

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 118**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2017 PCT/FR2017/052162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2018 WO18029420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2017 E 17757807 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022 EP 3497144**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de poliuretanos sililados y composición de poliuretanos sililados**

30 Prioridad:

**08.08.2016 FR 1657643**

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

**01.03.2023**

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**LAFERTE, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 935 118 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

Procedimiento de síntesis de poliuretanos sililados y composición de poliuretanos sililados

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de poliuretanos sililados. La presente invención se refiere también a una composición de poliuretanos sililados que comprende al menos dos poliuretanos sililados de diferente masa molecular media en número. La presente invención se refiere también al uso de los poliuretanos sililados según la invención para la fabricación de una composición adhesiva, una composición de revestimiento de superficie o una masilla. La presente invención se refiere también a un artículo autoadhesivo que comprende una capa adhesiva obtenida por reticulación de una composición adhesiva según la invención que comprende dichos poliuretanos sililados.

**Antecedentes tecnológicos**

10 Los poliuretanos sililados pueden usarse para la formulación de artículos autoadhesivos de tipo PSA.

15 Los adhesivos sensibles a la presión (también llamados pegamentos autoadhesivos o, en inglés, "Pressure Sensitive Adhesives" o PSA) son sustancias que confieren a la capa de soporte, también llamada sustrato, que está recubierta con ella, un poder de adhesión, o pegajosidad, inmediato a temperatura ambiente (a menudo denominado "tack"), lo que permite su adhesión instantánea a un sustrato bajo el efecto de una presión ligera y breve. El uso de los PSA está muy extendido para la fabricación de etiquetas o películas autoadhesivas que se fijan a los artículos con el fin de mostrar informaciones (como código de barras, denominación, precio) y/o con fines decorativos, ya sea durante los pegados definitivos o temporales. Los PSA también se usan ampliamente para la fabricación de cintas autoadhesivas para diversos usos. Se pueden citar, por ejemplo, además de la cinta adhesiva transparente usada ampliamente en la vida cotidiana: el conformado y ensamblaje de embalajes de cartón; la protección de superficies para trabajos de pintura; la fijación y el mantenimiento de diversos elementos como paneles, ladrillos, objetos salientes, en la construcción de edificios o estructuras; la fijación y el mantenimiento de piezas de metal o plástico o vidrio, planas o con un perfil específico, tales como cables eléctricos, películas plásticas, cristales, chapas, inscripciones, logotipos, partes de asientos, salpicaderos, paredes de plástico o textiles, conductos o tuberías para la circulación de fluidos, en particular en la industria del transporte; el pegado de moquetas con cintas adhesivas de doble cara.

20 Con vistas a la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas, los PSA se aplican a menudo mediante procedimientos de recubrimiento continuo sobre toda la superficie de una capa de soporte (imprimible en su caso) de grandes dimensiones, a razón de una cantidad (generalmente expresada en g/m<sup>2</sup>) designada en lo sucesivo como "gramaje". La capa de soporte consta de papel o un material polimérico (por ejemplo, en forma de lámina, película o placa) con una o más capas. La capa de adhesivo que cubre la capa de soporte puede cubrirse con una capa protectora antiadherente (a menudo denominada por el nombre en inglés "release liner"), constituida por ejemplo por una película de plástico siliconado o una hoja de papel siliconado. El sistema multicapa obtenido se acondiciona generalmente por bobinado en forma de grandes bobinas, normalmente de hasta 2 m de anchura y 1 m de diámetro, que se pueden almacenar y transportar.

25 30 35 Los polímeros sililados también se pueden usar en composiciones de masillas, adhesivos o composiciones de revestimiento de superficies.

40 El documento EP 2 889 348 describe la preparación de poliuretanos sililados. El documento EP 2 583 988 describe un procedimiento para la preparación de un poliuretano sililado que comprende la formación de un prepolímero de poliuretano terminado en NCO seguido de la reacción de dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con un aminosilano en el que cada una de las funciones NCO reacciona con una función amina del aminosilano. Tal procedimiento, en el que se hacen reaccionar el 100% de las funciones NCO, requiere grandes cantidades de aminosilanos, materias primas caras. Por lo tanto, se ha buscado proporcionar un procedimiento para la preparación de poliuretano sililado que sea más económico.

45 50 El documento WO 02/06367 describe un procedimiento para la preparación de un poliuretano sililado o mezcla de poliuretanos sililados que comprende la formación de un prepolímero de poliuretano terminado en NCO seguido de la reacción de dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con un aminosilano o un mercaptosilano en el que la cantidad de funciones NCO puede ser mayor o igual que la cantidad de funciones amina o tiol. En el caso en que la cantidad de funciones NCO sea superior a la cantidad de funciones amina o tiol, este documento describe la posibilidad de añadir un monol a la mezcla de polímeros obtenida para neutralizar las funciones NCO libres al reaccionar con ellas. El tiempo de reticulación de la mezcla de polímeros sililados obtenida al final del procedimiento de fabricación descrito en el documento WO 02/06367 es elevado.

Ahora bien, en general es deseable que el tiempo de reticulación, en particular del o de los polímeros sililados, no sea demasiado alto para acelerar el tiempo de fraguado de las composiciones de masilla o revestimiento de superficie o el tiempo de fabricación de los artículos para composiciones adhesivas destinadas a la fabricación de PSA.

55 El documento WO 2007/037833 describe una composición reticulable que comprende un polímero sililado, un catalizador y al menos un polioliol. El polioliol se usa como plastificante y se añade a la composición una vez que esta ya

no comprende funciones NCO libres. Así, en este documento WO 2007/037833, el polioliol no reacciona con las funciones NCO libres. La viscosidad de la composición descrita en este documento no es estable en el tiempo, en particular la viscosidad tiende a aumentar con el tiempo.

5 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de una composición de poliuretanos sililados más económica, de manera que dicha composición de poliuretanos presente un buen rendimiento y, en particular, una alta velocidad de reticulación y/o una buena estabilidad.

**Resumen de la invención**

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de una composición de poliuretanos sililados (A), comprendiendo dicho procedimiento las etapas en secuencia de:

10 (i) poliadición de al menos un polioliol (B) con al menos un diisocianato (C), en la que la relación (r1) entre el número de funciones NCO y el número total de funciones OH, y de funciones NH y NH<sub>2</sub> opcionalmente presentes, es estrictamente mayor que 1;

15 (ii) reacción de la composición obtenida en la etapa (i) con al menos un silano (E) elegido entre los aminosilanos (E1) y los mercaptosilanos (E2), en la que la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones amina y/o tiol es estrictamente mayor que 1;

(iii) reacción de la composición resultante de la etapa (ii) con al menos un compuesto (G) que comprende al menos dos funciones iguales o diferentes elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol, en la que la relación (r3) entre el número de funciones NCO y el número de funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol es menor o igual que 1.

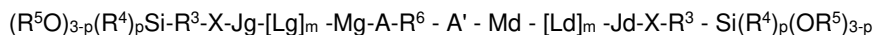
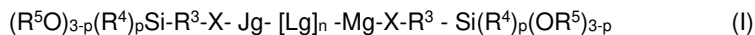
20 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de una composición de poliuretanos sililados (A), comprendiendo dicho procedimiento las etapas en secuencia de:

(i) poliadición de al menos un polioliol (B) con al menos un diisocianato (C), en la que la relación (r1) entre el número de funciones NCO y el número de funciones OH, y NH y NH<sub>2</sub> opcionalmente presentes, es estrictamente mayor que 1;

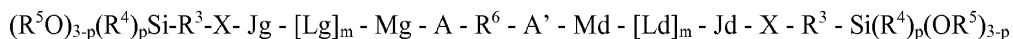
25 (ii) reacción de al menos un poliuretano (D) con al menos dos funciones NCO obtenido en la etapa (i) con al menos un silano (E) elegido entre los aminosilanos (E1) y los mercaptosilanos (E2), en la que la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones amina y/o tiol es estrictamente mayor que 1;

30 (iii) reacción de al menos una mezcla de poliuretanos sililados (F) y (F') resultante de la etapa (ii) con al menos un compuesto (G) que comprende al menos dos funciones iguales o diferentes elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol, en la que la relación (r3) entre el número de funciones NCO y el número de funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol es menor o igual que 1.

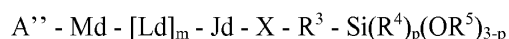
Un segundo objeto de la presente invención se refiere a una composición de poliuretanos sililados (A) que comprende un primer tipo de poliuretano sililado (A1) de fórmula (I) y de masa molecular media en número Mn(1) comprendida entre 800 y 100.000 daltons y un segundo tipo de poliuretano sililado (A2) de fórmula (IIa), (IIb) o (IIc) y de masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0, siendo preferentemente Mn(2) menor o igual que 200.000 daltons, y más preferentemente con Mn(2) comprendida entre 1.600 y 200.000 daltons:



(IIa)

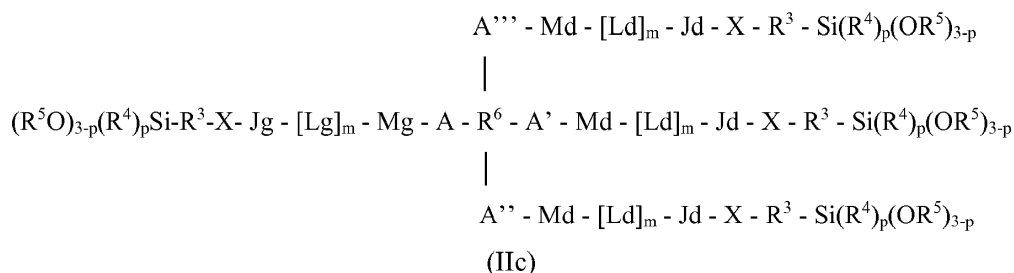


|



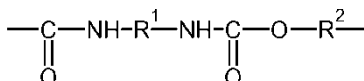
(IIb)

40

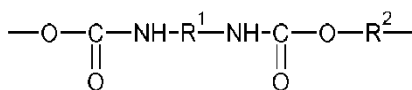


fórmulas en las que:

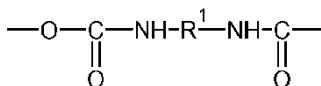
Jg representa un grupo de tipo:



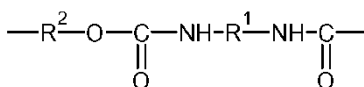
5 Lg representa un grupo de tipo:



Mg representa un grupo de tipo:

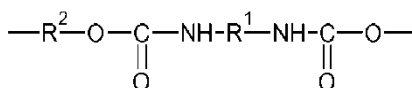


Jd representa un grupo de tipo:

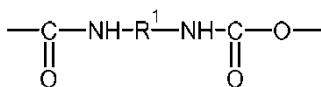


10

Ld representa un grupo de tipo:



Md representa un grupo de tipo:



15 R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico,

R<sup>3</sup> representa un radical alqueno divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, preferentemente que tiene una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 30.000 g/mol,

20 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, con dos grupos -OR<sup>5</sup> que opcionalmente pueden encontrarse en el mismo ciclo,

X representa un radical divalente elegido entre -NH-, -NR<sup>7</sup>- o -S-,

R<sup>7</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical alqueno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

25 R<sup>6</sup> representa un radical de polisiloxano divalente, trivalente o tetravalente o un radical hidrocarburo divalente, trivalente o tetravalente que comprende opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o varios heteroátomos tales como un átomo de oxígeno, tal que dicho radical R<sup>6</sup> presenta preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol,

A, A', A'' y A''' representan, independientemente entre sí, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un radical divalente -NH- o un radical divalente -NR<sup>8</sup>-, preferentemente A, A', A'' y A''' representan cada uno un átomo de oxígeno en las fórmulas (IIa), (IIb) o (IIc), R<sup>8</sup> representa un radical alquilo lineal ramificado o cíclico que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,

5 n es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano sililado (A1) tiene una masa molecular media en número Mn(1) como se define anteriormente,

m es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano sililado (A2) tiene una masa molecular media en número Mn(2) como se define anteriormente,

p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

10 La composición de poliuretanos sililados según la invención se puede usar en diversas composiciones, en particular composiciones adhesivas que tienen en particular propiedades autoadhesivas (composiciones adhesivas de tipo PSA), tales como las destinadas a la fabricación de artículos autoadhesivos, o como alternativa, composiciones de revestimiento de superficie o masilla.

15 Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende al menos una composición de poliuretanos sililados (A) según la presente invención y al menos un componente adicional elegido entre catalizadores, cargas, resinas taquificantes, promotores de adhesión, plastificantes o diluyentes, agentes reológicos, agentes desecantes, estabilizadores UV y/o térmicos (filtros UV y antioxidantes) y disolventes. En particular, la presente invención se refiere a una composición adhesiva sensible a la presión que comprende al menos una composición de poliuretanos sililados (A) según la presente invención, al menos una resina taquificante y al menos un catalizador de reticulación.

20 Otro objeto de la presente invención se refiere a un artículo autoadhesivo que comprende una capa de soporte recubierta de una capa adhesiva, obteniéndose dicha capa adhesiva por reticulación de la composición adhesiva sensible a la presión según la invención.

25 El procedimiento de fabricación según la presente invención permite proporcionar una composición de poliuretanos sililados que presenta una velocidad de reticulación elevada.

El procedimiento de fabricación según la invención permite proporcionar una composición de poliuretanos sililados cuya viscosidad es estable en el tiempo.

