o más realizaciones preferibles o preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir esas otras realizaciones del alcance de la divulgación.

15 Tal como se usa en el presente documento, la expresión residuo de "alquilo C₁-C₂₀" o de "alquilo C₁-C₈" se refiere a un grupo monovalente que contiene de 1 a 20 o de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos lineales y ramificados. Los ejemplos de residuos de alquilo incluyen, pero sin limitación: metilo; etilo; propilo (o n-propilo); isopropilo; n-butilo; isobutilo; sec-butilo; *terc*-butilo; n-pentilo; n-hexilo; n-heptilo; y 2-ethylhexilo. En la presente invención, tales residuos de alquilo pueden estar sin sustituir o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como halo, preferentemente flúor, nitro, ciano, amido, amino, preferentemente amino terciario, sulfonilo, sulfínico, sulfanilo, sulfoxí, urea, tiourea, sulfamoilo y sulfamida. Los derivados halogenados de los radicales de hidrocarburo de ejemplo enumerados anteriormente se pueden mencionar, en particular, como ejemplos de residuos de alquilo sustituidos adecuados. En general, se prefieren los residuos de alquilo no sustituidos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono (alquilo C₁-C₆) y los residuos de alquilo no sustituidos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono (alquilo C₁-C₄).

20 25 La expresión "cicloalquilo C₄-C₈" se entiende que significa un residuo de hidrocarburo monocíclico o bicíclico saturado que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de residuos de cicloalquilo incluyen, pero sin limitación: ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; ciclohexilo; cicloheptilo; ciclooctilo; y norbornano.

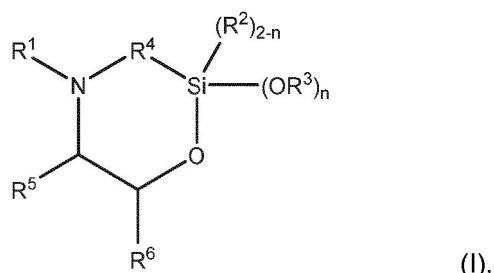
30 35 Tal como se usa en el presente documento, un residuo de "alquilo C₆-C₁₈" se usa solo o como parte de un resto más grande, tal como en un "residuo de aralquilo", y se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos opcionalmente sustituidos en los que el sistema de anillos monocíclicos es aromático o al menos uno de los anillos en un sistema de anillos bicíclicos es aromático. Los sistemas de anillos bicíclicos y tricíclicos incluyen anillos carbocíclicos de 2-3 miembros condensados con benzo. Los ejemplos de residuos de arilo incluyen, pero sin limitación: fenilo; indenilo; naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo; tetrahidroantracenilo; y antracenilo. Se prefiere un residuo de fenilo.

40 45 La expresión residuo de "alquileno C₁-C₂₀" o de "alquileno C₁-C₈" se refiere a un grupo divalente que contiene de 1 a 20 o de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos o cílicos lineales, ramificados, grupos que pueden estar sin sustituir o sustituidos y, opcionalmente, pueden estar interrumpidos por al menos un heteroátomo.

50 55 En los casos en los que se menciona, la expresión "interrumpido/a por al menos un heteroátomo" significa que la cadena principal de un residuo comprende, como miembro de cadena, al menos un átomo que difiere del átomo de carbono, preferentemente seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno.

45 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un poliuretano sililado que se puede obtener mediante la reacción de:

- a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol;
- b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
- c) al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)



55 en donde R¹ es hidrógeno;
R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o de arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo;

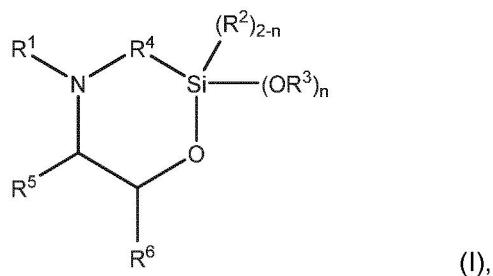
- R⁴ se selecciona de un residuo de alquíleno 1-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo;
- R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo y un cicloalquilo C₄-C₈ o R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo, preferentemente un anillo de alquilo de 4 a 8 miembros, más preferentemente un anillo de alquilo de 5 o 6 miembros; y n es 0, 1 o 2, preferentemente 2.
- Un "poliol" para el fin de la presente invención se entiende 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, poliacaprolactonas, polibutadienos o poliisoprenos, así como productos de hidrogenación de los mismos, o también poliacrilatos o polimetacrilatos, se puede usar como poliol. También se pueden usar mezclas de diferentes polioles.
- De acuerdo con la presente invención, se usa preferentemente un poliol de poliéter como poliol. Un "poliéter" para el fin de la presente invención se entiende como un polímero cuya unidad de repetición contiene funcionalidades de éter C-O-C en la cadena fundamental. Los polímeros que tienen grupos éter laterales, tales como éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de vinil éter, así como poliacetales, por lo tanto, no están abarcados en esta definición.
- Los polímeros que contienen poliéteres como cadena principal tienen una estructura elástica y flexible con la que se pueden fabricar 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 tanto, por ejemplo, los poliéteres (al contrario de, por ejemplo, los poliésteres) no son atacados ni descompuestos por el agua y las bacterias.
- En realizaciones preferidas de la presente invención, el poliol es un polioxialquíleno, en particular, óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno.
- Los poliéteres que se han modificado mediante polímeros de vinilo también son adecuados para su uso como componente de poliol. Los productos, tales como estos, se pueden obtener, por ejemplo, mediante la polimerización de 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) menor de 2, preferentemente menor de 1,5 y más preferentemente menor de 1,3.
- El peso molecular promedio en número M_n se entiende como el peso molecular promediado aritméticamente del polímero. El peso molecular promedio en número M_n, así como el peso molecular promedio en peso M_w, se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés, también conocida como SEC) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente de acuerdo con la DIN 55672-1:2007-08, preferentemente a 35 °C. Este método es conocido por un experto en la materia. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares promedios 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, por tanto, los diferentes grados de polimerización de las cadenas individuales en los polímeros polidispersos. En muchos polímeros y policondensados, el valor de polidispersidad aplicable es de aproximadamente 2. La monodispersidad absoluta existiría en un valor de 1. Una polidispersidad baja (por ejemplo, menor de 1,5) indica una distribución de peso molecular comparativamente estrecha y, por tanto, la expresión específica de propiedades asociadas al peso molecular, por ejemplo, la viscosidad.
- Se pueden lograr propiedades viscoelásticas particularmente ventajosas si los polímeros de polioxialquíleno que poseen una distribución de peso molecular estrecha y, por lo tanto, una polidispersidad baja se usan como cadenas principales poliméricas. Estos se pueden fabricar, por ejemplo, mediante la denominada catálisis de cianuro de doble metal (catálisis de DMC). Estos polímeros de polioxialquíleno se caracterizan por una distribución de peso molecular particularmente estrecha, un peso molecular promedio alto y una cantidad muy pequeña de enlaces dobles en los extremos de las cadenas de polímero. Los polímeros de polioxialquíleno de este tipo tienen una polidispersidad PD de 1,7 como máximo.
- Las cadenas principales orgánicas particularmente preferidas son, por ejemplo, los poliéteres que tienen una polidispersidad de aproximadamente 1,01 a aproximadamente 1,3, en particular, de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,18, por ejemplo, de aproximadamente 1,08 a aproximadamente 1,11.
- En realizaciones preferidas de la presente invención, el poliol tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 1.000 a 50.000 g/mol, preferentemente de 4.000 a 30.000 g/mol, más preferentemente de 4.000 a 25.000 g/mol. El poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número de 4.000 a 22.000, en particular, de 4.000 a 20.000 g/mol, resulta particularmente preferido.
- En determinadas realizaciones de la presente invención, el poliol que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 12.000 a 18.000 g/mol resulta particularmente preferido.

