

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 327**

51 Int. Cl.:

C08L 71/02 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2016 E 16204955 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 3336146**

54 Título: **Composición curable con propiedades mecánicas mejoradas y alta transparencia**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DAMKE, JAN-ERIK;
DESPOTOPOULOU, CHRISTINA;
BÄTZGEN, RALF y
KLEIN, JOHANN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 962 327 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición curable con propiedades mecánicas mejoradas y alta transparencia

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones curables, tal como se usan, por ejemplo, en adhesivos, sellantes y composiciones de recubrimiento. En particular, la invención se refiere a composiciones curables por humedad basadas en polímeros con terminación de silano, su uso como adhesivo, sellante y/o material de recubrimiento y materiales de adhesivo, sellante y/o de recubrimiento que comprenden la composición curable por humedad.

10 Los adhesivos y sellantes monocomponentes de curado por humedad han desempeñado durante años un papel importante en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano con grupos isocianato libres y los adhesivos y sellantes de silicona tradicionales basados en dimetilpolisiloxanos, en los últimos tiempos, también ha aumentado el uso de los denominados adhesivos y sellantes con terminación de silano. En comparación con los adhesivos y sellantes de poliuretano, los adhesivos y sellantes con terminación de silano tienen la ventaja de que están libres de grupos isocianato, en particular, de diisocianatos monoméricos. Además, estos adhesivos se distinguen por un amplio intervalo de adhesión a una amplia diversidad de sustratos sin ningún tratamiento previo de la superficie usando imprimaciones.

20 Por lo tanto, en principio, se conocen sistemas poliméricos que tienen grupos sililo reactivos. En presencia de humedad atmosférica, los polímeros que tienen grupos sililo con sustituyentes hidrolizables ya se pueden condensar entre sí a temperatura ambiente, separando los residuos hidrolizados. Dependiendo de la concentración de grupos sililo que tienen sustituyentes hidrolizables y de la estructura de estos grupos sililo, durante este proceso, se forman, principalmente, polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente ancha (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (termoestables). Los polímeros, generalmente, comprenden una cadena principal orgánica que lleva, por ejemplo, grupos alcoxisililo o aciloxisililo en los extremos. La cadena principal orgánica puede ser, por ejemplo, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, etc.

25 Los polímeros con grupos sililo en los extremos o en una cadena lateral se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 396 513 A1. Se introducen los grupos sililo que tienen sustituyentes hidrolizables, de acuerdo con el presente documento, mediante la adición de un hidrosilano a los enlaces dobles terminales del polímero de la cadena principal, mediante la reacción de isocianatosilanos con grupos hidroxilo del polímero, mediante la reacción de silanos que comprenden átomos de hidrógeno activos con polímeros con funcionalidad de isocianato o mediante la reacción de mercaptosilanos con enlaces dobles terminales del polímero. Los polímeros son un componente de composiciones que se usan como adhesivos o sellantes.

30 El documento EP 1 535 940 A1 también describe un método para la producción de materiales reticulables, en donde, en una primera etapa, se producen polímeros con terminación de organiloxisililo mediante la reacción de polímeros con terminación de dihidroxi con silanos con funcionalidad de isocianato y estos se mezclan, en una segunda etapa, con un catalizador de condensación de silano y, opcionalmente, sustancias adicionales.

40 En el documento EP 1 930 376 A1, también se proporciona una composición curable basada en grupos sililo que se pueden reticular mediante la formación de enlaces de siloxano, en donde figura un compuesto de amina que constituye un catalizador de condensación de silanol como componente adicional.

45 En el documento WO 2005/047394 A1, se describe una composición polimérica reticulable basada en polímeros con terminación de silano que tienen unidades de oxialquileo mixtas en la cadena principal del polímero.

50 El documento WO 2010/063740 A1 divulga un adhesivo o sellante que comprende poliuretanos sililados, poliureas sililadas, poliésteres sililados, polisulfuros sililados y acrilatos con terminación de sililo, así como un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico.