El procedimiento de fabricación según la invención es más económico porque requiere el uso de una menor cantidad de materias primas caras como los silanos.

30 La composición de poliuretanos sililados según la invención no comprende monómeros residuales de diisocianato libres por lo que los productos que comprenden dicha composición de poliuretanos sililados no están sujetos a etiquetado reglamentario debido a la presencia de monómeros residuales de diisocianato considerados como potencialmente tóxicos.

#### Descripción detallada de las realizaciones de la invención

35 En la presente solicitud, a menos que se indique lo contrario:

- la viscosidad se mide a 23°C usando un viscosímetro Brookfield RTV, con una velocidad de rotación de 20 revoluciones/minuto y una aguja 7.

40 - la masa molecular media en número de los poliuretanos, composiciones de poliuretano o resinas taquificantes (expresada generalmente en daltons) puede determinarse por procedimientos bien conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante cromatografía de exclusión estérica (GPC), usando por ejemplo un calibrado de poliestireno.

#### Procedimiento de síntesis de composiciones de poliuretanos sililados

El procedimiento de síntesis según la invención comprende las etapas en secuencia de:

45 (i) poliadición de al menos un polioliol (B) con al menos un diisocianato (C), en la que la relación (r1) entre el número de funciones NCO y el número total de funciones OH más las funciones NH y NH<sub>2</sub> opcionalmente presentes es estrictamente mayor que 1, para formar una composición que comprende al menos un poliuretano (D) que tiene al menos dos funciones NCO;

50 (ii) reacción de la composición obtenida en la etapa (i) con al menos un silano (E) elegido entre aminosilanos (E1), mercaptosilanos (E2) y mezcla de los mismos, en la que la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones amina y tiol es estrictamente superior a 1, de manera que se forma una composición que comprende al menos un poliuretano (F) que posee al menos una función sililo y al menos una función NCO

y al menos un poliuretano (F') que posee al menos al menos dos funciones sililadas y no tiene funciones NCO, y opcionalmente al menos un poliuretano (D) que posee al menos dos funciones NCO;

5 (iii) reacción de la composición obtenida al final de la etapa (ii) con al menos un compuesto (G) que tenga al menos dos funciones elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol, en la que la relación (r3) entre el número de funciones NCO y el número de funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol es menor o igual que 1 de manera que se obtiene una composición de poliuretanos sililados.

10 En la primera etapa del procedimiento de síntesis (i), se hace reaccionar al menos un poliol (B) opcionalmente en mezcla con al menos uno o más extensores de cadena difuncionales, con al menos un diisocianato (C), en la que la relación (r1) entre el número de funciones NCO y el número de funciones OH (y NH y NH<sub>2</sub> opcionalmente presentes), es estrictamente mayor que 1, de manera que se forma un poliuretano (D) que tiene al menos dos funciones NCO, tal que las funciones amina de tipo NH y NH<sub>2</sub> pueden provenir del o de los extensores de cadena opcionalmente presentes en la composición de poliol (B).

15 Así, dado que el poliol (B) puede aplicarse en la etapa (i) en forma de una composición que comprende al menos un poliol (B) y al menos un extensor de cadena difuncional, la relación (r1) puede escribirse de la forma siguiente: NCO/(OH+NH+NH<sub>2</sub>), pudiendo las funciones amina de tipo NH y NH<sub>2</sub> provenir de extensor o extensores de cadena opcionalmente presentes en la composición de poliol (B). En ausencia de tal o tales extensores de cadena, la relación (r1) se puede escribir como NCO/OH.

20 Por extensor de cadena difuncional se entiende un extensor de cadena que posee dos funciones elegidas independientemente entre sí, por ejemplo entre funciones hidroxilo, aminas primarias, aminas secundarias, siendo capaz cada una de las funciones de reaccionar con un grupo NCO de un diisocianato.

Cuando el poliol (B) se aplica en forma de una composición que comprende además al menos un extensor de cadena difuncional, este se elige preferentemente entre los dioles y las poliaminas con una masa molecular comprendida entre 60 y 500 g/mol.

25 A modo de ilustración de dichos dioles (extensores de cadena), se mencionarán el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el 3-metil-1,5-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 2-etil-1,3-hexanodiol, la N,N-bis(2-hidroxipropil)anilina y el 3-metil-1,5-pentanodiol.

A modo de ilustración de dichas poliaminas (extensores de cadena), se citará la etilendiamina, la difenilmetanodiamina, la isofofundiamina, la hexametilendiamina, la dietiltoluenodiamina y las polieteraminas.

El extensor de cadena es diferente de los compuestos (G) definidos en la presente solicitud.

30 El poliol (B) se puede aplicar en la etapa (i), solo o en forma de una composición de poliol (B) como se define anteriormente.

35 El poliol (B) aplicado en la etapa (i) puede ser alifático o aromático. En particular, el poliol (B) puede elegirse entre poliéter polioles, poliéster polioles, politetrahidrofuranos y poliácilato polioles. Preferentemente, la masa molecular del o de los polioles (B) está comprendida entre 100 y 30.000 g/mol o entre 250 y 12.000 g/mol o entre 400 y 8.000 g/mol, y su funcionalidad hidroxilo está comprendida preferentemente entre 2 y 4, más preferentemente entre 2 y 3. La funcionalidad hidroxilo es el número medio de funciones hidroxilo por mol de poliol. La masa molecular indicada es una masa molecular media en número (generalmente denominada Mn) que se puede determinar, por ejemplo, a partir del índice de hidroxilo (IOH) y de la funcionalidad del poliol.

40 Como ejemplos de poliéter polioles alifáticos se pueden citar los derivados oxialquilados (tales como óxidos de etileno, propileno o butileno) de:

- dioles (como etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol),
- trioles (como glicerol, trimetilolpropano y hexano-1,2,6-triol), o
- tetroles (como el pentaeritritol).

Estos productos están ampliamente disponibles comercialmente.

45 Según una variante preferida, el poliol (B) es un poliéter diol o una mezcla de poliéter dioles, y en particular un polipropilenglicol.

Según una variante de realización, el poliol (B) se elige entre los polipropilenglicoles (o PPG) con una funcionalidad hidroxilo igual a 2 y con una masa molecular de aproximadamente 4.000 g/mol. Como ejemplo de dicho poliol (B) se puede mencionar VORANOL® EP1900 disponible en Dow Chemical.

50 Según una realización, el poliol (B) que se hace reaccionar durante la etapa (i) corresponde a la fórmula (III):



en la que: R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o varios heteroátomos tales como un átomo de oxígeno, teniendo dicho poliol (B) preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 30.000 g/mol, más en particular entre 250 g/mol y 12.000 g/mol o también entre 400 g/mol y 8.000 g/mol.

El o los heteroátomos pueden estar presentes en la cadena de hidrocarburos principal o bien en ramificaciones de la cadena de hidrocarburos principal.

A modo de ejemplo, en el caso en que el poliol (B) sea un polipropilenglicol, R<sup>2</sup> puede representar el siguiente radical divalente:  $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-]}_q\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$  en el que q representa un número entero que varía según la masa molecular media en número del polipropilenglicol.

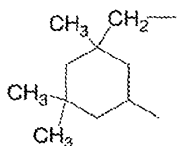
Según una realización, el diisocianato (C) que se hace reaccionar durante la etapa (i) corresponde a la fórmula (IV):



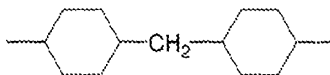
en la que: R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico.

Preferentemente, R<sup>1</sup> se elige entre uno de los siguientes radicales divalentes cuyas fórmulas mostradas a continuación ilustran las 2 valencias libres:

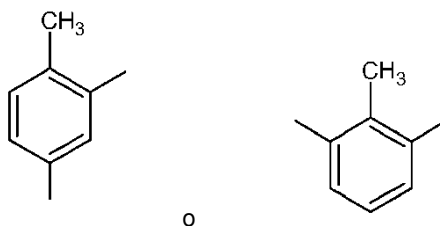
a) el radical divalente derivado de la isoforona:



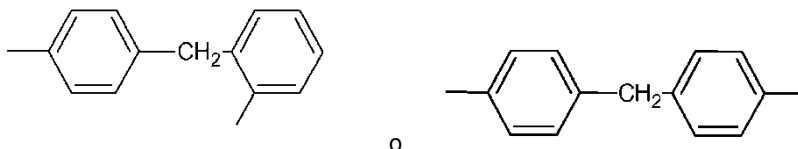
b) el radical derivado de 4,4'-HMDI:



c) el radical divalente derivado de 2,4-TDI o 2,6-TDI:

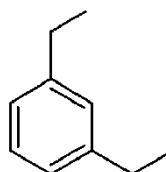


d) el radical divalente derivado del 2,4'-MDI o del 4,4'-MDI:



e) el radical divalente  $-(\text{CH}_2)_6-$  (o radical hexametileno), que procede del diisocianato de hexadimetileno (HDI),

f) el radical divalente derivado del diisocianato de xilileno (como m-XDI):



Dichos diisocianatos están comúnmente disponibles comercialmente.

Se puede usar preferentemente un diisocianato (C) de fórmula (IV) en el que R<sup>1</sup> es un radical aromático, y es especialmente ventajoso el diisocianato de fórmula (IV) en el que R<sup>1</sup> es el radical divalente c) derivado del diisocianato de tolueno (TDI).

5 En la presente etapa (i) del procedimiento según la invención, se hace reaccionar el o los polioles (B) con un exceso, en términos de grupo funcional equivalente, del o de los diisocianatos (C), con el fin de obtener una relación (r1) estrictamente superior a 1. Esto significa que las cantidades de los 2 reactivos usados en la etapa (i) corresponden a un exceso del número total equivalente de grupos -NCO (presentes en la cantidad de isocianato) con respecto al número total equivalente de grupos -OH (presentes en la cantidad de polioliol o polioles (B)) aumentado, si es necesario, por el número equivalente de grupos -OH, -NH<sub>2</sub> y/o -NH- presentes en el o los extensores de cadena difuncionales citados anteriormente.

Preferentemente, estas cantidades corresponden a una relación equivalente de NCO/OH o NCO/(OH + NH + NH<sub>2</sub>) comprendida entre 1,1 y 4, preferentemente entre 1,5 y 3, preferentemente entre 1,5 y 2,5, ventajosamente entre 1,7 y 2, por ejemplo 1,9.

15 Dicha relación se define como igual al número total equivalente de funciones -NCO dividido por el número total equivalente de funciones -OH, -NH<sub>2</sub> y/o -NH- con respecto a los grupos funcionales llevados por las cantidades correspondientes de los dos reactivos, a saber, el o los diisocianatos por un lado y, por otro lado, la composición que consta de al menos un polioliol (B) y, opcionalmente, al menos un extensor de cadena difuncional. Las cantidades en peso de los reactivos que se cargarán en el reactor se determinan basándose en esta relación, así como, si se trata de polioles, en su índice de hidroxilo (IOH), y si se trata de diaminas opcionalmente presentes, basándose en su alcalinidad total. El índice hidroxilo (IOH) es el número de funciones hidroxilo por gramo de polioliol determinado por dosificación química, de tal manera que dicho número se expresa, en particular en el presente texto, en forma de número equivalente de miligramos de KOH por gramo de polioliol usados en dicha dosificación. La alcalinidad total es el número de funciones amina primarias y/o secundarias por gramo de poliamina determinado por dosificación potenciométrica, de tal forma que dicho valor se expresa, en particular en el presente texto, en forma de miliequivalentes de HCl por gramo de poliamina usados en dicha dosificación.

El número de funciones NCO, el número de funciones OH y el número de funciones -NH<sub>2</sub> y/o -NH- son datos bien conocidos y accesibles para el experto en la materia.

30 El catalizador usado opcionalmente en la etapa (i) puede ser cualquier catalizador conocido por su capacidad de acelerar la velocidad de reacción de un poliisocianato sobre un polioliol. Dicho catalizador se designará como catalizador de reacción.

35 Cuando el diisocianato (C) de fórmula (IV) es tal que R<sup>1</sup> es un radical alifático, la etapa (i) se realiza preferentemente en presencia de un catalizador de reacción elegido, por ejemplo, entre sales organometálicas tales como sales o complejos organometálicos de plomo, cobalto, hierro, níquel, titanio, bismuto, zinc y estaño como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (o DBTL), tetraisopropilato de titanio o carboxilatos de bismuto/cinc.

La reacción de poliadición de la etapa (i) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C.

La composición obtenida al final de la reacción de poliadición de la etapa (i) ya no comprende entidades portadoras de funciones -OH, -NH<sub>2</sub> o -NH-.

40 Preferentemente, la reacción de poliadición de la etapa (i) permite obtener un porcentaje en masa de funciones NCO comprendido entre el 0,5 y el 3% en peso, preferentemente entre el 1 y el 2,5% en peso, preferentemente entre el 1% y el 2%, ventajosamente entre el 1,5 y el 2%, con respecto al peso total de la composición obtenida al final de la etapa (i). El progreso de la reacción de poliadición de la etapa (i) puede controlarse mediante valoración potenciométrica según procedimientos bien conocidos por el experto en la materia.

45 La composición obtenida al final de la etapa (i) (también denominada producto de la etapa (i) o producto resultante de la reacción de la etapa (i)) comprende al menos un poliuretano (D) que tiene al menos dos funciones NCO, y preferentemente que tiene una masa molecular media en número comprendida entre 450 daltons y 100.000 daltons.