Las mezclas de múltiples polímeros que tienen diferentes pesos moleculares también se pueden usar de acuerdo con la presente invención, en lugar de los polímeros puros. En este caso, las afirmaciones con respecto a la polidispersidad y el peso molecular se han de entender de tal manera que, ventajosamente, cada uno de los polímeros en los que se basa la mezcla presenta una polidispersidad en el intervalo preferido, pero los intervalos de peso molecular preferidos se refieren al valor promediado sobre la mezcla completa de los polímeros que se usan.

Los polímeros comúnmente usados son homopolímeros 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, cauchos orgánicos y mezclas de diferentes polímeros sililados, de tal manera que la cadena principal también puede contener grupos sililo. Los ejemplos incluyen poliéteres basados en óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano, poliacrilato y polimetacrilato. De las cadenas principales de polímero mencionadas anteriormente, se prefieren los poliéteres y poliuretanos. Los poliéteres basados en óxido de polietileno y/o óxido de polipropileno, en particular, polipropilen glicol, resultan particularmente preferidos. Los polímeros que contienen poliéteres como cadena principal presentan una estructura flexible y elástica en la cadena principal de polímero. Las composiciones que presentan excelentes propiedades elásticas también se pueden fabricar con los mismos. Los poliéteres no son solamente flexibles en su armazón, sino que también son fuertes al mismo tiempo. Por ejemplo, estos no son atacados ni descompuestos por el agua y las bacterias y, por lo tanto, destacan por su relativa estabilidad (a diferencia de los poliésteres) con respecto a las influencias medioambientales. El polímero, compuesto por una cadena principal orgánica que tiene átomos de carbono en la cadena fundamental, contenido en el adhesivo o sellante reticulante de silano de acuerdo con la presente invención, no incluye polímeros inorgánicos, tales como, por ejemplo, polifosfatos, polisilanos, polisiloxanos y polisulfuros. La ventaja de la realización de acuerdo con la presente invención, en particular, del uso de poliuretanos y poliéteres, en comparación con los aglutinantes basados en silicona u otros polímeros inorgánicos, es la buena adhesión a una amplia diversidad de sustratos, la buena extensibilidad, la no contaminación del sustrato con siliconas y la estructura de armazón altamente elástica.

Los poliisocianatos adecuados para la presente invención son preferentemente el diisocianato o triisocianato, más preferentemente el diisocianato. Estos se pueden seleccionar 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-diisocianato 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-hexahidrotolueno y 2,6-hexahidrotolueno, diisocianato de hexahidro-1,3-fenileno o hexahidro-1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3-fenileno y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) o los 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 monoalquildifenilmetano, dialquildifenilmetano, trialquildifenilmetano o tetraalquildifenilmetano, así como los derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de los mismos, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, bisisocianatoetil éster de ácido ftálico, 2,4-diisocianato o 2,6-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,4-diisocianato o 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, éter 4,4'-difenildiisocianato de 3,3-bisclorometilo, diisocianatos que contienen azufre, tales como aquellos que se pueden obtener mediante la reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tioglicol o dihidroxihexilsulfuro, los diisocianatos y triisocianatos de los ácidos grasos dímeros y trímeros o las mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados anteriormente. También resulta posible usar como poliisocianatos los isocianatos trivalentes o de valencia superior, tales como aquellos que se pueden obtener, por ejemplo, mediante la oligomerización de diisocianatos, en particular, mediante la oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Los ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de valencia superior son los triisocianuratos de HDI o IPDI o las mezclas de los mismos o los triisocianuratos mixtos de los mismos, así como el poliisocianato de polifenilmetileno que se puede obtener mediante la fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

En la Fórmula general (I)

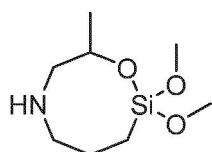


R¹ es hidrógeno; R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o de arilo C₆-C₁₈, preferentemente se seleccionan de un residuo de alquilo C₁-C₈, más preferentemente un residuo de metilo, etilo o propilo, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo; R⁴ se selecciona de un residuo de alquíleno C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, preferentemente un alquíleno C₁-C₈, más preferentemente un residuo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno o 1,4-butileno, lo más preferentemente un residuo de metileno o 1,3-propileno, en particular, un residuo de 1,3-propileno, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo; R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₈, preferentemente un residuo de alquilo C₁-C₈ o un residuo de fenilo, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, y un cicloalquilo C₄-C₈ o R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo, preferentemente un anillo de alquilo de 4 a 8 miembros, más preferentemente un anillo de alquilo de 5 o 6 miembros; y n es 0, 1 o 2, preferentemente 2.

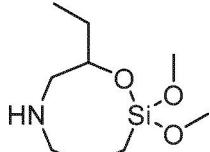
En realizaciones preferidas, en la Fórmula general (I), R¹ es hidrógeno; R² se selecciona de un residuo de alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; R³ se selecciona de un residuo de alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; R⁴ se selecciona de un residuo de alquíleno C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; y/o R⁵ se selecciona de hidrógeno y un residuo de alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, mientras que R⁶ se selecciona de un residuo de alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o un fenilo o R⁵ y R⁶ forman un anillo de alquilo de 4 a 8 miembros, en particular, un anillo de alquilo de 5 o 6 miembros.

Más preferentemente, en la Fórmula general (I), n es 2; R¹ es hidrógeno; R³ se selecciona de un residuo de metilo, etilo o propilo, lo más preferentemente un residuo de metilo; R⁴ se selecciona de un residuo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno o 1,4-butileno, más preferentemente un residuo de metileno o 1,3-propileno, lo más preferentemente un residuo de 1,3-propileno; R⁵ es hidrógeno; y/o R⁶ se selecciona de un residuo de alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o un residuo de fenilo o R⁵ y R⁶ forman un anillo de alquilo de 5 o 6 miembros.

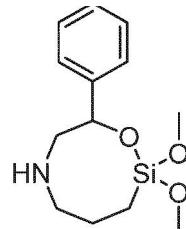
Un heterociclo que contiene silicio preferido de Fórmula general (I) para su uso en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en:



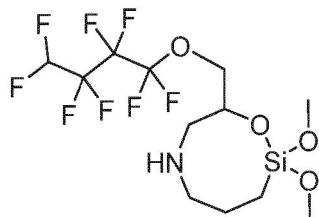
2,2-dimethoxy-8-methyl-1,6,2-oxazasilocano



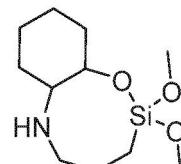
8-ethyl-2,2-dimethoxy-1,6,2-oxazasilocano



2,2-dimethoxy-8-fenyl-1,6,2-oxazasilocano



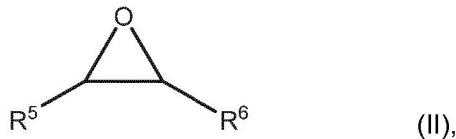
2,2-dimethoxy-8-((1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutoxi)-methyl)-1,6,2-oxazasilocano



2,2-dimetoxidodecahidro-2H-benzo[g][1,6,2]oxazasilocina

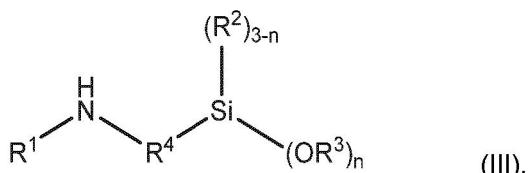
En realizaciones preferidas, el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención tiene una viscosidad de 5 a 1.000 Pa·s, preferentemente de 5 a 500 Pa·s, más preferentemente de 5 a 100 Pa·s, medida a 25 °C mediante el reómetro Anton Paar MCR 302 en condiciones puras usando una placa de agitación PP25/TG.