55 Sigue existiendo la necesidad de composiciones basadas en los polímeros con terminación de silano para su uso en adhesivos, sellantes y recubrimientos que presentan un rendimiento mejorado, en particular, propiedades mecánicas después del curado. Además, las composiciones también deben cumplir todos los demás requisitos convencionales de una composición de adhesivo, sellante y/o recubrimiento modernos.

60 Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición curable que tenga propiedades mecánicas mejoradas, en particular, una superficie reducida con el paso del tiempo, una alta resistencia a la tracción, manteniendo al mismo tiempo un alargamiento aceptable, y propiedades ópticas mejoradas, en particular, una alta transparencia.

Sorprendentemente, se ha hallado que este objeto se logra mediante el uso de una combinación específica de determinado/s compuesto/s de silicona en una composición basada en polímeros con terminación de silano. Por lo tanto, la invención proporciona una composición curable, que al menos comprende

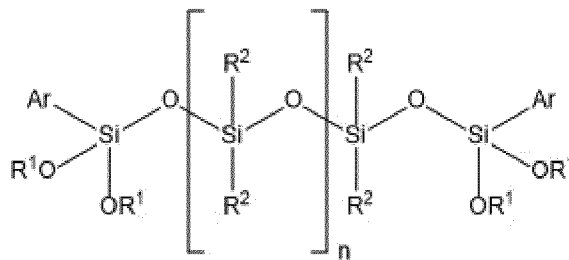
65 a) al menos un polímero que tiene al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I)



en donde

A es un grupo de enlace divalente o trivalente que contiene al menos un heteroátomo,
 R se selecciona de residuos de hidrocarburos divalentes que tienen de 1 a 12 átomos de carbono,
 X, Y, Z se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y grupos alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, aciloxi C₁ a C₈ y -CH₂-N-R', en donde N es oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente oxígeno, y R' se selecciona de grupos alquilo C₁ a C₈, preferentemente un grupo metilo,
 en donde X, Y, Z son sustituyentes directamente enlazados al átomo de Si o dos de los sustituyentes X, Y, Z forman un anillo junto con el átomo de Si al que están enlazados y al menos uno de los sustituyentes X, Y, Z se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupos alcoxi C₁ a C₈ y aciloxi C₁ a C₈ y n es 0 o 1; y

b) al menos un compuesto de la Fórmula general (II)



en donde R¹ es igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente se selecciona de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo metilo o etilo, R² es igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente se selecciona de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo a metilo o etilo,
 Ar se selecciona de grupos arilo, preferentemente un grupo fenilo, y
 n es un número entero seleccionado de 3 a 9, preferentemente de 3 a 6, más preferentemente de 3 o 4, en donde la composición comprende el al menos un compuesto de la Fórmula general (II) en una cantidad del 1 al 60 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

Por "composición" se entiende, en el contexto de la presente invención, una mezcla de al menos dos ingredientes.

Se ha de entender que el término "curable" significa que, con la influencia de condiciones externas, en particular, con la influencia de la humedad presente en el entorno y/o suministrada para tal fin, la composición puede pasar de un estado relativamente flexible, poseyendo, opcionalmente, ductilidad plástica, a un estado más duro. En general, la reticulación puede tener lugar por medio de influencias químicas y/o físicas, es decir, además de la humedad ya mencionada, por ejemplo, mediante el suministro de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, pero también mediante la simple puesta en contacto de la composición con aire o con un componente reactivo.

En realizaciones preferidas, el polímero a) tiene al menos dos grupos terminales de la Fórmula general (I).

El polímero que tiene el al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I) es preferentemente un poliéter, un éster de ácido poli(met)acrílico o un poliuretano.

Un "poliéter" se entiende que es un polímero en el que las unidades de repetición orgánicas contienen funcionalidades de éter C-O-C en la cadena principal. Los polímeros que tienen grupos éter laterales, tales como éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de vinil éter, así como poliacetales, tales como polioximetileno (POM), no se incluyen en los poliéteres.