Durante la etapa (ii), se añade un silano (E) a la composición resultante de la etapa (i) que comprende al menos un poliuretano (D) que tiene al menos dos funciones NCO.

50 El silano (E) usado en la etapa (ii) se elige entre aminosilanos (E1) y mercaptosilanos (E2). Los aminosilanos (E1) pueden ser aminosilanos primarios, es decir, que comprenden al menos una función amina primaria (-NH<sub>2</sub>) o aminosilanos secundarios, es decir, que comprenden al menos una función amina secundaria (-NH-). Los mercaptosilanos (E2) tienen preferentemente al menos una función -SH.

Preferentemente, el silano (E) comprende un grupo alcoxisilano, tal como un grupo -Si(R<sup>4</sup>)<sub>p</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>3-p</sub> en el que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>,

iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, opcionalmente con dos grupos -OR<sup>5</sup> en el mismo ciclo, y en el que p representa un número entero igual a 0, 1 o 2, siendo p preferentemente igual a 0 o 1.

5 Así, durante la etapa (ii), la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones -NH<sub>2</sub>, -NH- y/o -SH es estrictamente mayor que 1, preferentemente dicha relación (r2) está comprendida entre 1,1 y 5, en particular entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,1 y 2, ventajosamente entre 1,1 y 1,5, por ejemplo entre 1,3 y 1,5. Según una realización preferida, la relación (r2) es estrictamente mayor que 1,1, en particular estrictamente mayor que 1,1 y menor que 5, preferentemente (r2) es estrictamente mayor que 1,2 y menor que 5, por ejemplo (r2) está comprendida entre 1,3 y 5, ventajosamente entre 1,3 y 2,5.

10 Según una realización particular, cuando el compuesto (G) usado en la etapa (iii) es difuncional (es decir, comprende solo dos funciones elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol) entonces la relación (r2) está comprendida preferentemente entre 1,1 y 5, en particular entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,1 y 2, ventajosamente entre 1,1 y 1,5, por ejemplo entre 1,3 y 1,5; y cuando el compuesto (G) usado en la etapa (iii) es trifuncional (es decir, comprende solo tres funciones elegidas entre alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol) o  
15 comprende más de tres funciones elegidas entre alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol, entonces la relación (r2) está comprendida preferentemente entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,3 y 2,5.

Para una composición dada, el número de funciones -NH<sub>2</sub>, -NH y/o -SH es bien conocido y accesible para el experto en la materia.

Según una realización, el silano (E) corresponde a la fórmula (VI):

20 
$$X^1-R^3 - Si(R^4)_p(OR^5)_{3-p} \quad (VI)$$

en la que:

X<sup>1</sup> representa un grupo NH<sub>2</sub>, NHR<sup>7</sup> y/o SH,

R<sup>7</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical alquenoilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

25 R<sup>3</sup> representa un radical alquilo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo dos grupos -OR<sup>5</sup> opcionalmente estar en un mismo ciclo,

p representa un número entero igual a 0, 1 o 2, preferentemente p representa 0 o 1.

30 Así, cuando X<sup>1</sup> representa NH<sub>2</sub> o NHR<sup>7</sup>, entonces el silano (E) es un aminosilano (E1) y cuando X<sup>1</sup> representa SH entonces el silano (E) es un mercaptosilano (E2).

Preferentemente, el silano (E) es un aminosilano (E1) y más preferentemente un aminosilano secundario, es decir un aminosilano con función amina secundaria.

A modo de ejemplo de compuestos de silano (E) que pueden usarse durante la etapa (ii), se pueden citar los siguientes compuestos:

35 - aminosilano de fórmula: H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> disponible en la empresa Momentive con el nombre de Silquest<sup>®</sup> A1110;

- aminosilano de fórmula: nBu-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> disponible en la empresa Evonik con el nombre de Dynasytan<sup>®</sup> 1189 ;

40 - aminosilano de fórmula: CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> disponible en la empresa Momentive con el nombre de Silquest<sup>®</sup> A-link 15;

- aminosilano de fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en el que el grupo C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> representa un grupo ciclohexilo disponible en la empresa Wacker con el nombre de Geniosil<sup>®</sup> GF92.

El producto de la etapa (i) puede comprender, además del poliuretano terminado en NCO (D), una cantidad residual de monómero de diisocianato sin reaccionar (C), que llega por ejemplo hasta el 1% en peso del peso de dicho producto.

45 Durante la etapa (ii), el silano (E) se introduce en una cantidad tal que la cantidad de -NH<sub>2</sub> funcional, -NH- y -SH es menor que la cantidad de funciones NCO en el producto de la etapa (i). La cantidad de funciones NCO en el producto de la etapa (i) puede provenir del poliuretano (D) que comprende al menos dos funciones NCO, pero también del diisocianato (C) sin reaccionar.

Al ser la relación (r2) estrictamente superior a 1, la composición obtenida al final de la etapa (ii) (también denominada

producto de la etapa (ii) o producto resultante de la reacción de la etapa (ii) comprende una mezcla de poliuretanos sililados, comprendiendo dicha mezcla al menos un poliuretano (F) que tiene al menos una función sililada y al menos una función NCO y al menos un poliuretano (F') que tiene al menos dos funciones sililadas y carece de funciones NCO. El poliuretano (F') corresponde a un poliuretano terminado en NCO (D) resultante de la etapa (i) del cual todas las funciones NCO han reaccionado con el silano (E) introducido.

El producto de la etapa (ii) puede comprender además:

- cantidades residuales de monómero de diisocianato (C) sin reaccionar (generalmente presente en una cantidad en peso minoritaria) y

- poliuretanos terminados en NCO (D), es decir, poliuretanos resultantes de la etapa (i) en la que ninguna función NCO ha reaccionado con el silano (E).

El poliuretano (F) que tiene al menos una función sililada y al menos una función NCO tiene preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 600 daltons y 100.000 daltons.

La reacción de la etapa (ii) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C.

La etapa (iii) consiste en hacer reaccionar la composición obtenida al final de la etapa (ii) con un compuesto (G) que comprende al menos dos funciones elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol.

El compuesto (G) es preferentemente líquido a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

La cantidad de compuesto (G) añadida a la composición resultante de la etapa (ii) es tal que la relación (r3) entre el número de funciones NCO y el número de funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol es menor o igual que 1. Preferentemente, esta relación (r3) también es mayor o igual que 0,6. Más preferentemente, esta relación (r3) está comprendida entre 0,7 y 1, aún más preferentemente entre 0,8 y 1, y mejor aún entre 0,9 y 1. Una relación (r3) superior a 0,6, en particular una relación (r3) próxima a 1, permite ventajosamente mejorar la estabilidad de la viscosidad del producto resultante de la etapa (iii).

Así, la composición resultante de la etapa (iii) ya no comprende funciones NCO libres, de hecho, todas las funciones NCO, procedentes bien del monómero de diisocianato sin reaccionar (C) o bien de un poliuretano que comprende al menos una función NCO, han reaccionado con las funciones alcohol, amina y/o tiol del compuesto (G).

El compuesto (G) comprende al menos dos funciones, iguales o diferentes, preferentemente iguales, elegidas entre las funciones alcohol (OH), amina primaria (-NH<sub>2</sub>), amina secundaria (-NH-) y tiol (-SH). Según una realización, el compuesto (G) comprende al menos tres funciones, iguales o diferentes, preferentemente iguales, elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol. Más preferentemente, el compuesto (G) se elige entre polioles y poliaminas que poseen al menos dos o al menos tres funciones amina elegidas entre funciones amina primaria y funciones amina secundaria.

En el caso en que el compuesto (G) comprenda al menos una función amina secundaria (-NH-), la función amina secundaria puede tener la fórmula -NHR<sup>8</sup> en la que R<sup>8</sup> representa un radical alquilo lineal ramificado o cíclico que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono.

Así, la relación (r3) tiene en cuenta el conjunto de las funciones susceptibles de reaccionar con las funciones NCO. Por lo tanto, esta relación (r3) se puede formular de la siguiente manera:

$$\text{NCO}/\{\text{OH}+\text{SH}+\text{NHR}^8+\text{NH}_2\}$$

en la que: OH representa el número de funciones de alcohol, determinado a partir del índice de hidroxilo (IOH) expresado en meq/g,

SH representa el número de funciones tiol, determinado a partir del índice tiol (ISH) expresado en meq/g,

NHR<sup>8</sup> representa el número de funciones de amina secundaria, determinado a partir de la alcalinidad total expresada en meq/g,

NH<sub>2</sub> representa el número de funciones de amina primaria, determinado a partir de la alcalinidad total expresada en meq/g.

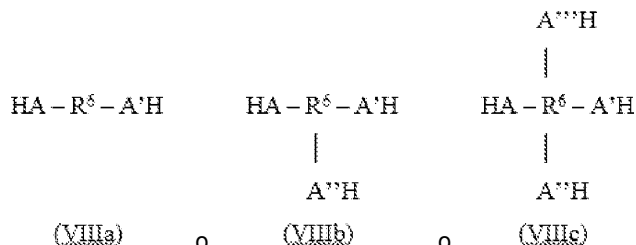
Cuando el compuesto (G) usado durante la etapa (iii) es un poliol, este puede ser igual o diferente al poliol (B) usado durante la etapa (i). En particular, puede elegirse preferentemente entre poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, poliisopreno polioles, poliacrilato polioles, polisiloxano polioles y polibutadieno polioles, solos o en mezclas de los mismos.

Cuando el compuesto (G) se elige entre poliaminas como se ha definido anteriormente, se puede elegir preferentemente entre las poliéter poliaminas y las polisiloxano poliaminas correspondientes, solas o en mezclas de

las mismas.

El compuesto (G) tiene preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol, o entre 250 g/mol y 50.000 g/mol, o entre 400 y 25.000 g/mol, o entre 600 y 20.000 g/mol, o bien entre 1.100 y 12.000 g/mol, o también entre 1.500 y 10.000 g/mol.

- 5 Según una realización, el compuesto (G) puede ser difuncional, trifuncional o tetrafuncional. En este caso, el compuesto (G) puede tener la fórmula (VIIIa), (VIIIb) o (VIIIc):



en la que:

- 10 A, A', A'' y A''' representan, independientemente entre sí, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un radical divalente -NH- o un radical divalente -NR<sup>9</sup>-, preferentemente A y A' son iguales en la fórmula (VIIIa), A, A' y A'' son iguales en la fórmula (VIIIb) y A, A', A'' y A''' son iguales en la fórmula (VIIIc),

R<sup>8</sup> representa un radical alquilo lineal ramificado o cíclico que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,

- 15 R<sup>6</sup> representa un radical de polisiloxano o un radical hidrocarburo que comprende opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o varios heteroátomos tales como uno o varios átomos de oxígeno. Preferentemente, R<sup>6</sup> tiene una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol, preferentemente entre 250 g/mol y 50.000 g/mol, más preferentemente entre 400 y 25.000 g/mol, o incluso entre 600 y 20.000 g/mol o entre 1.100 y 12.000 g/mol o entre 1.500 y 10.000 g/mol. Así, en la fórmula (VIIIa), R<sup>6</sup> es un radical divalente; en la fórmula (VIIIb), R<sup>6</sup> es un radical trivalente y en la fórmula (VIIIc), R<sup>6</sup> es un radical tetravalente.

- 20 Preferentemente, el compuesto (G) se elige entre dioles, trioles, tetroles, diaminas primarias (preferentemente con dos funciones -NH<sub>2</sub>), triaminas primarias (preferentemente con tres funciones -NH<sub>2</sub>), diaminas secundarias (preferentemente con dos funciones -NH-), triaminas secundarias (es decir, que comprenden tres funciones -NH-), ditioles y tritioles. Más preferentemente, el compuesto (G) se elige entre dioles y trioles, y mejor aún entre dioles.

- 25 Los dioles y trioles (G) tienen preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol, preferentemente entre 250 g/mol y 50.000 g/mol, preferentemente entre 400 y 25.000 g/mol, más preferentemente entre 600 y 20.000 g/mol o incluso entre 1.100 y 12.000 g/mol o incluso entre 1.500 y 10.000 g/mol.

Según una realización, el compuesto (G) es un diol que corresponde a la fórmula (IX):



- 30 en la que: R<sup>6</sup> representa un radical divalente elegido entre radicales polisiloxano y radicales hidrocarburo que comprenden opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o varios heteroátomos como preferentemente uno o varios átomos de oxígeno. Preferentemente, R<sup>6</sup> es tal que el compuesto (G) tiene una masa molecular media en número comprendida entre 100 y 80.000 g/mol, preferentemente entre 250 y 50.000 g/mol, más preferentemente entre 400 y 25.000 g/mol, o incluso entre 600 y 20.000 g/mol o entre 1.100 y 12.000 g/mol o incluso entre 1.500 y 10.000 g/mol.

- 35 El o los heteroátomos y la o las funciones carbonilo mencionados en las fórmulas definidas anteriormente pueden estar presentes en la cadena de hidrocarburos principal o bien en ramificaciones de la cadena de hidrocarburos principal.

En el caso en que el diol (G) sea un polipropilenglicol, R<sup>6</sup> puede representar el siguiente radical divalente: -[CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O]<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- en el que: q representa un número entero que varía según la masa molecular media en número de dicho polipropilenglicol.

- 40 El compuesto (G) se puede usar solo o en forma de una mezcla de varios compuestos (G) elegidos entre los definidos anteriormente.