El compuesto de heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) se puede obtener mediante una reacción en una etapa de al menos un compuesto epóxido de Fórmula general (II) y al menos un aminoalcoxisilano que tiene un grupo amino primario en presencia de un catalizador



en donde R⁵ y R⁶ son los mismos que se han definido para la Fórmula general (I) anterior.

- 5 Los ejemplos del epóxido de Fórmula general (II) incluyen, pero sin limitación: óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidodecano, ciclohexil oxirano, glicidil éter de n-butilo, glicidil éter de *terc*-butildimetilsililo, glicidil éter de bencilo, 10,11-epoxiundecan-1-ol, butirato de 4,5-epoxipentilo, 5,6-epoxihexanonitrilo, *N,N*-dimetil-10,11-undecilamida, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, (2,3-epoxipropil)benceno, óxido de estireno y 1,2,7,8-diepoxioctano, cloro-2,3-epoxipropano, 1-fluoro-2,3-epoxipropano, 1-bromo-2,3-epoxipropano, 1-cloro-2,3-epoxi butano y 1-cloro-2,3-epoxi pentano, diepóxido de 1,3-butadieno, glicidil éter de alilo, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, glicidil éter de butilo, glicidil éter de *terc*-butilo, glicidil éter de 4-clorofenilo, diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2,5,6-diepoxiciclooctano, 1,2,7,8-diepoxioctano, 2,3-epoxibutano, 3,4-epoxi-1-buteno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 2,3-epoxi-2-metilbutano, 1,2-epoxi-2-metilpropano, exo-2,3-epoxinorbornano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxipentano, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, 1,2-epoxitetradecano, glicidil éter de furfurilo, éter de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononilo, éter de glicidil hexadecilo, éter de glicidil isobutilo, glicidil isopropilo, glicidil 4-metoxifenilo, éter de glicidil 2-metilfenilo, glicidil 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo, glicidil 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluoronil) oxirano, (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoro-8-(trifluorometil)nonil) oxirano, óxido de isoforona, óxido de metil-1,2-ciclopenteno, 2-metil-2-viniloxirano y 2,2,3,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)pentiloxirano.
- 20 En realizaciones preferidas, el aminoalcoxisilano usado en la preparación de heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) tiene la Fórmula general (III)



- 25 en donde, R¹ a R⁴ son los mismos que se han definido para la Fórmula general (I) anterior; y n es 0, 1, 2 o 3, preferentemente 3.
- 30 Preferentemente, el aminosilano es aminoalquilenoalcoxisilano. Más preferentemente, el aminoalquilenoalcoxisilano se selecciona del grupo que consiste en gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrietoxisilano, gamma-aminopropilmethylidetoxisilano, gamma-aminopropilmethylidemetoxyisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmethylidisopropoxisilano, alfa-aminometiltrietoxisilano, alfa-aminometiltrimetoxisilano, alfa-aminometildietoximetsilano, alfa-aminometildemetoxyimetsilano, alfa-aminometiltrisopropoxisilano, alfa-aminometildisopropoximetsilano, gamma-aminopropilsilanotriol, gamma-aminopropilmethylsilanol o mezclas de los mismos.

35 La síntesis de heterociclos que contienen silicio de Fórmula general (I) se puede realizar en un amplio intervalo de temperaturas, por ejemplo, de -100 al 50 °C, preferentemente de 0 a 50 °C, más preferentemente de 0 a 35 °C, lo más preferentemente de 10 a 25 °C, tal como a temperatura ambiente.

- 40 En realizaciones preferidas, el al menos un epóxido se añade en cantidades estequiométricas o en un exceso que varía del 1 al 200 %, preferentemente del 10 al 100 %, más preferentemente el 50 %, con respecto a los grupos amino del uno o más aminoalcoxisilanos. Los epóxidos sin reaccionar se retiran después de la reacción usando un alto vacío.
- 45 En realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo en al menos un disolvente puro o seco. Los ejemplos de los disolventes incluyen, pero sin limitación: tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano, etilen glicol, dietil éter, dimetil éter, benceno, acetato de etilo, isopropanol, propanol, etanol, metanol, cloroformo, clorometano, diclorometano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, isoctano, tolueno, xileno, dioxano, acetato de butilo, acetonitrilo o dimetilformamida. También se pueden usar mezclas de diferentes disolventes.

50 Los tiempos de reacción pueden variar de 0,5 a 96 horas, preferentemente de 2 a 48 horas.

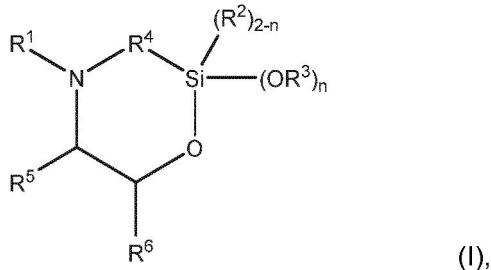
La reacción de una etapa para la preparación del heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los ejemplos del catalizador incluyen, pero sin limitación: catalizadores de ácido o

base de Lewis o catalizadores de ácido o base de Brønsted-Lowry o una combinación de los mismos. Preferentemente, se pueden usar los catalizadores de ácido de Lewis, más preferentemente los catalizadores de ácido de Lewis débil.