Un "éster de ácido poli(met)acrílico" se entiende que es un polímero basado en ésteres de ácido (met)acrílico, que tiene, por lo tanto, como unidad de repetición el motivo estructural -CH₂-CR^a(COOR^b)-, donde R^a indica un átomo de hidrógeno (éster de ácido acrílico) o un grupo metilo (éster de ácido metacrílico) y R^b indica residuos de alquilo lineales, residuos de alquilo ramificados, residuos de alquilo cíclicos y/o residuos de alquilo que comprenden sustituyentes funcionales, por ejemplo, residuos de metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxietilo.

Un "poliuretano" se entiende que es un polímero que presenta al menos dos grupos uretano -NH-CO-O- en la cadena

principal.

Particular y preferentemente, el polímero que tiene al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I) es un poliéter. Los poliéteres tienen una estructura flexible y elástica, con la que se pueden producir composiciones que tienen excelentes propiedades elásticas. Los poliéteres no son únicamente flexibles en su cadena principal, sino que son fuertes al mismo tiempo. Por tanto, por ejemplo, los poliéteres no son atacados ni descompuestos por el agua y las bacterias, en comparación con, por ejemplo, los poliésteres, por ejemplo.

El peso molecular promedio en número M_n del poliéter en el que se basa el polímero es preferentemente de 2.000 a 100.000 g/mol (daltons), particular y preferentemente de al menos 6.000 g/mol y, en particular, de al menos 8.000 g/mol. En el caso de los poliéteres de la presente invención, resultan ventajosos los pesos moleculares promedio en número de al menos 2.000 g/mol, porque las composiciones de acuerdo con la invención basadas en poliéteres con tal peso molecular mínimo tienen importantes propiedades de formación de película. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número M_n del poliéter es de 4.000 a 100.000, preferentemente de 8.000 a 50.000, particular y preferentemente de 10.000 a 30.000 y, en particular, de 10.000 a 25.000 g/mol. Estos pesos moleculares resultan particularmente ventajosos, dado que las composiciones correspondientes tienen una relación equilibrada de viscosidad (facilidad de procesamiento), resistencia y elasticidad.

Se pueden lograr propiedades viscoelásticas particularmente ventajosas si se usan poliéteres que tengan una distribución de peso molecular estrecha y, por tanto, una polidispersidad baja. Estos se pueden producir, por ejemplo, mediante la denominada catálisis de cianuro de doble metal (catálisis de DMC, por sus siglas en inglés). Los poliéteres producidos de esta manera se distinguen por una distribución de peso molecular particularmente estrecha, por un peso molecular promedio alto y por una cantidad muy baja de enlaces dobles en los extremos de las cadenas de polímero.

En una realización especial de la presente invención, la polidispersidad máxima M_w/M_n del poliéter en el que se basa el polímero es, por lo tanto, de 3, particular y preferentemente de 1,7 y lo más particular y preferentemente de 1,5.

El peso molecular promedio en número M_n , así como el peso molecular promedio en peso M_w , se determina de acuerdo con la presente invención mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés, también conocida como SEC) a 23 °C usando un patrón de estireno. Este método es conocido por un experto en la materia. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares promedio M_w y M_n . Esta se calcula como $PD = M_w/M_n$.

La relación M_w/M_n (polidispersidad) indica la amplitud de la distribución de peso molecular y, por tanto, de los diferentes grados de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. En muchos polímeros y policondensados, se aplica un valor de polidispersidad de aproximadamente 2. La monodispersidad absoluta existiría en un valor de 1. Una baja polidispersidad de, por ejemplo, menos de 1,5 indica una distribución de peso molecular comparativamente estrecha y, por tanto, la expresión específica de propiedades asociadas al peso molecular, tales como, por ejemplo, la viscosidad. En particular, por lo tanto, en el contexto de la presente invención, el poliéter en el que se basa el polímero A tiene una polidispersidad (M_w/M_n) de menos de 1,3.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el polímero que tiene al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I) puede ser un poliuretano que se puede obtener mediante la reacción de al menos i) un polioli o una mezcla de dos o más polioles y ii) un poliisocianato o una mezcla de dos o más poliisocianatos.