- 45 Preferentemente, la composición de poliuretanos sillados obtenida al final de la etapa (iii) comprende al menos dos poliuretanos sillados de diferente masa molecular media en número, incluyendo un primer poliuretano sillado de masa molecular media en número Mn'<sub>1</sub> comprendida entre 800 daltons y 100.000 daltons y un segundo poliuretano sillado de masa molecular media en número Mn'<sub>2</sub> tal que la relación Mn'<sub>2</sub>/Mn'<sub>1</sub> es mayor o igual que 2,0, preferentemente siendo

Mn<sub>2</sub> menor o igual que 200.000 daltons, y más preferentemente con Mn<sub>2</sub> comprendida entre 1.600 y 200.000 daltons.

En general, cuando el compuesto (G) se elige entre compuestos difuncionales, preferentemente entre dioles, la relación Mn<sub>2</sub>/Mn<sub>1</sub> es mayor o igual que 2,0.

5 En general, cuando el compuesto (G) se elige entre compuestos trifuncionales, preferentemente entre trioles, la relación Mn<sub>2</sub>/Mn<sub>1</sub> es mayor o igual que 3,0.

Según una realización, la composición resultante de la etapa (iii) tiene una viscosidad a 23°C comprendida entre 20.000 y 2.000.000 mPa.s, de manera que dicha viscosidad se mide preferentemente un día después de la fabricación de dicha composición.

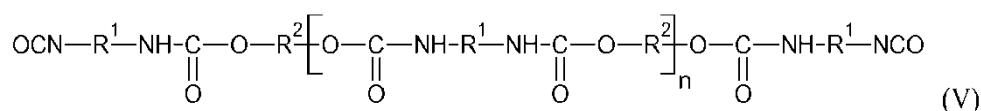
La reacción de la etapa (iii) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C.

10 El final de la reacción de la etapa (iii) puede seguirse mediante análisis infrarrojo detectando la desaparición de la banda correspondiente a las funciones NCO (2.300 cm<sup>-1</sup>).

El procedimiento según la invención también puede comprender una etapa de introducción de uno o más de los siguientes compuestos adicionales: un plastificante o diluyente, un absorbente de humedad, un estabilizador UV y/o un antioxidante.

15 La adición de este o estos compuestos adicionales puede tener lugar antes, después o durante cualquiera de las etapas (i), (ii) o (iii) del procedimiento de preparación según la invención. En particular, la adición de este o estos compuestos adicionales tiene lugar al final de la síntesis de la composición de poliuretanos sililados.

20 Según una realización, el diisocianato (C) corresponde a la fórmula (IV) y el polioliol (B) corresponde a la fórmula (III) tal como se ha definido anteriormente. Según esta realización, el producto resultante de la reacción de la etapa (i) comprende al menos un poliuretano (D) correspondiente a la fórmula (V):



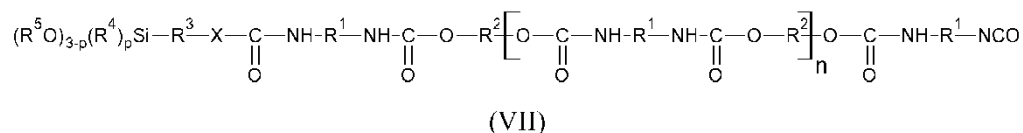
en la que:

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el mismo significado que el anterior y

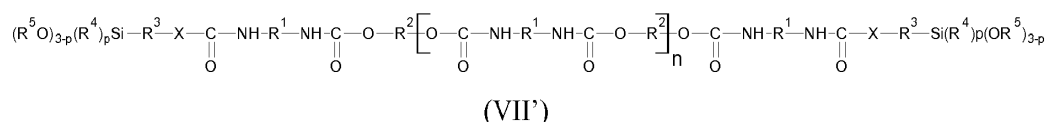
25 n es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (D) tiene una masa molecular media en número comprendida entre 450 y 100.000 daltons.

Según una realización, a la composición resultante de la etapa (i) que comprende el poliuretano (D) de fórmula (V) definido anteriormente se le añade un silano (E) de fórmula (VI) tal como se ha definido anteriormente. Según esta realización, la composición resultante de la reacción de la etapa (ii) puede comprender:

30 - un poliuretano (F) monosililado que comprende una función alcóxilisilo y una función NCO y que corresponde a la fórmula (VII):



- y un poliuretano (F') disililado sin funciones NCO, es decir, que comprende dos funciones alcóxilisilo y que corresponde a la fórmula (VII'):

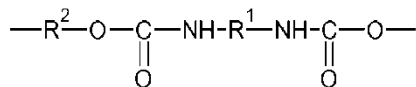


35 fórmulas en las que: R<sup>1</sup> proviene del diisocianato (C), R<sup>2</sup> proviene del polioliol (B) y X proviene del silano (E), siendo X un radical divalente correspondiente al grupo X' de fórmula (VI) definido anteriormente que ha perdido un átomo de hidrógeno de la función amina o tiol, y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, p y n son como se han definido anteriormente.

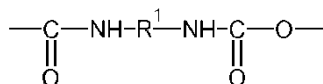
40 La composición resultante de la etapa (ii) puede comprender opcionalmente también el poliuretano (D) de fórmula (V) que no habría reaccionado, en particular si la relación (r2) es elevada, por ejemplo si la relación (r2) está comprendida entre 2,5 y 5.



Ld representa un grupo de tipo:



Md representa un grupo de tipo:



- 5 R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico,
- R<sup>3</sup> representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,
- R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, preferentemente que tiene una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 30.000 g/mol,
- 10 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo dos grupos -OR<sup>5</sup> estar opcionalmente en el mismo ciclo,
- X representa un radical divalente elegido entre -NH-, -NR<sup>7</sup>- o -S-,
- R<sup>7</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical alqueno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,
- 15 R<sup>6</sup> representa un radical divalente (fórmula (IIa)), trivalente (fórmula (IIb)) o tetravalente (fórmula (IIc)), elegido entre los radicales polisiloxano y entre los radicales hidrocarburo que comprenden opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o más heteroátomos, preferentemente con una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol,
- 20 A, A', A'' y A''' representan, independientemente entre sí, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un radical divalente -NH- o un radical divalente -NR<sup>8</sup>-, preferentemente A, A', A'' y A''' representan cada uno un átomo de oxígeno en las fórmulas (IIa), (IIb) o (IIc),
- R<sup>8</sup> representa un radical alquilo lineal ramificado o cíclico que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,
- 25 n es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (A1) tiene una masa molecular media en número Mn(1) comprendida entre 800 y 100.000 daltons,
- m es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (A2) tiene una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0,
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2, preferentemente p representa 0 o 1.
- Por supuesto, cuando un polímero comprende varios grupos R' (i entre 1 y 7), cada R' puede ser igual o diferente.
- 30 Preferentemente, el poliuretano disililado (A1) sin funciones NCO y correspondiente a la fórmula (I) obtenido al final de la etapa (iii) tiene una masa molecular media en número Mn(1) comprendida entre 800 y 100.000 daltons, preferentemente entre 1.500 y 80.000 daltons, más preferentemente entre 2.500 y 50.000 daltons.
- Según una realización, la masa molecular media en número Mn(2) comprendida entre 1.600 daltons y 200.000 daltons, preferentemente entre 3.000 daltons y 160.000 daltons, más preferentemente entre 5.000 y 100.000 daltons.
- 35 En particular, cuando el polímero (A2) sin funciones NCO corresponde a la fórmula (IIa) obtenida al final de la etapa (iii), tiene una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0.
- En particular, cuando el polímero (A2) sin funciones NCO corresponde a la fórmula (IIb) o (IIc) obtenida al final de la etapa (iii), tiene una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 3,0.
- 40 Preferentemente, la composición obtenida al final de la etapa (iii) tiene una viscosidad a 23°C comprendida entre 20.000 y 2.000.000 mPa.s, de manera que dicha viscosidad se mide preferentemente un día después de la preparación de dicha composición.
- La composición de poliuretanos sililados obtenida al final del procedimiento según la invención tiene propiedades específicas, en particular gracias a los poliuretanos sililados que tienen una distribución de masa molecular media en número determinada, lo que permite ventajosamente obtener velocidades de reticulación elevadas y/o buena

estabilidad, en particular buena estabilidad de la viscosidad.

### Composición de los poliuretanos sililados

5 También es objeto de la presente invención una composición de poliuretanos sililados (A) que comprende un primer tipo de poliuretano sililado (A1) de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente y de masa molecular media en número Mn(1) comprendida entre 800 y 100.000 daltons y un segundo tipo de poliuretano sililado (A2) de fórmula (IIa), (IIb) o (IIc) como se ha definido anteriormente y de masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0, siendo preferentemente Mn(2) menor o igual que 200.000 daltons, y más preferentemente estando Mn(2) comprendida entre 1.600 y 200.000 daltons.

10 Según una realización, la masa molecular media en número Mn (1) está comprendida entre 1.500 y 80.000 daltons, preferentemente entre 2.500 y 50.000 daltons.

Según una realización, la masa molecular media en número Mn(2) está comprendida preferentemente entre 3.000 y 160.000 daltons, más preferentemente entre 5.000 y 100.000 daltons.

En particular, cuando el polímero sililado (A2) sin funciones NCO corresponde a la fórmula (IIa) obtenida al final de la etapa (iii), tiene una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0.

15 En particular, cuando el polímero sililado (A2) sin funciones NCO corresponde a la fórmula (IIb) o (IIc) obtenida al final de la etapa (iii), tiene una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 3,0.

20 Preferentemente, la composición de poliuretanos sililados tiene una viscosidad a 23°C comprendida entre 20.000 y 2.000.000 mPa.s, de manera que dicha viscosidad se mide preferentemente un día después de la preparación de dicha composición.

La composición de poliuretanos sililados según la invención puede obtenerse por el procedimiento según la invención.

25 La composición de poliuretanos sililados según la invención puede obtenerse por el procedimiento según la invención, en particular según las etapas descritas anteriormente por reacción de un diisocianato (C) de fórmula OCN-R<sup>1</sup>-NCO y un poliol (B) de fórmula HO - R<sup>2</sup> - OH durante la etapa (i), después introduciendo un silano (E) de fórmula X' - R<sup>3</sup> - Si(R<sup>4</sup>)<sub>p</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>3-p</sub> durante la etapa (ii) seguido de la adición, durante la etapa (iii), de un compuesto (G) de fórmulas (VIIIa), (VIIIb) o (VIIIc) como se ha definido anteriormente.

### Uso de la composición de poliuretanos sililados según la invención

30 La composición de poliuretanos sililados según la invención se puede usar en diversas composiciones, en particular en composiciones adhesivas que tienen propiedades particularmente autoadhesivas (composiciones autoadhesivas o composiciones adhesivas de tipo PSA), tales como las destinadas a la fabricación de artículos autoadhesivos, o en composiciones de revestimiento de superficie o masilla.

35 Así, otro objeto de la presente invención se refiere a una composición (denominada composición (P)) que comprende la composición de poliuretanos sililados según la invención y al menos un componente adicional elegido entre catalizadores, cargas, resinas taquificantes, promotores de adhesión, plastificantes, agentes reológicos, agentes desecantes, estabilizadores UV y/o térmicos (filtros UV y antioxidantes) y disolventes. Preferentemente, la composición (P) comprende al menos un componente adicional elegido entre catalizadores, cargas y resinas taquificantes.

El o los componentes adicionales se eligen según el uso de la composición (P).

En particular, cuando la composición (P) está destinada a ser usada como composición autoadhesiva, comprende preferentemente al menos un componente adicional elegido entre catalizadores, cargas y resinas taquificantes.

40 La composición de poliuretanos sililados puede representar del 5 al 85% en peso de la composición adhesiva, preferentemente del 10 al 70% en peso, más preferentemente del 15 al 60% en peso, ventajosamente del 20 al 50% en peso de la composición en peso total (P).

45 Según una realización, la composición de poliuretanos sililados representa preferentemente del 17 al 85% en peso del peso de la composición (P), en particular cuando la composición (P) está destinada a ser usada como composición adhesiva, y en particular como una composición adhesiva sensible a la presión.

Según otra realización, la composición de poliuretanos sililados representa preferentemente del 10 al 85% en peso del peso de la composición (P), en particular cuando la composición (P) está destinada a ser usada como composición de revestimiento de superficie o masilla.

50 La composición (P) puede o no incluir al menos un catalizador. Cuando está presente un catalizador, este puede representar del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 3% en peso, más preferentemente del 0,5 al 2% en peso del peso total de la composición (P).

El catalizador usado en la composición (P) según la invención puede ser cualquier catalizador conocido por el experto en la materia para la condensación de silanol. Dicho catalizador se denominará catalizador de reticulación. Se pueden mencionar, como ejemplos de tales catalizadores, los derivados orgánicos del titanio tales como el acetilacetato de titanio (disponible comercialmente con el nombre TYZOR® AA75 de la empresa DuPont), aluminio tal como quelato de aluminio (disponible comercialmente con el nombre K-KAT® 5218 de la empresa King Industries), aminas tales como 1,8-diazobicyclo (5.4.0) undeceno-7 o DBU.

La composición (P) puede o no incluir al menos una resina taquificante. Cuando está presente al menos una resina taquificante, la resina o resinas taquificantes pueden representar del 1 al 80% en peso, más preferentemente del 5 al 50% en peso, y mejor aún del 10 al 30% en peso del peso total de la composición (P).