- 5 La expresión "ácido de Lewis", tal como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier reactivo electrófilo que sea capaz de aceptar un par de electrones, pero no un protón como resulta en el caso del ácido de Brønsted-Lowry.
- 10 La expresión "ácido de Lewis débil", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un aceptor de par de electrones que forma una base de conjugado fuerte. La acidez de los ácidos de Lewis basados en metales disminuye con un radio de metal creciente (por ejemplo, Al>Fe>Ca). Por lo tanto, la expresión ácido de Lewis débil se asocia a los ácidos que contienen elementos como Ca, Mg, Na, etc. El ácido de Lewis débil muestra un valor de pK_a de ≤ 8 (Jander *et al.*, Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen. 16^a edición. Walter de Gruyter, 2003).
- 15 15 En determinadas realizaciones, la porción de ácido de Lewis del catalizador incluye un elemento seleccionado de los Grupos 1 a 14 de la Tabla Periódica o contiene un metal de lantánido. Los ácidos de Lewis útiles pueden ser neutros (por ejemplo, compuestos, tales como $AlCl_3$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 , BCl_3 , $Yb(OTf)_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, etc.) o catiónicos. Se ha hallado que una amplia gama de ácidos de Lewis metálicos se puede aplicar en la presente invención. En determinadas realizaciones, el metal es un metal alcalinotérreo del Grupo 2, tales como magnesio, calcio, berilio y estroncio. En particular, se prefieren los compuestos de organocalcio, organomagnesio, organoestroncio u organoberilio, en donde estos catalizadores de metales comprenden preferentemente grupos alcoxi, grupos sulfonato, grupos carboxilo, grupos fosfato de dialquilo, grupos pirofosfato de dialquilo y/o grupos dicetonato.
- 20 25 30 El catalizador particularmente adecuado se selecciona de bistrifluoroacetato de calcio, bisacetato de calcio, bispivalato de calcio, bisobutirano de calcio, bispropionato de calcio, acetato de calcio, benzoato de calcio, ciclohexanocarboxilato de calcio, 2,2-difluoroacetato de calcio, 2-fluoroacetato de calcio, 2-cloroacetato de calcio, carbonato de metilo de calcio, bistrifluoroacetato de magnesio, bisacetato de magnesio, bispivalato de magnesio, bisobutirano de magnesio, bispropionato de magnesio, acetato de magnesio, benzoato de magnesio, ciclohexanocarboxilato de magnesio, 2,2-difluoroacetato de magnesio, 2-fluoroacetato de magnesio, 2-cloroacetato de magnesio y metil carbonato de magnesio.
- También se pueden usar metales de transición en la reacción de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el metal de transición es aluminio, cromo, indio o galio.
- 35 40 45 50 55 60 65 En determinadas realizaciones, se usa un organotitanato como catalizador. Los ejemplos del organotitanato incluyen, pero sin limitación: compuestos complejos de titanio (IV) con dos ligandos de 1,3-dicetonato, en particular, 2,4-pentano dionato (acetilacetonato), y dos ligandos de alcoholato; compuestos complejos de titanio (IV) con dos ligandos de 1,3-cetoesterato, en particular, acetoacetato de etilo, y dos ligandos de alcoholato; compuestos complejos de titanio (IV) con uno o más ligandos de amino alcoholato, en particular, trietanolamina o 2-((2-aminoetil)amino)etanol, y uno o más ligandos de alcoholato; compuestos complejos de titanio (IV) con cuatro ligandos de alcoholato; así como organotitanatos más altamente condensados, en particular, tetrabutanolato de titanio (IV) oligomérico, también denominado titanato de polibutilo; en donde, como ligandos de alcoholato, resultan particularmente adecuados el isobutoxi, n-butoxi, isopropoxi, etoxi y 2-ethylhexoxi. Los más particularmente adecuados son bis(etilacetatoacetato)diisobutoxititanio (IV), bis(etilacetatoacetato)diisopropoxititanio (IV), bis(acetylacetato)diisopropoxititanio (IV), bis[tris(oxietil)amina]diisopropoxititanio (IV), bis(2-ethylhexano-1,3-dioxi)titanio (IV), tris[2-((2-aminoetil)amino)etoxi]etoxititanio (IV), bis(neopentil(dialil)oxidietoxititanio (IV), tetrabutanolato de titanio (IV), tetra-(2-ethylhexiloxi)titanato, tetra-(isopropoxi)titanato y polibutiltitanato. Resultan particularmente adecuados los tipos disponibles en el mercado Tyzor® AA, GBA, GBO, AA-75, AA-65, AA-105, DC, BEAT, BTP, TE, TnBT, KTM, TOT, TPT o IBAY (todos a través de Du Pont/Dorf Ketal); Tytan PBT, TET, X85, TAA, ET, S2, S4 o S6 (todos a través de TensoChema) y Ken-React® KR® TTS, 7, 9QS, 12, 26S, 33DS, 38S, 39DS, 44, 134S, 138S, 133DS, 158FS o LICA® 44 (todos a través de Kenrich Petrochemicals).
- También se pueden usar bases de Lewis o Brønsted-Lowry que contengan nitrógeno. Los ejemplos de estos catalizadores incluyen, pero sin limitación: 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, N,N,N',N' -tetrametil alquilendiaminas, polioxialquilenaminas, trietilamina, tripropilamina, trimetilamina, así como amidinas, tales como, en particular, 6-dibutilamino-1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN); guanidinas, tales como, en particular, tetrametilguanidina, acetilacetona guanidina, 2-guanidinobencimidazol, 2-terc-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina y 1,3-di-o-tolilguanidina.
- El catalizador se puede añadir hasta el 10 % en moles, preferentemente del 0,01 al 10 % en moles, más preferentemente del 0,5 al 5 % en moles, lo más preferentemente del 1 al 2,5 % en moles, con respecto al % en moles de la funcionalidad de amina del aminoalcoxisilano.
- En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para la preparación de un poliuretano sililado mediante la reacción de:

- a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol;
 b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
 c) al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)

5

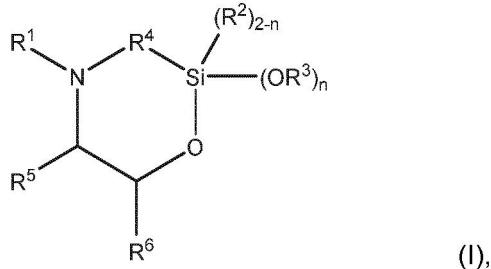


en donde R¹ a R⁶ y n son los mismos que se han definido anteriormente para la Fórmula general (I).

- 10 El heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) se puede añadir a uno o más prepolímeros terminados en NCO o se puede mezclar con uno o más poliisocianatos antes de la reacción con uno o más polioles.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el poliuretano silitado se puede obtener mediante

- 15 (a) la reacción de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol con al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO del uno o más poliisocianatos con respecto al grupo OH del uno o más polioles para formar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO; y
 20 (b) la reacción de dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)



en donde R¹ a R⁶ y n son los mismos que se han definido anteriormente para la Fórmula general (I).

- 25 De acuerdo con las realizaciones preferidas descritas anteriormente de la presente invención, un exceso estequiométrico del grupo NCO del uno o más poliisocianatos con respecto al grupo OH del uno o más polioles se usa preferentemente igual a entre 1,01 y 2,0, más preferentemente de 1,05 a 1,5. Esto garantiza que los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO se formen como producto de reacción.

- 30 El prepolímero de poliuretano terminado en NCO obtenido de este modo se hace reaccionar, a continuación, con al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) para obtener el poliuretano silitado de acuerdo con la presente invención, que preferentemente comprende grupos alcoxilisilo como grupos terminales reactivos. Esto requiere que se use al menos una molécula del heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) para cada grupo isocianato del prepolímero de poliuretano. Preferentemente, el heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) se usa con un ligero exceso estequiométrico.

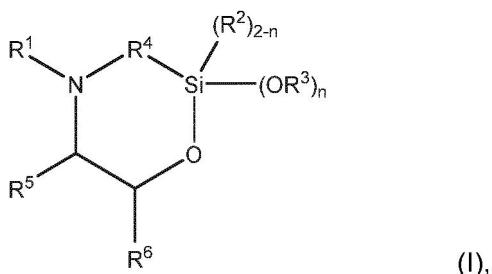
- 35 Las realizaciones descritas anteriormente se pueden realizar en las siguientes condiciones. En la primera etapa, se mezclan al menos un poliol y al menos un compuesto funcional de isocianato (poliisocianato) durante 0,5 a 5 horas a una temperatura de -10 a 150 °C, preferentemente de 25 a 100 °C. En la segunda etapa, se añade como protector terminal al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I). La temperatura de reacción adecuada se encuentra 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 de isocianato seleccionado, del protector terminal y del catalizador empleados y se encuentra en el intervalo de 1 a 72 horas, preferentemente de 6 a 12 horas. Las reacciones anteriores se realizan normalmente sin usar un disolvente. Sin embargo, en caso de alta viscosidad de la mezcla de reacción, se pueden usar disolventes. Los disolventes útiles son acetona, butanona, acetato

45

de etilo, tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano y dimetil éter de etilen glicol, hexano, heptano, pentano, ciclohexano y benceno.

En realizaciones alternativas de la presente invención, el poliuretano sililado se puede obtener mediante

- 5 (a) la reacción de al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)



10 en donde R¹ a R⁶ y n son los mismos que se han definido anteriormente para la Fórmula general (I), con un exceso estequiométrico del grupo NCO del uno o más poliisocianatos con respecto al grupo amino del uno o más heterociclos que contienen silicio de Fórmula general (I); y
 15 (b) la reacción del producto de reacción obtenido en la etapa (a) con al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol.

De acuerdo con las realizaciones alternativas descritas anteriormente de la presente invención, un exceso estequiométrico del grupo NCO del uno o más poliisocianatos con respecto al grupo amino del uno o más heterociclos que contienen silicio de Fórmula general (I) usado es preferentemente igual a entre 1,1 y 3,0, más preferentemente de 1,5 a 2,5.

Las realizaciones alternativas descritas anteriormente se pueden realizar en las siguientes condiciones. En la primera etapa, se mezclan al menos un compuesto de silano de Fórmula general (I) y al menos un compuesto funcional de isocianato (poliisocianato) durante 0,1 a 5 horas a una temperatura de -10 a 150 °C, preferentemente de 0 a 80 °C.
 25 En la segunda etapa, se añade al menos un poliol al protector terminal terminado en NCO. La temperatura de reacción adecuada se encuentra 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 de isocianato seleccionado, del protector terminal y del catalizador empleados y se encuentra en el intervalo de 1 a 72 horas, preferentemente de 6 a 12 horas. La reacción para formar un protector terminal terminado en NCO normalmente se realiza sin usar un disolvente. Sin embargo, en casos de alta viscosidad de la mezcla de reacción, se pueden usar disolventes. Los disolventes útiles son acetona, butanona, acetato de etilo, tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano y dimetil éter de etilen glicol, hexano, heptano, pentano, ciclohexano y benceno.

30 Como alternativa, el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención se puede obtener mediante síntesis en un recipiente mediante el mezclado de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol, al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, y al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I), tal como se describe en el presente documento.

35 El avance de la reacción se puede controlar mediante espectroscopia de infrarrojos (IR). Una desaparición completa del estirado de NCO alrededor de 2.260 cm⁻¹, al tiempo que el crecimiento del pico de carbonilo alrededor de 1.700 cm⁻¹, indica que la reacción se ha completado.

40 En determinadas realizaciones de acuerdo con la presente invención, los métodos mencionados anteriormente para la preparación de un poliuretano sililado comprenden, además, una etapa de añadir al menos un catalizador.

45 Los catalizadores adecuados son ácidos de Lewis organometálicos, como los compuestos de hierro o estaño, en particular, los compuestos de 1,3-dicarbonilo de hierro o de estaño divalente o tetravalente, los carboxilatos de estaño (II) o dicarboxilatos de dialquilestaño (IV) o los correspondientes dialcoxilatos, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisoctoilmaleato de dibutilestaño, ditridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato de estaño (II), fenolato de estaño (II), diestearato de diocstilestaño, dilaurato de diocstilestaño (DOTL), dimetilmaleato de diocstilestaño, dietilmaleato de diocstilestaño, dibutilmaleato de diocstilestaño, diisoctoilmaleato de diocstilestaño, diacetato de diocstilestaño y naftenoato de estaño; los alcóxidos de estaño, tales como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopróxido de dibutilestaño; los óxidos de estaño,

tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño, los productos de reacción entre los óxidos de dibutilestaño y los ésteres de ácido ftálico o los acetilacetonatos de estaño divalente o tetravalente.

- 5 También resulta posible usar titanatos de alquilo, tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, compuestos de organoaluminio, tales como trisacetilacetonato de aluminio, trisetilacetatoacetato de aluminio y etilacetatoacetato de diisopropoxialuminio, compuestos de quelato, tales como tetraacetilacetato de circonio y tetraacetilacetato de titanio, octanoato de plomo, compuestos de titanio de organosilicio 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, trietilenetetramina, tetraetilenpentamina, compuestos de nitrógeno heterocíclicos, por ejemplo, piperidina, piperazina, aminas aromáticas, tales como m-fenilendiamina, etanolamina, trietilamina, y así sucesivamente.
- 10 15 También resultan 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), $(n\text{-butil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO})$, $(n\text{-octil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO})$, $(n\text{-octil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$, $(n\text{-octil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{S})$, $(n\text{-butil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-}i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2$, $(n\text{-octil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-}i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2$ y $(n\text{-octil})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-}n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2$.
- 20 También se pueden usar organilos de estaño formadores de quelatos, por ejemplo, di(acetilacetonato) de di(n-butil)estaño (IV), di(acetilacetonato) de di(n-octil)estaño (IV) y di(acetilacetonato) de (n-octil)(n-butil)estaño (IV).
- 25 También se prefieren especialmente los catalizadores libres de boro, tales como el trifluoruro de boro, el tricloruro de boro, el tribromuro de boro, el triyoduro de boro, o los haluros de boro mixtos, por lo tanto, se pueden usar adicionalmente como catalizadores de curado. Los complejos de trifluoruro de boro, tales como, por ejemplo, dietil eterato de trifluoruro de boro ($n\text{.}^{\circ}$ de CAS [109-63-71]), que, como líquidos, son más fáciles de manipular que los haluros de boro gaseosos, resultan particularmente preferidos.
- 30 35 Además de otros catalizadores, también se pueden usar bases de Lewis como: trimetilamina, trietilamina, trifenilborano, trifenilfosfina, 1,8-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, 4-dimetilaminopiridina, 1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,8-bis(tetrametilguanidino)naftaleno, 2-terc-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, base de fosfaceno de $P_4\text{-}t\text{-Bu}$, base de fosfaceno de $P_1\text{-}t\text{-Bu}$ -tris(tetrametileno), base de fosfaceno de $P_2\text{-Et}$, base de fosfaceno de $P_2\text{-}t\text{-Bu}$, base de fosfaceno de $P_4\text{-Oct}$, base de fosfaceno de $P_1\text{-Oct}$, imino-tris(dimetilamino)fosforano y 2-terc-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina. Los catalizadores preferidos son DBU y trietilamina.
- 40 En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición curable que comprende al menos un poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención o se puede obtener mediante los métodos mencionados anteriormente de acuerdo con la presente invención.
- 45 Una "composición curable" se entiende que es una sustancia o mezcla de múltiples sustancias, que es curable mediante 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 la puesta en contacto sencilla con la humedad atmosférica, agua o un componente reactivo. De este modo, la composición cambia de un estado original a un estado que tiene una dureza más alta.
- 50 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 1.000 g/mol medido mediante GPC de acuerdo con la DIN 55672-1:2007-08. Este compuesto se usa como agente de reticulación y, además del grupo hidrolizable que contiene silicio, puede contener otros grupos funcionales. El compuesto puede ser un agente de acoplamiento de silano.
- 55 Este tipo de agente de acoplamiento se puede usar como adherente, como agente que influye en las propiedades físicas, como agente de secado, como adyuvante de la dispersión o como carga o similares. En particular, tal agente de acoplamiento de silano puede actuar como promotor de la adhesión y aumentar la adhesión a diversas superficies, por ejemplo, vidrio, aluminio, acero inoxidables, zinc, cobre, mortero, PVC, resinas acrílicas, poliéster, polietileno, polipropileno y policarbonato. Tal agente de acoplamiento de silano puede incluir grupos reactivos que contienen silicio que se pueden definir de manera análoga a los grupos descritos anteriormente junto con el componente de polímero a). Como alternativa, los grupos también pueden ser aquellos de Fórmula (IV):
- 60 $-(\text{Si}(\text{R}^7)_{2-e}(\text{Y})_e\text{-O})_k\text{-Si}(\text{R}^7)_{3-d}\text{Y}_d$ (IV),
- 65 donde R^7 se selecciona de un residuo de 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 residuo 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 un grupo alcoxi; e es 0, 1 o 2; k es 0, 1 o 2; 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 sin limitación, grupos amino primario, secundario o terciario, grupos mercapto, grupos epoxi, grupos carboxilo, grupos vinilo, grupos isocianato, grupos isocianurato, halógenos y similares.