Según una realización, la resina o resinas taquificantes representan preferentemente del 12 al 80% en peso del peso de la composición (P), en particular cuando la composición (P) está destinada a ser usada como composición adhesiva, y en particular como una composición adhesiva sensible a la presión.

Según otra realización, la resina o resinas taquificantes representan preferentemente del 1 al 30% en peso del peso de la composición (P), y se eligen preferentemente entre resinas taquificantes líquidas a temperatura ambiente, en particular cuando la composición (P) está diseñada para usarse como una composición de recubrimiento de superficie o masilla.

Preferentemente, se elegirá una resina adhesiva que sea líquida a temperatura ambiente, como Sylvatac® RE 12 que es una resina de éster de colofonia, disponible en Arizona Chemical.

Según una realización, la resina taquificante tiene una masa molecular media en número comprendida entre 100 Da y 5.000 Da, preferentemente entre 500 Da y 4.000 Da.

Según una realización, la resina taquificante se elige entre:

(t1) resinas que puedan obtenerse por polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts,

(t2) resinas que puedan obtenerse por polimerización de alfa-metilestireno, opcionalmente por reacción con fenoles,

(t3) colofonias de origen natural o modificadas, como la colofonia extraída de la goma de pino, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados con monoalcoholes o polioles como el glicerol o el pentaeritritol,

(t4) resinas obtenidas mediante la hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono derivados de fracciones de petróleo,

(t5) resinas terpénicas generalmente resultantes de la polimerización de hidrocarburos terpénicos, como mono-terpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts,

(t6) copolímeros basados en terpenos naturales, por ejemplo estireno/terpeno, alfa-metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno, y

(t7) resinas acrílicas.

Tales resinas están disponibles comercialmente y entre las de tipo (t1), (t2) y (t3) definidas anteriormente, se pueden mencionar los siguientes productos:

- resinas tipo (t1): Dertophene® 1510 disponible en la empresa DRT que tiene una masa molecular media en número Mn de aproximadamente 870 Da; Dertophene® H150 disponible en la misma empresa con una masa molecular media en número Mn igual a aproximadamente 630 Da; Sylvarez® TP 95 disponible en la empresa Arizona Chemical, que tiene una masa molecular media en número Mn de aproximadamente 1.200 Da;

- resinas tipo (t2): Norsolene® W100 disponible en la empresa Cray Valley, que se obtiene por polimerización de alfa-metil estireno sin la acción de fenoles, con una masa molecular media en número Mn de 900 Da; Sylvarez® 510 que está disponible en Arizona Chemical con una masa molecular media en número Mn de aproximadamente 1740 Da, cuyo procedimiento de obtención comprende la adición de fenoles;

- resinas tipo (t3): Sylvalite® RE 100 que es un éster de colofonia y pentaeritritol disponible en la empresa Arizona Chemical y de masa molecular media en número Mn de aproximadamente 1.700 Da.

La composición (P) según la invención puede contener o no cargas, de manera que estas cargas pueden ser cargas inorgánicas, cargas orgánicas o una mezcla de cargas inorgánicas y orgánicas.

## ES 2 935 118 T3

Las cargas inorgánicas pueden elegirse entre carbonatos de calcio, policarbonatos de calcio, hidróxido de aluminio, talcos, caolines, negro de carbón, sílices y humo de sílice, cuarzo y perlas de vidrio.

Las cargas orgánicas pueden elegirse entre policloruro de vinilo, polietileno, poliamida, resinas de estireno-butadieno o cualquier otro polímero orgánico en forma de polvo.

5 Preferentemente, las cargas tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,010 y 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 0,020 y 15  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 0,030 y 5  $\mu\text{m}$ , medible, por ejemplo, mediante granulometría láser.

Las cargas pueden realizar diferentes funciones dentro de la composición (P), por ejemplo, una función de agente reológico.

10 Las cargas pueden representar hasta el 80% en peso, preferentemente del 20 al 70% en peso, más preferentemente del 30 al 60% en peso, del peso total de la composición (P).

Se pueden proporcionar aditivos para ajustar la reología de la composición (P) según las restricciones de la aplicación (agentes reológicos). Por ejemplo, se puede añadir un agente reológico que aumente el umbral de flujo para evitar corrimientos durante la aplicación de la composición (P), en particular cuando la superficie que recibe la capa de composición (P) no es horizontal.

15 El o los agentes reológicos pueden representar del 0,01 al 8% en peso, preferentemente del 0,05 al 6% en peso, y más preferentemente del 0,1 al 5% en peso, del peso total de la composición (P).

20 La composición (P) según la invención puede comprender o no al menos un plastificante. Cuando está presente, el plastificante puede elegirse, por ejemplo, entre los ésteres del ácido benzoico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico o ácido cítrico o entre los derivados del poliéster, poliéter y aceite mineral de hidrocarburos. Entre los ésteres de ácido ftálico se pueden citar los ftalatos, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de diisodécilo, ftalato de dibencilo o ftalato de butilbencilo. Si el plastificante está presente, se elige preferentemente entre ftalatos, sebacatos, adipatos y benzoatos.

25 El plastificante debe ser compatible con la composición de poliuretanos sililados según la invención y no desmezclarse en la composición (P). El plastificante permite aumentar la plasticidad (elongación) de la composición (P) y reducir su viscosidad.

30 El contenido en plastificante o plastificantes es preferentemente menor o igual que el 30% en peso, y más preferentemente menor o igual que el 15% en peso, con respecto al peso total de la composición (P). En particular, cuando está presente al menos un plastificante, este puede representar del 0,1 al 30% en peso, y preferentemente del 0,5 al 15% en peso, del peso total de la composición (P).

La composición (P) según la invención puede comprender o no al menos un desecante. Cuando hay al menos un desecante presente, puede elegirse entre viniltrimetoxisilano (VTMO) como Silquest<sup>®</sup> A171 disponible en la empresa MOMENTIVE, vinitrietoxisilano (VTEO) como GENIOSIL<sup>®</sup> GF 56 disponible en la empresa WACKER o alcoxiarilsilanos como GENIOSIL<sup>®</sup> XL 70 disponible en la empresa WACKER.

35 El contenido en desecante o desecantes es preferentemente menor o igual que el 3% en peso, y más preferentemente menor o igual que el 2% en peso, con respecto al peso total de la composición (P). En particular, cuando está presente al menos un desecante, este puede representar del 0,5 al 3% en peso, y preferentemente del 1 al 2% en peso, del peso total de la composición (P).

40 Se pueden añadir estabilizadores UV y/o térmicos a la composición (P) para evitar (ralentizar o impedir) la degradación de los polímeros sililados y conducir a una mejor resistencia a los rayos UV o a los choques térmicos. Se hará mención, a modo de ejemplo, de filtros UV y antioxidantes, como TINUVIN<sup>®</sup> 123, TINUVIN<sup>®</sup> 326 o IRGANOX<sup>®</sup> 245 disponible en la empresa BASF.

La composición (P) según la invención puede comprender o no al menos un promotor de adhesión.

45 Como ejemplo de promotor de adhesión que puede usarse en la composición (P) según la invención se pueden citar los aminosilanos.

Según una realización, la composición (P) está sustancialmente libre de disolventes. Preferentemente, la composición (P) no comprende disolvente.

50 La composición (P) según la invención se puede preparar mezclando la composición de poliuretanos sililados según la invención con el o los componentes adicionales a una temperatura comprendida entre 10°C y 90°C. Cuando están presentes cargas y al menos un catalizador en la composición (P) según la invención, el o los catalizadores se añaden preferentemente en una segunda etapa, después de mezclar el o los poliuretanos sililados y las cargas. El o los otros componentes adicionales opcionalmente presentes se introducen según la práctica habitual.

La composición (P) no se reticula antes de su uso, por ejemplo por aplicación a un soporte. La composición (P) según la invención se aplica en condiciones que permitan su reticulación. La reticulación de la composición (P) tiene por efecto crear, entre las cadenas poliméricas de los poliuretanos sililados usados según la invención, bajo la acción controlada o no controlada de la humedad y de la temperatura, enlaces de tipo siloxano que conducen a la formación de una red polimérica tridimensional.

Según una realización, cuando la composición (P) según la invención es una composición de masilla o una composición de revestimiento de superficie, se almacena en un recipiente, preferentemente en un cartucho estanco protegido del aire y especialmente de la humedad atmosférica. Así, un procedimiento para aplicar tal composición comprende la aplicación de la composición (P) según la invención sobre una superficie seguida de la reticulación de dicha composición (P).

La reticulación de la composición (P) según la invención se ve favorecida por la humedad, en particular por la humedad atmosférica.

La composición (P) según la invención puede así aplicarse en todo tipo de superficies, tales como hormigón, embaldosado, yeso, madera o plásticos, que pueden presentarse en forma de películas, metales de diversa índole, etc.

#### Artículo

Otro objeto de la presente solicitud se refiere a un artículo que comprende al menos una capa de soporte y al menos una capa obtenida por reticulación de la composición (P) según la invención.

Según una realización, la capa de soporte puede ser una capa de soporte permanente o bien una capa de soporte temporal también denominada capa protectora antiadherente ("release liner", en inglés).

Según una realización preferida, el artículo según la invención es un artículo autoadhesivo que comprende al menos una capa de soporte y al menos una capa adhesiva obtenida por reticulación de una composición adhesiva sensible a la presión (P) según la invención que comprende al menos una composición de polímeros según la invención, al menos una resina taquificante y al menos un catalizador de reticulación.

La resina taquificante y el catalizador de reticulación pueden ser como se ha descrito anteriormente.

La composición adhesiva sensible a la presión usada para la formulación del artículo autoadhesivo según la invención comprende preferentemente, y en particular consiste en:

- del 17 al 85% en peso, preferentemente del 27 al 75% en peso, más preferentemente del 37 al 65% en peso, de la composición de poliuretanos sililados según la invención,

- del 12% al 80%, preferentemente del 22 al 70%, preferentemente del 32 al 60%, en peso de resina o resinas taquificantes, y

- del 0,01 al 5% en peso de catalizador o catalizadores de reticulación,

- opcionalmente del 0,1 al 20%, preferentemente del 0,5 al 10%, más preferentemente del 1 al 3% en peso, de componente o componentes adicionales elegidos entre promotores de adhesión de plastificantes o diluyentes, agentes reológicos, agentes desecantes, estabilizadores UV y/o térmicos y disolventes, preferentemente estabilizadores UV y/o térmicos, plastificantes o diluyentes, agentes desecantes y disolventes,

con respecto al peso total de la composición adhesiva.

La capa de soporte puede ser papel o una película de un material polimérico de una o varias capas.

La capa de soporte según la invención también puede tratarse con todo tipo de tratamiento de superficie, como un tratamiento de tipo corona, que permite en particular aumentar la humectabilidad.

Según una realización, la capa de soporte puede ser una capa de soporte permanente o bien una capa de soporte temporal también denominada capa protectora antiadherente ("release liner", en inglés). Por lo tanto, se pretende que la capa de soporte temporal se elimine antes del uso (pegado) del artículo autoadhesivo.

La capa de soporte puede estar recubierta por una de sus dos caras con una capa protectora antiadherente, por ejemplo con una hoja de papel siliconado o una película de plástico siliconado. En particular, la capa de soporte puede estar recubierta por una capa protectora antiadherente en la cara trasera que no está recubierta con la capa adhesiva. De esta forma, el artículo autoadhesivo puede enrollarse sobre sí mismo y después desenrollarse sin problema gracias a la ausencia de adhesión de la capa adhesiva sobre la cara siliconada.

Según una realización, el artículo, preferentemente autoadhesivo, según la invención se puede preparar mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

(a) acondicionamiento de la composición (P), preferentemente de tipo PSA, según la invención a una temperatura

comprendida entre 20 y 160°C; después

(b) recubrimiento con la composición (P) obtenida en la etapa (a) de una superficie portadora; después

(c) reticulación de la composición revestida (P), calentando la superficie portadora revestida a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C en una atmósfera húmeda;

5 opcionalmente:

(d) contraencolado o transferencia de la capa de composición reticulada (P) sobre una capa de soporte o sobre una película protectora, preferentemente antiadherente.

Por "superficie portadora" en el sentido de la presente invención debe entenderse tanto una cinta transportadora recubierta de una capa antiadherente como una capa de soporte.

10 En el caso en que la composición (P) sea una composición adhesiva sensible a la presión (PSA) y la superficie portadora sea una cinta transportadora, el procedimiento de obtención del artículo autoadhesivo según la invención comprende la etapa (d) de transferencia de la capa de adhesivo reticulado sobre una capa de soporte.

15 En el caso en que la composición (P) sea una composición adhesiva sensible a la presión (PSA) y la superficie portadora sea una capa de soporte permanente, el procedimiento de obtención del artículo autoadhesivo según la invención puede comprender la etapa (d) de contraencolado de la capa adhesiva sobre una capa protectora antiadherente.

20 Según la realización preferida en la que la composición (P) es una composición adhesiva sensible a la presión (PSA), el procedimiento de fabricación del artículo autoadhesivo según la invención comprende además una etapa (e) de recubrimiento de una segunda capa de composición adhesiva sobre la capa de soporte seguido de una etapa (f) de reticulación de la composición adhesiva revestida en la etapa (e) por calentamiento a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C en atmósfera húmeda. Según esta realización, se obtiene un artículo autoadhesivo de doble cara.