5 Los ejemplos específicos de estos agentes de acoplamiento incluyen, pero sin limitación, silanos que contienen grupos isocianato, tales como gamma-isocianato propiltrimetoxisilano, gamma-isocianato propiltrietoxisilano, gamma-isocianato propilmetylmetoxisilano, gamma-isocianato propilmethylmetoxisilano, (metil isocianato)trimetoxisilano, (metil isocianato)methylmetoxisilano, (isocianato metil)triethoxisilano e (isocianato metil)diethoximethylsilano; silanos que
10 contienen grupos amino, tales como gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltetraoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmethylmetoxisilano, gamma-aminopropilmethylmetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmethylmetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltetraoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminohexyl)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(N-etylamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltetraoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltetraoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrioxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximethylsilano, N-fenilaminometiltrioxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrioxisilano y N,N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina; silanos del tipo cetamina, tales como N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triethoxisilil)-1-propanamina; silanos que contienen
20 grupos mercapto, tales como gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltetraoxisilano, gamma-mercaptopropilmethylmetoxisilano, gamma-mercaptopropilmethylmetoxisilano, mercaptometiltrioxisilano y mercaptometiltrioxisilano; silanos que contienen grupos epoxi, tales como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltetraoxisilano, gamma-glicidoxipropilmethylmetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrioxisilano; carboxisilanlos, tales como beta-carboxietiltrioxisilano, beta-carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano y N-beta-(carboximethyl)aminoethyl-gamma-aminopropiltrimetoxisilano; silanos que contienen grupos insaturados del tipo vinilo, tales como vinyltrimetoxisilano, vinyltrioxisilano, gamma-metacrioloxypropilmethylmetoxisilano, gamma-acrioloxypropiltetraoxisilano y metacrioloxyimethyltrimetoxisilano; silanos que contienen halógeno, tales como gamma-cloropropiltrimetoxisilano; y silanos de isocianurato, tales como tris(3-trimetoxisililpropil)isocianurato. Además, se pueden usar productos
30 parcialmente condensados o productos de reacción de los silanos mencionados anteriormente. Los aminosilanlos seleccionados del grupo que consiste en bis(trimetilsilil)amina, aminopropiltetraoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis[(3-triethoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]amina, aminopropilmethylmetoxisilano, aminoethylaminopropiltetraoxisilano, 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrioxisilano,
35 aminoethylaminopropilmethylmetoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmethylmetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)aminopropilmethylmetoxisilano y las combinaciones de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente son particularmente preferidos dentro del alcance de la presente invención.

40 Los ejemplos de compuestos de Fórmula (IV) que no contienen grupos funcionales adicionales incluyen tetraalcoxisilanlos (tetraalquilsilicatos), tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, etoxitrimetoxisilano, dimetoxidietoxisilano, metoxitrietoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetra-isopropoxisilano, tetra-n-butoxisilano, tetra-isobutoxisilano y tetra-t-butoxisilano; trialcoxisilanlos, tales como metiltrimetoxisilano, metiltrioxisilano, metiltrisopropoxisilano, metiltrifenoxyisilano, etiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano y feniltrimetoxisilano; dialcoxisilanlos, tales como dimetildimetoxisilano, dietildimetoxisilano y difenildimetoxisilano; monoalcoxisilanlos, tales como trimetilmetoxisilano y trifenilmetoxisilano; alquilisopropenoxisilanlos, tales como dimetildiisopropenoxisilano y metiltrisopropenoxisilano; y los condensados parcialmente hidrolizados de estos silanos.

50 La composición curable también puede contener, además del poliuretano silitado 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 la adhesión y estabilizantes de UV, fungicidas, retardantes de llama, adyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color y así sucesivamente.

55 Un "plastificante" se entiende como una sustancia que disminuye la viscosidad de las composiciones y, por tanto, facilita su procesabilidad. Los plastificantes hidrófilos sirven para mejorar la absorción de humedad y, por tanto, mejorar la reactividad a bajas temperaturas. Resultan adecuados como plastificantes, por ejemplo, los ésteres de ácido adipico, los ésteres de ácido azelaico, los ésteres de ácido benzoico, los ésteres de ácido butírico, los ésteres de ácido acético; los ésteres de ácidos grasos superiores que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de carbono, los ésteres ácidos grasos epoxidados o que llevan un grupo OH, los ésteres y las grasas de ácidos grasos, los ésteres de ácido glicólico, los ésteres de ácido fosfórico, los ésteres de ácido ftálico de alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, los ésteres de ácido propiónico, los ésteres de ácido sebálico, los ésteres de ácido sulfónico, los ésteres de ácido tiobutírico, los ésteres de ácido trimelítico, los ésteres de ácido cítrico y los ésteres basados en nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como las mezclas de dos o más de los mismos. Los ésteres asimétricos de monooctil éster de ácido adipico con 2-ethylhexanol (Edenol DOA, Cognis Deutschland GmbH, Dusseldorf) resultan especialmente adecuados.

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

Los "estabilizantes" para los fines de la presente invención se han de entender como antioxidantes, estabilizantes de UV o estabilizantes de hidrólisis. Los ejemplos de los mismos son los fenoles y/o tioéteres estéricamente impedidos habituales en el mercado y/o los benzotriazoles sustituidos y/o las aminas del tipo de estabilizante de luz de amina impedida (HALS en inglés). 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 y Lowilite 77 (Grandes Lagos, EE.UU.) resultan particularmente adecuados para este fin.

También se pueden añadir 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, con 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 adicionalmente 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 se pueden usar 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). Los ejemplos de los mismos son los titanatos, tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, los carboxilatos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoacto 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, octaoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenoato de estaño; los alcóxidos de estaño, tales como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño y diisopróxido de dibutilestaño; los óxidos de estaño, tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; los productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, bisacetylacetato de dibutilestaño; los compuestos de organoaluminio, tales como trisacetylacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio y etilacetatoacetato de diisopropoxialuminio; los compuestos de quelato, tales como tetraacetylacetato de circonio y tetraacetylacetato de titanio; el octanoato de plomo; los compuestos de amina o las 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-etyl-4-metilimidazol y 1,8-diazabiciclo-(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, los aductos de una poliamina en exceso con un epoxi y los promotores de la adhesión de silano que tienen grupos amino, tales como 3-aminopropiltrimetoxsilano y N-(β-aminoethyl)aminopropilmetildimetoxsilano.

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

La composición de acuerdo con la presente invención puede contener adicionalmente cargas. Los ejemplos adecuados en este caso son la tiza, el polvo de cal, el ácido silícico precipitado y/o pirogénico, las zeolitas, las bentonitas, el carbonato de magnesio, la tierra de diatomitas, la alúmina, la arcilla, el talco, el óxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de zinc, la arena, el cuarzo, el sílex, la mica, el polvo de vidrio y otras sustancias minerales fundamentales. Además, también se pueden usar cargas orgánicas, en particular, negro de carbono, grafito, fibra de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pasta, astillas de madera, paja picada y forraje. Además, las fibras cortas, tales como la fibra de vidrio, el filamento de vidrio, el poliacrilonitrilo, la fibra de carbono, la fibra de Kevlar y también la fibra de polietileno, se pueden añadir. El aluminio en polvo 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, estos no causan un aumento adicional de la viscosidad de la composición de acuerdo con la presente invención, pero contribuyen al fortalecimiento de la composición curada.

Igualmente, resulta concebible usar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados que tengan un mayor área superficial BET, ventajosamente de 100 a 250 m²/g, en particular, de 110 a 170 m²/g, como carga. Debido al mayor área superficial BET, se puede obtener el mismo efecto, por ejemplo, el fortalecimiento de la composición curada, en una fracción en peso menor. Por tanto, se pueden usar sustancias adicionales para mejorar la composición de acuerdo con la invención con respecto a otros requisitos.

Además, como carga resultan adecuadas las esferas huecas que tienen una cubierta mineral o una cubierta de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que están disponibles en el mercado con el nombre comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas basadas en plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen

en el documento EP 0520426 B1, por ejemplo. Estas están compuestas por sustancias inorgánicas u orgánicas, teniendo cada una diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 µm o menos.

En algunas aplicaciones, se prefieren las cargas que confieren tixotropía a las composiciones. Tales cargas también se describen como adyuvantes reológicos, por ejemplo, el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácido graso o los plásticos hinchables, tales como el PVC. A fin de permitir que estas se expulsen a presión fácilmente de un dispositivo de dosificación adecuado (un tubo, por ejemplo), tales composiciones tienen una viscosidad de 3.000 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.

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

Con el fin de potenciar incluso más la vida útil, a menudo resulta aconsejable estabilizar adicionalmente 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 reducir la viscosidad del adhesivo o sellante de acuerdo con la presente invención para aplicaciones específicas, mediante el uso de un diluyente reactivo. Se pueden usar como diluyentes reactivos 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.

Las siguientes sustancias se pueden usar, 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), isoocetiltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isoocetiltrietoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), carbamato de *N*-trimetoxisililmethyl-O-metilo (XL63, Wacker), carbamato de *N*-dimetoxi(metil)sililmethyl-O-metilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoilto-1-propiltrimetoxisilano e hidrolizados parciales de los compuestos mencionados anteriormente.

También resultan 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 se derivan, por ejemplo, de la reacción de isocianatosilano con calidades de Synalox se pueden usar igualmente.

De la misma manera, los poliuretanos sililados de acuerdo con la presente invención se pueden usar en una mezcla con polímeros o prepolímeros habituales en sí conocidos, opcionalmente con el uso concurrente de los diluyentes reactivos, las cargas y los adyuvantes y aditivos adicionales mencionados anteriormente. Los "polímeros o prepolímeros habituales" se pueden seleccionar en este contexto de poliésteres, polioxialquilenos, poliacrilatos, polimetacrilatos o mezclas de los mismos; estos pueden estar libres de grupos reactivos con grupos siloxano, pero, opcionalmente, también pueden comprender grupos alcoxisisilo o grupos hidroxilo.

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

Sin embargo, también son adecuados como promotores de la adhesión los denominados agentes adherentes, tales como resinas de hidrocarburo, resinas de fenol, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcinol o derivados de las mismas, ácidos de resina modificada o no modificada o ésteres de resina (derivados de ácido abiético), 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 de epoxi sólidas que tienen un peso molecular por encima de 700, en forma finamente molida, se usan preferentemente, a continuación, para esto. Si los agentes adherentes se usan como promotores de la adhesión, su naturaleza y cantidad dependen de la composición de adhesivo/sellante y del sustrato sobre el que se aplica. Las resinas adherentes típicas (agentes adherentes), tales como, por ejemplo, resinas terpeno-fenólicas o derivados de ácido de resina, se pueden usar en concentraciones entre el 5 y el 20 % en peso; los promotores de la adhesión típicos, tales como poliaminas, poliaminoamidas o resinas fenólicas o derivados de resorcinol, se pueden usar 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 de otro modo, todos los valores porcentuales proporcionados junto con las composiciones descritas en el presente documento se refieren al % en peso, en cada caso basándose en la mezcla en cuestión.

La composición curable de acuerdo con la invención se produce de acuerdo con métodos conocidos mediante el mezclado entre sí de los componentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo, un mezclador de alta velocidad.

- 5 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, espumas de pulverización y/o recubrimientos. Un campo de aplicación adicional de las composiciones curables de acuerdo con la presente invención es el uso como compuesto de taponamiento, de relleno de agujeros o de emplastecido.
- 10 Por tanto, las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas para la unión adhesiva de plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales basados en madera, papel, materiales basados en papel, caucho y textiles, para el encolado de suelos, el sellado de elementos de construcción, ventanas, revestimientos de paredes y suelos y la junta en general. En este sentido, los materiales en cada caso se pueden unir de manera adhesiva entre sí o con cualquier otro de los materiales indicados.
- 15 En principio, en la presente invención, todas las características enumeradas 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, se pueden implementar en todas las combinaciones posibles y no excluyentes entre sí, con combinaciones de características identificadas como preferidas y/o especiales, que también se consideran como preferidas y/o especiales.

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

25 Ejemplos

- Ejemplos 1 a 4: se vertieron 140 g (35 mmol) de polipropilen glicol con un peso molecular promedio en número aproximado de 4.000 g/mol (índice de OH = 28 ± 1,5 mg de KOH/g) en un matraz de tres bocas de 250 ml y se secaron al vacío a 80 °C durante 1 hora. Después de que se liberara el vacío y se reemplazara con argón, se añadieron 0,52 g (0,7 mmol) de catalizador de DOTL y 16,3 g (73,5 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a la misma temperatura. En la segunda etapa, se añadieron 73,5 mmol de un heterociclo que contiene silicio descrito en la Tabla 1 a continuación y se mantuvieron en agitación a 80 °C durante 4 horas. Después del procedimiento descrito anteriormente, la muestra se recogió y analizó en un espectrómetro de IR. No se observaron bandas para los grupos NCO a 2.260 cm⁻¹, lo que significa que todos los grupos NCO se hicieron reaccionar.
- 35 Ejemplo comparativo 1: se vertieron 140 g (35 mmol) de polipropilen glicol con un peso molecular promedio en número aproximado de 4.000 g/mol (índice de OH = 28 mg de KOH/g) en un matraz de tres bocas de 250 ml y se secaron al vacío a 80 °C durante 1 hora. Después de que se liberara el vacío y se reemplazara con argón, se añadieron 0,52 g (0,7 mmol) de catalizador de DOTL y 16,3 g (73,5 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a la misma temperatura. En la segunda etapa, se añadieron 13,16 g (73,5 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano y se mantuvieron en agitación a 80 °C durante 3 horas. Después del procedimiento descrito anteriormente, la muestra se recogió y analizó en un espectrómetro de IR. No se observaron bandas para los grupos NCO a 2.260 cm⁻¹, lo que significa que todos los grupos NCO se hicieron reaccionar.
- 40 45 La viscosidad de los prepolímeros obtenidos después de la protección terminal se midió a 25 °C mediante el reómetro Anton Paar MCR 302 en condiciones puras usando una placa de agitación PP25/TG.

Tabla 1

Prepolímero	Protector terminal	Viscosidad (Pa·s)
Ej. comp. 1	3-aminopropiltrimetoxisilano	64,96
Ej. 1	2,2-dimetoxi-8-metil-1,6,2-oxazasilocano	34,58
Ej. 2	8-etil-2,2-dimetoxi-1,6,2-oxazasilocano	42,46
Ej. 3	2,2-dimetoxi-8-fenil-1,6,2-oxazasilocano	55,43
Ej. 4	2,2-dimetoxi-8-((1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutoxi)-metil)-1,6,2-oxazasilocano	52,78

- 50 Ejemplos 5 y 6: se vertieron 140 g (12,5 mmol) de polipropilen glicol con un peso molecular promedio en número aproximado de 12.000 g/mol (índice de OH = 10 ± 1,5 mg de KOH/g) en un matraz de tres bocas de 250 ml y se secaron al vacío a 80 °C durante 1 hora. Después de que se liberara el vacío y se reemplazara con argón, se añadieron 0,19 g (0,25 mmol) de catalizador de DOTL y 5,83 g (26,3 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a la misma temperatura. En la segunda etapa, se añadieron 26,3 mmol de un heterociclo que contiene silicio descrito en la Tabla 2 a continuación y se mantuvieron en agitación a 80 °C durante 4 horas. Después del procedimiento descrito anteriormente, la muestra se recogió y analizó en un espectrómetro de IR. No se observaron bandas para los grupos NCO, lo que significa que todos los grupos NCO se hicieron reaccionar.
- 55