La etapa de recubrimiento (b) se puede realizar por medio de dispositivos de recubrimiento conocidos, como por ejemplo una boquilla de ranura o de tipo cortina, o alternativamente con un rodillo. Puede aplicar un gramaje de composición adhesiva en estado reticulado comprendido entre 3 y 2.000 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 5 y 500 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente entre 10 y 250 g/m<sup>2</sup>.

25 Preferentemente, el recubrimiento se realiza uniformemente sobre la capa de soporte o sobre la capa protectora antiadherente, pero el recubrimiento también se puede adaptar a la forma deseada del artículo final (autoadhesivo).

Según una realización, el recubrimiento con la composición (P) se realiza sobre al menos una parte de las dos caras de la capa de soporte. Si se recubren ambos lados de la capa de soporte, la composición (P) puede ser igual o diferente en las dos caras, y el gramaje puede ser igual o diferente en las dos caras.

30 Según una realización, la composición revestida (P) también se somete, durante la etapa (c), a un tratamiento en atmósfera húmeda caracterizado por su grado de humedad. Preferentemente, la atmósfera húmeda es una atmósfera en la que del 2 al 100% de las moléculas son moléculas de agua, preferentemente del 4 al 50%, más preferentemente del 5 al 10% de las moléculas son moléculas de agua.

35 La tasa de humedad se expresa como el porcentaje de agua por unidad de volumen, lo que corresponde al número de moléculas de agua dividido por el número total de moléculas en una unidad de volumen. Gracias a la naturaleza lineal de esta escala, la tasa de humedad se mide y controla fácilmente usando, por ejemplo, monitores de tipo PID ("Proportional-Integral-Derivative"). El porcentaje en peso se puede calcular multiplicando el porcentaje del número de moléculas de agua en comparación con el número total de moléculas por un factor de 0,622. Se describen informaciones generales sobre la tasa de humedad en diversos entornos en W. Wagner y col., en "International Steam Tables - Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97".

40 El tiempo requerido para la reticulación de la etapa (c) puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 1 segundo y 30 minutos, dependiendo del gramaje de la composición adhesiva depositada sobre la superficie del soporte, la temperatura de calentamiento y la humedad.

45 Esta etapa de reticulación térmica tiene por efecto crear, entre las cadenas poliméricas de la composición polimérica según la invención y bajo la acción de la humedad, enlaces de tipo siloxano que conducen a la formación de una red polimérica tridimensional.

En el caso en que la composición (P) sea una composición de PSA, la composición (P) así reticulada es un adhesivo sensible a la presión que proporciona a la capa de soporte que se recubre con ella el poder de adhesión y la pegajosidad deseados.

50 Según una realización de la invención, el artículo autoadhesivo comprende preferentemente una capa adhesiva sobre al menos una parte o ambas caras de la capa de soporte, estando dicha capa o capas adhesivas opcionalmente recubiertas de una capa protectora antiadherente. Según una realización, el artículo autoadhesivo comprende dos

capas protectoras antiadherentes en cada una de las dos capas adhesivas. En este caso, las dos capas protectoras pueden ser de materiales iguales o diferentes y/o pueden tener un espesor igual o diferente.

El artículo autoadhesivo según la invención se puede usar en un procedimiento de pegado que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) retirar la película protectora antiadherente, cuando tal película esté presente;
- b) aplicar el artículo sobre una superficie; y
- c) aplicar presión sobre dicho artículo.

### Ejemplos

En los ejemplos se usaron los siguientes ingredientes:

- 10 - Voranol® EP1900, disponible en Dow Chemical: polipropilenglicol (tipo diol) de masa molecular media en número de 3.938 g/mol y un índice de hidroxilo de IOH de 28,5 mgKOH/g;
- Scuranate® TX, disponible en Vencorex Chemicals: mezcla de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno con un % de NCO = 48,1% (es decir, con titulación al 48,1% p/p en el grupo -NCO) y M = 176 g/mol;
- 15 - IPDI (diisocianato de isoforona) que tiene un % de NCO = 37,6% (es decir, con titulación al 37,6% peso/peso en el grupo -NCO) y M = 222,3 g/mol, disponible por ejemplo en Evonik;
- Irganox® 245, disponible en BASF: antioxidante de fenol con impedimento;
- Borchhi KAT® 0761, disponible en Borchers: catalizador basado en neodecanoato de zinc;
- Borchhi KAT® VP0244, disponible en Borchers: catalizador de neodecanoato de bismuto y zinc;
- 20 - Silquest® A1110, disponible en Momentive: aminosilano, que tiene una función de amina primaria, de fórmula  $H_2N-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$ ; M = 179,3 g/mol
- Dynasylan® 1189, disponible en Evonik: aminosilano, que tiene una función de amina secundaria, de fórmula  $nBu-NH-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$  (nBu representa un radical butilo lineal); M = 235 g/mol;
- Voranol® P2000, disponible en Dow Chemical: polipropilenglicol (tipo diol) de masa molecular media en número de 2.000 g/mol y un índice de hidroxilo de IOH de 56 mgKOH/g;
- 25 - Voranol® P400, disponible en Dow Chemical: polipropilenglicol (tipo diol) de masa molecular media en número de 400 g/mol y un índice de hidroxilo de IOH de 264 mgKOH/g;
- PPG 400, disponible en Aldrich: polipropilenglicol (tipo monoalcohol) con una masa molecular media en número de 340 g/mol y un índice de hidroxilo de IOH de 165 mgKOH/g;
- 30 - Desmophen® 4042 BT, disponible en Covestro: polipropilenglicol (tipo triol) con una masa molecular media en número de 4000 g/mol y un índice de hidroxilo de IOH de 44 mgKOH/g;
- K-KAT® 5218, de la empresa King Industries: catalizador de tipo quelato de aluminio;
- Dertophene® H150, disponible en DRT: resina taquificante de tipo terpeno fenólico;
- Irganox® 1010, disponible en BASF: antioxidante de fenol con impedimento.

### Ej. 1: Síntesis de poliuretanos sililados comparativos

#### 35 1.1 Poliuretano sililado Ref. 1

Este polímero se prepara mediante el procedimiento que se describe a continuación en el que la relación (r2) NCO/NH<sub>2</sub> durante la etapa de adición de un silano, de tipo aminosilano, vale 1, de modo que el 100% de las funciones NCO reaccionan con las funciones amina del aminosilano durante la etapa (ii). Al final de la etapa (ii), el producto ya no incluye funciones NCO.

- 40 En un reactor cerrado de 250 ml, equipado con agitación, medios de calentamiento y un termómetro y conectado a una bomba de vacío, se introducen 85,71 g (42,78 mmol) de poliéter poliol Voranol® EP1900 y 0,5 g de antioxidante Irganox® 245. Se calienta el conjunto a 85°C y se mantiene a una presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para permitir la deshidratación. Después se introducen en el reactor bajo un flujo de nitrógeno 30 mg de catalizador Borchhi KAT® VP0244 y 7,02 g (80,39 mmol) de diisocianato (Scuranate® TX), las cantidades introducidas corresponden así a
- 45 una relación (r1) NCO/OH igual a 1,88. La reacción de poliadición se mantiene durante 2 h 30 hasta el consumo

completo de las funciones OH por las funciones NCO. Quedan aproximadamente 37,61 mmol de exceso de NCO.

Después se añaden bajo flujo de nitrógeno 6,74 g (37,61 mmol) del aminosilano Silquest® A-1110 que corresponde a una relación (r2) NH<sub>2</sub>/NCO igual a 1 (correspondiente a un injerto del 100% molar de las funciones NCO por las funciones NH<sub>2</sub> aminosilano). La reacción de poliadición se mantiene durante 1 hora hasta el consumo completo de las funciones NCO por las funciones NH<sub>2</sub> (detectado por la desaparición de la banda -NCO a 2.300 cm<sup>-1</sup> en el infrarrojo).

La viscosidad a 23°C de la composición obtenida al final del procedimiento de síntesis que comprende un poliuretano sililado es de 324 Pa.s.

### 1.2 Composición de poliuretanos sililados Ref. 2

Esta composición de poliuretanos sililados se prepara mediante el procedimiento descrito a continuación en el que durante la etapa (iii) se añade un monol (monoalcohol).

En un reactor cerrado de 250 ml, equipado con agitación, medios de calentamiento y un termómetro y conectado a una bomba de vacío, se introducen 82,81 g (41,32 mmol) de poliéter poliol Voranol® EP1900 y 0,5 g de antioxidante Irganox® 245. Se calienta el conjunto a 85°C y se mantiene a una presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para permitir la deshidratación. Después se introducen en el reactor bajo un flujo de nitrógeno 0,1 g de catalizador Borch KAT® 0761 y 8,77 g (78,62 mmol) de IPDI, las cantidades introducidas corresponden así a una relación (r1) NCO/OH igual a 1,90. La reacción de poliadición se continúa durante 2 h 30 hasta el consumo completo de las funciones OH por las funciones NCO.

Después se añaden bajo flujo de nitrógeno 5,42 g (30,23 mmol) de aminosilano Silquest® A-1110 que corresponde a una relación (r2) NH<sub>2</sub>/NCO igual a 0,81 (correspondiente a un injerto del 81% molar de las funciones NCO por las funciones NH<sub>2</sub> aminosilano). El reactor se mantiene a continuación a una presión reducida de 20 mbar a 85°C durante 1 hora hasta que se completa la reacción de injerto. Después, finalmente, se introducen en esta última etapa 2,40 g (7,06 mmol) de poliéter monol (PPG 400 de Aldrich) para injertar estequiométricamente y obtener una relación (r3) NCO/OH igual a 1. Se continúa la reacción de poliadición durante 1 hora hasta el consumo completo de las funciones NCO por las funciones OH (detectado por la desaparición de la banda -NCO a 2.300 cm<sup>-1</sup> en el infrarrojo).

La viscosidad a 23°C de la composición obtenida al final del procedimiento de síntesis que comprende una mezcla de poliuretanos sililados es de 124 Pa.s.

La tabla 1 indica la naturaleza y cantidad de los ingredientes para los 2 ejemplos comparativos Ref. 1 y Ref. 2. La cantidad de los ingredientes se expresa en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición de poliuretano o poliuretanos sililados obtenidos al final del procedimiento de síntesis.

En la tabla 1 se han distinguido las diferentes etapas en secuencia del procedimiento por las etapas (i), (ii) y, en su caso, (iii), con la indicación de la relación (r1), de la relación (r2) y del caso aplicable de la relación (r3), siendo dichas relaciones tal como se definen en la presente solicitud.

En la tabla 1, el % de NCO indica el porcentaje en peso de funciones NCO con respecto al peso total de la composición resultante de la etapa (i).

Tabla 1: Comparaciones Ref. 1 y Ref. 2

		Ref. 1	Ref. 2
etapa (i)	Voranol® EP1900	85,71	82,81
	IPDI	-	8,77
	Scuranate® TX	7,02	-
	Irganox® 245	0,50	0,50
	Borch KAT® 0761	-	0,10
	Borch KAT® VP0244	0,03	-
	relación molar (r1) NCO/OH	1,9	1,9
	% NCO	1,7	1,7
etapa (ii)	Silquest® A1110	6,74	5,42
	relación molar (r2) NCO/NH <sub>2</sub>	1,0	1,3
etapa (iii)	PPG 400	-	2,40
	relación molar (r3) NCO/OH	-	1,0

**Ej. 2: Síntesis de poliuretanos sililados según la invención****2.1 Composición de poliuretanos sililados C1 según la invención**

Se prepara una composición de poliuretanos sililados C1 según la invención según el siguiente protocolo:

5 En un reactor cerrado de 250 ml, equipado con agitación, medios de calentamiento y un termómetro y conectado a una bomba de vacío, se introducen 73,05 g (36,46 mmol) de poliéter polioliol Voranol® EP1900 y 0,5 g de antioxidante Irganox® 245. Se calienta el conjunto a 85°C y se mantiene a una presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para permitir la deshidratación. Después se introducen en el reactor bajo un flujo de nitrógeno 30 mg de catalizador Borch

10 KAT® VP0244 y 5,98 g (68,48 mmol) de diisocianato (Scuranate® TX), las cantidades introducidas corresponden así a una relación (r1) NCO/OH igual a 1,88. La reacción de poliadición se continúa durante 2 h 30 hasta el consumo completo de las funciones OH por las funciones NCO.

15 Después se añaden bajo flujo de nitrógeno 4,34 g (24,05 mmol) del aminosilano Silquest® A1110 que corresponde a una relación amina/NCO igual a 0,75 (correspondiente a un injerto del 75% molar de las funciones NCO por las funciones amina del aminosilano), es decir una relación (r2) NCO/amina de 1,3. La reacción de poliadición se continúa durante 1 hora hasta el consumo completo de las funciones NCO por las funciones amina.

20 La última etapa consiste en buscar una relación (r3) NCO/OH igual a 1 injertando el 25% molar de funciones NCO residuales por las funciones OH del poliéter polioliol mediante la adición de 16,10 g (8,036 mmol) de poliéter polioliol Voranol® EP1900. A continuación se mantiene el reactor a una presión reducida de 20 mbar a 85°C durante 1 hora hasta completar la reacción (consumo completo de las funciones NCO por las funciones OH detectado por la desaparición de la banda -NCO a 2.300 cm<sup>-1</sup> en el infrarrojo).

La viscosidad a 23°C de la composición obtenida al final del procedimiento de síntesis que comprende una mezcla de poliuretanos sililados es de 290 Pa.s.