- Ejemplo comparativo 2: se vertieron 140 g (12,5 mmol) de polipropilen glicol con un peso molecular promedio en número aproximado de 12.000 g/mol (índice de OH = 10 mg de KOH/g) en un matraz de tres bocas de 250 ml y se secaron al vacío a 80 °C durante 1 h. Después de que se liberara el vacío y se reemplazara con argón, se añadieron 0,19 g (0,25 mmol) de catalizador de DOTL y 5,83 g (26,3 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a la misma temperatura. En la segunda etapa, se añadieron 4,71 g (26,3 mmol) de (3-aminopropil)trimetoxsilano y se mantuvieron en agitación a 80 °C durante 3 horas. Después del procedimiento descrito anteriormente, la muestra se recogió y analizó en un espectrómetro de IR. No se observaron bandas para los grupos NCO a 2.260 cm⁻¹, lo que significa que todos los grupos NCO se hicieron reaccionar.
- 5 La viscosidad de los prepolímeros obtenidos después de la protección terminal se midió a 25 °C mediante el reómetro Anton Paar MCR 302 en condiciones puras usando una placa de agitación PP25/TG.
- 10

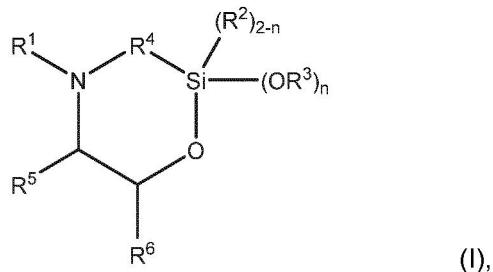
Tabla 2

Prepolímero	Protector terminal	Viscosidad (Pa·s)
Ej. comp. 2	3-aminopropiltrimetoxsilano	642,1
Ej. 5	8-etil-2,2-dimetoxi-1,6,2-oxazasilocano	225,1
Ej. 6	2,2-dimetoxi-8-((1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutoxi)-metil)-1,6,2-oxazasilocano	214,8

REIVINDICACIONES

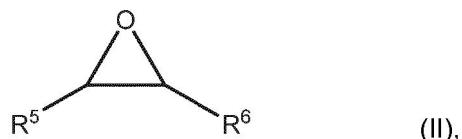
1. Un poliuretano sililado que se puede obtener mediante la reacción de:

- 5 a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol;
 b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
 c) al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)



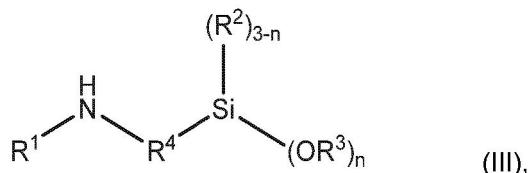
- 10 en donde R¹ es hidrógeno;
 R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o de arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo; R⁴ se selecciona de un residuo de alquieno 1-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo;
 15 R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo y un cicloalquilo C₄-C₈ o R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo, preferentemente un anillo de alquilo de 4 a 8 miembros; y
 20 n es 0, 1 o 2, preferentemente 2.

- 25 2. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I) se puede obtener mediante una reacción en una etapa de al menos un compuesto de epóxido de Fórmula general (II) y al menos un aminoalcoxisilano que tiene un grupo amino primario en presencia de un catalizador



en donde R⁵ y R⁶ son los mismos que se han definido para la Fórmula general (I) anterior.

- 30 3. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el aminoalcoxisilano tiene la Fórmula general (III)



- 35 en donde R¹ a R⁴ son los mismos que se han definido para la Fórmula general (I); y n es 0, 1, 2 o 3.

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

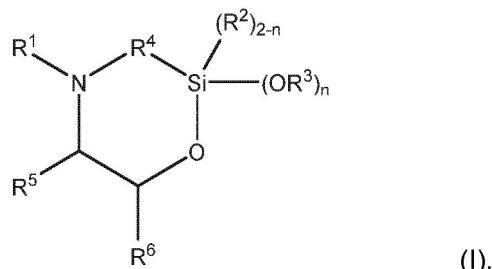
- 40 5. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde n en la Fórmula general (I) es 2 y n en la Fórmula general (III) es 3.

6. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R³ se selecciona de un residuo de alquilo C₁-C₈, preferentemente metilo, etilo o n-propilo.

7. El poliuretano silitado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el poliuretano silitado se puede obtener mediante

- 5 (a) la reacción de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol con al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO del uno o más poliisocianatos con respecto al grupo OH del uno o más polioles para formar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO; y
 (b) la reacción de dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)

10



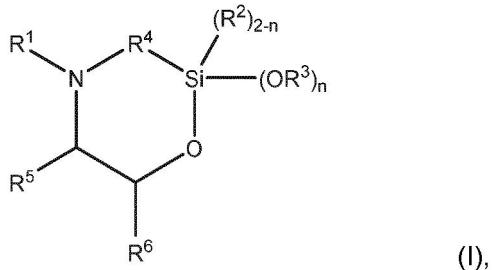
en donde R¹ a R⁶ y n son los mismos que se han definido anteriormente para la Fórmula general (I).

15 8. El poliuretano silitado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la relación molar del grupo NCO del uno o más poliisocianatos respecto al grupo OH del uno o más polioles es de 1,01 a 2,0.

9. El poliuretano silitado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el poliuretano silitado se puede obtener mediante

20

- (a) la reacción de al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato, con al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)



25

en donde R¹ a R⁶ y n son los mismos que se han definido anteriormente para la Fórmula general (I), con un exceso estequiométrico del grupo NCO del uno o más poliisocianatos con respecto al grupo amino del uno o más heterociclos que contienen silicio de Fórmula general (I); y

30 (b) la reacción del producto de reacción obtenido en la etapa (a) con al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol.

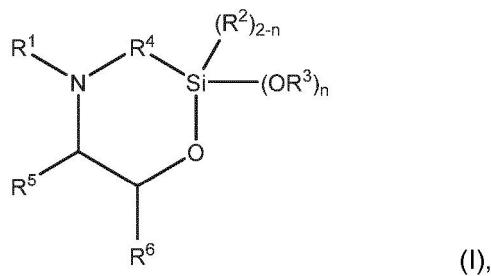
10. El poliuretano silitado de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la relación molar del grupo NCO del uno o más poliisocianatos respecto al grupo amino del uno o más heterociclos que contienen silicio de Fórmula general (I) es de 1,1 a 3,0.

35

11. Un método para la preparación de un poliuretano silitado mediante la reacción de

40

- a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000 g/mol;
 b) al menos un poliisocianato, preferentemente diisocianato; y
 c) al menos un heterociclo que contiene silicio de Fórmula general (I)



en donde R¹ es hidrógeno;

R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o de arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo;

5 R⁴ se selecciona de un residuo de alquíleno 1-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo;

R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₈ que puede estar interrumpido por al menos 10 un heteroátomo y un cicloalquilo C₄-C₈ o R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo, preferentemente un anillo de alquilo de 4 a 8 miembros; y

10 n es 0, 1 o 2, preferentemente 2.

12. Una composición curable que comprende el poliuretano silitado de acuerdo con una cualquiera de las 15 reivindicaciones 1 a 10 o el poliuretano silitado que se puede obtener mediante el método de acuerdo con la reivindicación 11.

13. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la composición comprende, además, al 20 menos un componente seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de la adhesión, estabilizantes de UV, agentes reológicos, disolventes y mezclas de los mismos.

14. Un adhesivo, un sellante, una espuma de pulverización y/o un recubrimiento que comprende la composición curable de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.

25 15. Uso de la composición curable de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 como adhesivos, sellantes, espumas de pulverización y/o recubrimientos.