**2.2 Composiciones de poliuretanos sililados C2 a C10 según la invención.**

25 Se prepararon composiciones de poliuretanos sililados C2 a C10 según la invención según un protocolo similar al de la composición C1.

La naturaleza y cantidad de los ingredientes de las composiciones C1 a C10 se recogen en la tabla 2 mostrada a continuación. La cantidad de los ingredientes se expresa en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición de poliuretanos sililados obtenidos al final del procedimiento de síntesis.

30 En la tabla 2 se han distinguido las diferentes etapas en secuencia del procedimiento por las etapas (i), (ii) y (iii), con la indicación de la relación (r1), la relación (r2) y la relación (r3), siendo dichas relaciones las definidas en la presente solicitud.

En la tabla 2, el % de NCO indica el porcentaje en peso de funciones NCO con respecto al peso total de la composición resultante de la etapa (i).

Tabla 2: Composiciones C1 a C10 según la invención (en porcentaje en masa)

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	
etapa (i)	Voranol® EP1900	73,05	85,46	60,51	72,16	67,32	58,08	78,29	75,51	74,09	77,97	
	Scuranate® TX	5,98	7,00	5,00	5,91	5,51	4,76	6,42	6,18	-	6,38	
	IPDI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,85	-
	Irganox® 245	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,45	0,50
	Borch KAT® 0761	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-
	Borch KAT® VP0244	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-	0,03
	relación (r1) NCO/OH	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	% NCO	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
etapa (ii)	Silquest® A1110	4,34	5,10	-	-	-	-	-	-	4,85	-	
	Dynasylan® 1189	-	-	2,51	5,61	5,24	4,52	6,09	5,87	-	6,46	
	relación (r2) NCO/amina	1,3	1,3	2,5	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,3	
etapa (iii)	Voranol® EP1900	16,10	-	31,59	15,79	21,40	32,11	-	-	12,67	-	

	Voranol® P2000	-	-	-	-	-	-	8,67	11,91	-	-
	Voranol® P400	-	1,91	-	-	-	-	-	-	-	-
	Desmophen® 4042 BT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,66
	relación (r3) NCO/OH	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	0,4	1,0	0,7	1,0	1,0

**Ej. 3: Evaluación de los rendimientos de las composiciones de poliuretano o poliuretanos sililados preparadas**

**Medida del tiempo de reticulación, también llamado tiempo de formación de recubrimiento (en inglés, "skinning time")**

5 Para cada una de las composiciones (Ref. 1, Ref. 2 y C1 a C10), se mide el tiempo de formación de recubrimiento en la superficie de una película a 120°C en una sala climatizada a 23°C y al 50% +/- 5 El % de humedad relativa usando el siguiente procedimiento.

En primer lugar, se realiza una medición aproximada del tiempo de formación de recubrimiento. Para ello:

- Se precalienta una placa de calentamiento a 120°C (± 5°C) durante al menos 30 minutos antes de su uso.
- 10 - Se pesa una muestra de 5 g constituida por el 98% en peso de la composición de poliuretano o poliuretanos sililados sometidos a ensayo y el 2% en peso de catalizador de reticulación K-KAT® 5218 con respecto al peso total de dicha muestra en un plato de aluminio.
- Se comprueba que la temperatura superficial de la placa es de 120°C (con pistola IR).
- Se coloca el plato que contiene la muestra descrita anteriormente en la placa de calentamiento a 120°C.
- 15 - Se pone en marcha el cronómetro

Cada 30 segundos se introduce una punta metálica (punzón, clavo, bolígrafo, punta, etc.) superficialmente en la superficie de la muestra. Se forma un hilo muy fino que se estira notablemente cuando se acerca el "skinning time (ST)" (que corresponde al inicio de la formación de un recubrimiento en la superficie), el hilo se transforma en un pequeño tubo que se rompe muy rápidamente. Se considera que el recubrimiento se forma cuando se mueve la punta metálica de izquierda a derecha sin romper este tubo adherido a la punta.

- Se comprueba regularmente si la temperatura de las muestras y de la placa de calentamiento es homogénea usando una pistola IR.
- Después, en una segunda fase, se realizan tres medidas complementarias para afinar la medida del tiempo de formación de recubrimiento obtenida por la primera estimación. Para ello, para cada una de las medidas adicionales se procede como antes, preparando una nueva muestra de 5 g a partir de la misma composición de poliuretano o poliuretanos sililados y del mismo catalizador de reticulación. Se coloca el plato que contiene la muestra en una placa de calentamiento a 120°C, después se pone en marcha el cronómetro. 30 segundos antes del ST encontrado durante el primer ensayo, cada 5 segundos se verifica la superficie de la muestra como antes hasta que se determina el ST exacto de la muestra.
- 25

30 Se anota el tiempo medio de formación de recubrimiento de la muestra expresado en minutos o segundos: skinning time ST medio ± 3 x σ, en la que σ representa la desviación típica (que corresponde a un intervalo de confianza del 99,9%).

**Medida de la viscosidad**

35 Se determinó la viscosidad a 23°C un día después de la fabricación de la composición de poliuretanos sililados (D+1) y se determinó la viscosidad a 23°C tras el envejecimiento, es decir, después del almacenamiento de la composición de poliuretanos sililados a 60°C durante 48 h.

La medida de la viscosidad después del envejecimiento permite evaluar la estabilidad de la viscosidad.

**Medida de las propiedades mecánicas**

Para cada una de las composiciones (Ref. 1, Ref. 2 y C1 a C10), se midió la elongación a la rotura (o alargamiento) y la tensión a la rotura según los procedimientos descritos a continuación:

40 Medida de la tensión a la rotura y elongación a la rotura por ensayo de tracción:

El principio de la medida consiste en estirar en una máquina de tracción, cuya mordaza móvil se mueve a una velocidad constante igual a 100 mm/minuto, una probeta patrón formada por la composición reticulada y en registrar, en el momento en que se produce la rotura, de la probeta, la tensión de tracción aplicada (en MPa), así como el alargamiento

de la probeta (en%).

La probeta patrón tiene forma de mancuerna, como se ilustra en la norma internacional ISO 37. La parte estrecha de la mancuerna usada tiene una longitud de 20 mm, una anchura de 4 mm y un espesor de 300 µm.

5 Para preparar la mancuerna, se aplica la composición de poliuretano o poliuretanos sililados en estado líquido sobre una hoja A4 de papel siliconado con barra de Mayer para obtener una capa adhesiva de 300 µm de espesor que se deja durante 2 semanas a 23° C y al 50% de humedad relativa para la reticulación. A continuación, la mancuerna se obtiene mediante un simple corte en la capa adhesiva reticulada.

Los resultados de todas estas mediciones se muestran en la tabla 3 mostrada a continuación.

Tabla 3: Evaluación de las composiciones de poliuretano o poliuretanos sililados

	Viscosidad a 23°C en D+1 (Pa.s)	Viscosidad a 23°C después de 2 días de envejecimiento a 60°C (Pa.s)	Tiempo de reticulación a 120°C (s)	Elongación a la rotura (%)	Tensión a la rotura (MPa)
Ref. 1	324	340	159	82	1,20
Ref. 2	124	129	195	221	1,05
C1	290	300	85	113	0,72
C2	144	138	93	145	1,25
C3	594	625	68	200	0,32
C4	78,8	88	70	237	0,90
C5	63,8	104	70	113	0,43
C6	173	348	155	140	0,43
C7	33,3	42	68	182	0,76
C8	44	72	70	158	0,67
C9	122	154	155	146	0,70
C10	74	78	105	220	0,81

10

La tabla 3 anterior muestra que las composiciones C1 a C10 según la invención tienen tiempos de reticulación más cortos y, por lo tanto, velocidades de reticulación más elevadas que las composiciones comparativas Ref. 1 y Ref. 2. De hecho, la composición Ref. 2 obtenida según un procedimiento en el que durante la tercera etapa se añade un monol (y no un diol como requiere la presente invención) tiene una velocidad de reticulación más baja que las composiciones C1 a C10 según la invención.

15

Esta mejora en la velocidad de reticulación de las composiciones de poliuretano sililado de la invención ha sido demostrada en un amplio panel de composiciones, que presentan diversos rendimientos mecánicos. De hecho, las composiciones de poliuretano sililado según la invención se pueden usar ventajosamente en un gran número de aplicaciones tal como se menciona en la presente solicitud.

20

También se puede observar que la cantidad de polioliol (G) añadida en la etapa (iii) influye en la estabilidad de la viscosidad. Así, la viscosidad será tanto más estable cuando la relación (r3) se aproxime a 1. En particular, las composiciones C1-C4, C7, C9-C10 para las que la relación (r3) sea igual a 1 son las más estables térmicamente.

#### Ej. 4: Preparación y ensayo de artículos autoadhesivos

25

4.1. Se prepararon diferentes composiciones adhesivas de tipo PSA según el protocolo siguiente. Cada composición adhesiva tipo PSA comprende el 51,2% en peso de una composición de poliuretano o poliuretanos sililados (Ref. 1, C1, C4, C8 o C9), el 46% en peso de una resina taquificante (Dertophene® H150), el 0,8% en peso de antioxidante tipo fenol con impedimento (Irganox® 1010, disponible en BASF) y el 2% en peso de un catalizador de reticulación (K-KAT® 5218), con respecto al peso de la composición adhesiva.

30

La composición adhesiva tipo PSA se prepara introduciendo en primer lugar la resina taquificante Dertophene® H150 en un reactor de vidrio al vacío y calentado a aproximadamente 160°C. A continuación, una vez fundida la resina, se añade la composición de poliuretano o poliuretanos sililados y el antioxidante.

Se agita la mezcla al vacío durante 15 minutos, y después se enfría a 70°C. Seguidamente se introduce el catalizador (K-KAT® 5218). Se mantiene la mezcla al vacío y con agitación durante 10 minutos adicionales.

4.2 A continuación se preparan los artículos autoadhesivos a partir de la composición adhesiva tipo PSA y una capa de soporte de PET según el protocolo descrito a continuación, con un gramaje del orden de 50 g/m<sup>2</sup>.

Se usa una capa de soporte rectangular de tereftalato de polietileno (PET) con un espesor de 50 µm y unas dimensiones de 20 cm por 40 cm.

5 Se precalienta la composición adhesiva tipo PSA obtenida en el apartado 4.1 a una temperatura próxima a 100°C y se introduce en un cartucho del que se extruye un cordón que se deposita cerca del borde de la capa de soporte en paralelo a su anchura.

10 A continuación se distribuye la composición contenida en este cordón sobre toda la superficie de la capa de soporte, para obtener una capa uniforme de espesor sustancialmente constante. Para ello, se usa un extractor de película (también llamado filmógrafo), que se desplaza desde el borde de la hoja hasta el borde opuesto. Se deposita así una capa de composición correspondiente a un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup>, lo que representa un espesor del orden de aproximadamente 50 µm.

15 La capa de soporte de PET así revestida se introduce después en un horno a 120°C y aproximadamente un 5% de humedad relativa durante 5 minutos para permitir la reticulación de la composición, y después se lamina sobre una capa protectora antiadherente, rectangular y de las mismas dimensiones.

La capa de soporte de PET así obtenida se somete a las pruebas que se describen a continuación.

4.3 Los rendimientos se evalúan 7 días después de la preparación del artículo (D+7) según los protocolos descritos a continuación.

**Prueba de desprendimiento de 180° en placa de acero inoxidable**

20 El poder adhesivo se evalúa mediante la prueba de desprendimiento de 180° en una placa de acero inoxidable como se describe en el procedimiento FINAT n.º 1, publicado en el Manual Técnico FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y transformadores de etiquetas autoadhesivas. El principio de esta prueba es el siguiente.

25 Se corta una probeta en forma de cinta rectangular (25 mm x 175 mm) de la capa de soporte de PET recubierta con la composición adhesiva reticulada obtenida anteriormente. Esta probeta se fija en 2/3 de su longitud (después de retirar la parte de la capa protectora antiadherente correspondiente), sobre un sustrato que consiste en una placa de acero inoxidable. El conjunto obtenido se deja durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se coloca en un dispositivo de tracción capaz, desde el extremo libre de la cinta rectangular, de realizar el pelado o desprendimiento de la cinta con un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. El dispositivo mide la fuerza necesaria para despegar la cinta en estas condiciones.

Los resultados se expresan en N/cm y se indican en la tabla 4.

**Ensayo de adhesión instantánea (también llamada prueba de bucle)**

El poder de adhesión inmediato o pegajosidad se evalúa mediante la llamada prueba de adhesión instantánea o de bucle, descrita en el procedimiento FINAT n.º 9, cuyo principio es el siguiente.

35 Se corta una probeta en forma de cinta rectangular (25 mm x 175 mm) de la capa de soporte de PET recubierta con la composición adhesiva reticulada obtenida anteriormente. Después de retirar toda la capa protectora antiadherente, los 2 extremos de esta cinta se unen formando un bucle cuya capa adhesiva queda orientada hacia el exterior. Los 2 extremos unidos se colocan en la mordaza móvil de un dispositivo de tracción capaz de imponer una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto a lo largo de un eje vertical con posibilidad de ida y vuelta. La parte inferior del bucle colocado en posición vertical se pone en contacto primero con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm sobre un área cuadrada de aproximadamente 25 mm de lado. A partir de este contacto, se invierte el sentido del desplazamiento de la mordaza. El poder de adhesión inmediato es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle se desprenda completamente de la placa.

Los resultados se expresan en N/cm<sup>2</sup> y se muestran en la tabla 4.

45 Tabla 4: Ensayos sobre artículos autoadhesivos

	Ref. 1	C1	C4	C8	C9
Desprendimiento a 180°C (D+7) (N/cm)	9,4	10,2	19,6	15,7	8,5
Adhesión instantánea (D+7) (N/cm <sup>2</sup> )	1,1	4,0	3,5	3,4	3,4

5 Se ha observado que los artículos autoadhesivos, a base de una composición de poliuretanos sililados C1, C4, C8 o C9 según la invención, presentan en general muy buenos rendimientos. En particular, tienen una resistencia al desprendimiento comparable o incluso mayor (hasta aproximadamente 2 veces mayor) que la medida en el artículo obtenido a partir de la composición de referencia. Además, los artículos autoadhesivos según la invención tienen una mejor adhesión instantánea (siendo el poder de adhesión inmediato hasta aproximadamente 4 veces mayor que el valor medido sobre el artículo obtenido a partir de la composición de referencia).

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de síntesis de una composición de poliuretanos sililados (A), comprendiendo dicho procedimiento las etapas en secuencia de:

5 (i) poliadición de al menos un poliol (B) con al menos un diisocianato (C), en la que la relación (r1) entre el número de funciones NCO y el número total de funciones OH, y de funciones NH y NH<sub>2</sub> opcionalmente presentes, es estrictamente mayor que 1; preferentemente, la relación (r1) está comprendida entre 1,1 y 4, preferentemente entre 1,5 y 3, preferentemente entre 1,5 y 2,5, ventajosamente entre 1,7 y 2; por ejemplo, (r1) tiene el valor de 1,9;

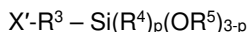
10 (ii) reacción de la composición obtenida en la etapa (i) con al menos un silano (E) elegido entre los aminosilanos (E1) y los mercaptosilanos (E2), en la que la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones amina y/o tiol es estrictamente superior a 1; preferentemente, la relación (r2) está comprendida entre 1,1 y 5, en particular entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,1 y 2, ventajosamente entre 1,1 y 1,5, por ejemplo entre 1,3 y 1,5;

15 (iii) reacción de la composición resultante de la etapa (ii) con al menos un compuesto (G) que comprende al menos dos funciones iguales o diferentes elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol, en la que la relación (r3) entre el número de funciones NCO y el número de funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol es menor o igual que 1.

20 2. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, en el que, durante la etapa (ii), la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones amina y/o tiol está comprendida entre 1,1 y 5, en particular entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,1 y 2, ventajosamente entre 1,1 y 1,5, por ejemplo entre 1,3 y 1,5, cuando el compuesto (G) comprende únicamente dos funciones elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol, y en las que, durante la etapa (ii), la relación (r2) entre el número de funciones NCO y el número de funciones amina y/o tiol está comprendida entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,3 y 2,5, cuando el compuesto (G) comprende al menos tres funciones elegidas entre las funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol.

25 3. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1 o 2, en el que, durante la etapa (iii), la relación (r3) entre el número de funciones NCO y el número de funciones alcohol, amina primaria, amina secundaria y tiol es mayor o igual que 0,6, preferentemente está comprendida entre 0,7 y 1, más preferentemente está comprendida entre 0,8 y 1, ventajosamente entre 0,9 y 1.

30 4. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el silano (E) presenta la siguiente estructura:



en la que:

X<sup>·</sup> representa un grupo NH<sub>2</sub>, NHR<sup>7</sup> y/o SH,

R<sup>7</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

35 R<sup>3</sup> representa un radical alquilenilo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

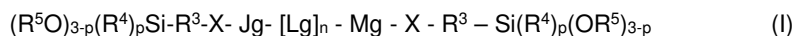
R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono; con dos grupos -OR<sup>5</sup> que pueden participar opcionalmente en un mismo ciclo,

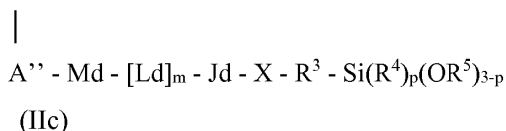
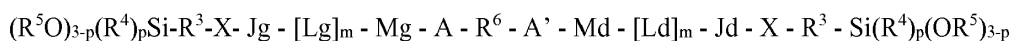
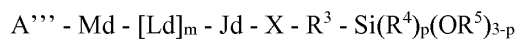
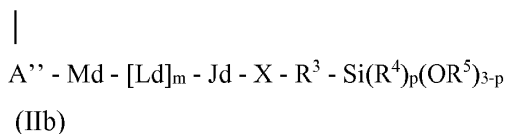
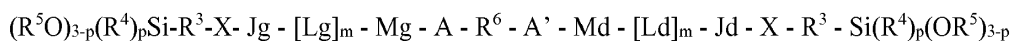
p representa un número entero igual a 0, 1 o 2.

40 5. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto (G) presenta una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol, o entre 250 g/mol y 50.000 g/mol, o entre 400 y 25.000 g/mol, o entre 600 y 20.000 g/mol, o también entre 1.100 y 12.000 g/mol, incluso entre 1.500 y 10.000 g/mol.

6. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto (G) se elige entre los polioles, preferentemente entre dioles y trioles.

45 7. Procedimiento de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición obtenida al finalizar la etapa (iii) es una composición de poliuretanos sililados (A) que comprende un primer tipo de poliuretano sililado (A1) de fórmula (I) y un segundo tipo de poliuretano sililado (A2) de fórmula (IIa), (IIb) o (IIc):

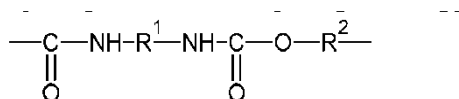




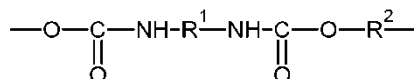
fórmulas en las que:

Jg representa un grupo de tipo:

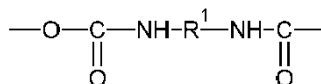
5



Lg representa un grupo de tipo:

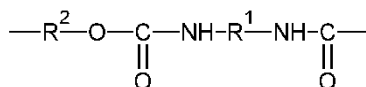


Mg representa un grupo de tipo:

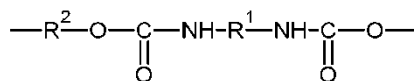


10

Jd representa un grupo de tipo:

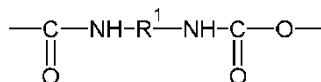


Ld representa un grupo de tipo:



Md representa un grupo de tipo:

15



R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático y lineal, ramificado o cíclico,

R<sup>3</sup> representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

20

R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, que presenta preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 30.000 g/mol,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono; con dos grupos -OR<sup>5</sup> que pueden participar opcionalmente en un mismo ciclo,

X representa un radical divalente elegido entre -NH-, -NR<sup>7</sup>-o -S-,

R<sup>7</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical alqueno

que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

R<sup>6</sup> representa un radical divalente, trivalente o tetravalente elegido entre los radicales polisiloxano y entre los radicales hidrocarburo que comprenden opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o varios heteroátomos, tal que dicho R<sup>6</sup> radical presenta preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol,

A, A', A'' y A''' representan, independientemente entre sí, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un radical divalente -NH o un radical divalente -NR<sup>6</sup>-; preferentemente, A, A', A'' y A''' representan cada uno un átomo de oxígeno en las fórmulas (IIa), (IIb) o (IIc),

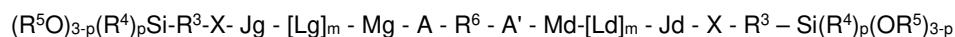
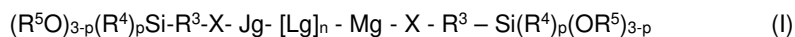
R<sup>8</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,

n es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (A1) presenta una masa molecular media en número Mn(1) comprendida entre 800 y 100.000 daltons,

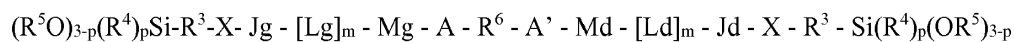
m es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (A2) presenta una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0, preferentemente comprendida entre 1.600 y 200.000 daltons,

p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

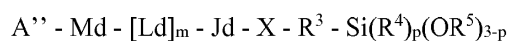
8. Composición de poliuretanos sililados (A) que comprende un primer tipo de poliuretano sililado (A1) de fórmula (I) y un segundo tipo de poliuretano sililado (A2) de fórmula (IIa), (IIb) o (IIc):



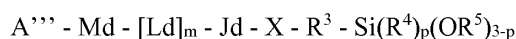
(IIa)



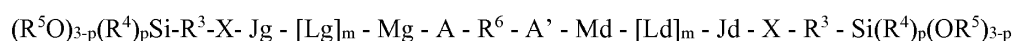
|



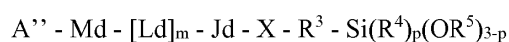
(IIb)



|



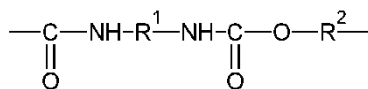
|



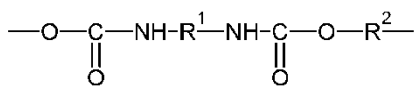
(IIc)

fórmulas en las que:

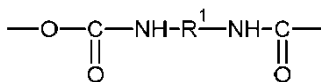
Jg representa un grupo de tipo:



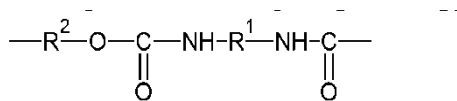
Lg representa un grupo de tipo:



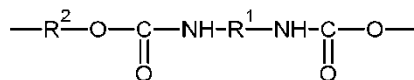
Mg representa un grupo de tipo:



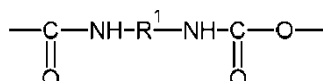
Jd representa un grupo de tipo:



Ld representa un grupo de tipo:



5 Md representa un grupo de tipo:



R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático y lineal, ramificado o cíclico,

R<sup>3</sup> representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

10 R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo divalente que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, que presenta preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 30.000 g/mol,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono; con dos grupos -OR<sup>5</sup> que pueden participar opcionalmente en un mismo ciclo,

X representa un radical divalente elegido entre -NH-, -NR<sup>7</sup>-o -S-,

15 R<sup>7</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un radical alquenoilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un radical arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

20 R<sup>6</sup> representa un radical divalente, trivalente o tetravalente elegido entre los radicales polisiloxano y entre los radicales hidrocarburo que comprenden opcionalmente una o varias funciones carbonilo (C=O) y opcionalmente uno o varios heteroátomos, de manera que dicho radical R<sup>6</sup> presenta preferentemente una masa molecular media en número comprendida entre 100 g/mol y 80.000 g/mol,

A, A', A'' y A''' representan, independientemente entre sí, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un radical divalente -NH o un radical divalente -NR<sup>8</sup>-; preferentemente, A, A', A'' y A''' representan cada uno un átomo de oxígeno en las fórmulas (IIa), (IIb) o (IIc),

25 R<sup>8</sup> representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono,

n es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (A1) presenta una masa molecular media en número Mn(1) comprendida entre 800 y 100.000 daltons,

30 m es un número entero mayor o igual que 1 tal que el poliuretano (A2) presenta una masa molecular media en número Mn(2) tal que la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 2,0, preferentemente comprendida entre 1.600 y 200.000 daltons,

p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

9. Composición de poliuretanos sililados según la reivindicación 8, en la que Mn(2) está comprendida entre 1.600 y 200.000 g/mol, preferentemente entre 3.000 y 160.000 g/mol, más preferentemente entre 5.000 y 100.000 g/mol.

35 10. Composición de poliuretanos sililados según la reivindicación 8 o 9, en la que el poliuretano sililado (A2) tiene la fórmula (IIb) o (IIc) y la relación Mn(2)/Mn(1) es mayor o igual que 3.

11. Composición de poliuretanos sililados según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que presenta una viscosidad a 23°C comprendida entre 20.000 y 2.000.000 mPa.s, de manera que la viscosidad se mide mediante un viscosímetro Brookfield RTV, con una velocidad de rotación de 20 revoluciones/minuto y una aguja 7.

40 12. Composición que comprende al menos una composición de poliuretanos sililados según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 y al menos un componente adicional elegido entre catalizadores, cargas, resinas taquificantes, promotores de adhesión, plastificantes o diluyentes, agentes reológicos, agentes desecantes, estabilizadores UV y/o térmicos y disolventes.

13. Composición según la reivindicación 12, que comprende al menos dicha composición de poliuretanos sililados, al menos una resina taquificante y al menos un catalizador de reticulación.

14. Composición según la reivindicación 13, que comprende:

5 - del 17% al 85% en peso, preferentemente del 27% al 75% en peso, más preferentemente del 37% al 65% en peso, de una composición de poliuretanos sililados preparados según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11,

- del 12% al 80% en peso, preferentemente del 22% al 70% en peso, preferentemente del 32% al 60% en peso de resina o resinas taquificantes, y

- del 0,01% al 5% en peso de catalizador o catalizadores de reticulación,

10 con respecto al peso total de la composición.

15. Artículo autoadhesivo que comprende una capa de soporte revestida con una capa de composición tal como se define según la reivindicación 13 o 14, obteniéndose dicha capa por reticulación de dicha composición.