Un "poliol" se entiende que es un compuesto que contiene al menos dos grupos OH, independientemente de si el compuesto contiene otros grupos funcionales. Sin embargo, un poliol usado de acuerdo con la presente invención preferentemente contiene únicamente grupos OH como grupos funcionales o, si están presentes otros grupos funcionales, ninguno de estos otros grupos funcionales es reactivo al menos con respecto a los isocianatos en las condiciones que prevalecen durante la reacción del/de los polioli/es y poliisocianato/s.

Los polioles adecuados para la preparación del poliuretano de acuerdo con la invención son preferentemente poliéter poliol. Las descripciones anteriores sobre el peso molecular y la polidispersidad del poliéter se aplican al poliéter poliol. El poliéter poliol es preferentemente un óxido de polialquileno, particular y preferentemente óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno. En realizaciones preferidas, se usan un poliéter o una mezcla de dos poliéteres.

Los polioles que se van a usar de conformidad con la invención tienen un índice de OH de, preferentemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 15 y, más preferentemente, de aproximadamente 10. El contenido porcentual de grupos OH primarios debe ser por debajo de aproximadamente el 20 %, basándose en todos los grupos OH, y es preferentemente por debajo del 15 %. En una realización particularmente ventajosa, el índice de acidez de los poliéteres usados es por debajo de aproximadamente 0,1, preferentemente, por debajo de 0,05 y, más preferentemente, por debajo de 0,02.

Además de los poliéteres, la mezcla de polioles puede contener otros polioles. Por ejemplo, esta puede contener poliéster polioles con un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 30.000.

Un "poliisocianato" se entiende que es un compuesto que presenta al menos dos grupos isocianato -NCO. Este compuesto

no tiene por qué ser un polímero, sino que con frecuencia es un compuesto de bajo peso molecular.

Los poliisocianatos adecuados para la preparación del poliuretano de acuerdo con la invención incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI, por sus siglas en inglés), ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato y ciclohexano-1,4-diisocianato, bis(2-isocianatoetil)fumarato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de 2,4-hexahidrotolulileno y 2,6-hexahidrotolulileno, diisocianato de hexahidro-1,3-fenileno o hexahidro-1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, naftaleno-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de 1,3-fenileno y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolulileno o 2,6-tolulileno (TDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés) y mezclas isoméricas de los mismos. También resultan adecuados los derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de MDI, por ejemplo, el MDI completamente hidrogenado (H₁₂-MDI), los diisocianatos de difenilmetano sustituidos con alquilo, por ejemplo, el diisocianato de monoalquildifenilmetano, dialquildifenilmetano, trialquildifenilmetano o tetraalquildifenilmetano y los derivados de cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de los mismos, el 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, el éster de bis-isocianatoetilo de ácido ftálico, el 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato o 1-clorometilfenil-2,6-diisocianato, el 2,4-diisocianato o 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, el éter-4,4'-difenil diisocianato de 3,3'-bis-clorometilo, los diisocianatos que contienen azufre, tales como los que se pueden obtener mediante la reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, los diisocianatos de ácidos grasos dímeros o las mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados. El poliisocianato es preferentemente IPDI, TDI o MDI.

Otros poliisocianatos adecuados para su uso de conformidad la invención son los isocianatos con una funcionalidad de tres o más, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante la oligomerización de diisocianatos, más particularmente mediante la oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Los ejemplos de tales triisocianatos y superiores son los triisocianuratos de HDI o IPDI, o mezclas de los mismos o triisocianuratos mixtos de los mismos y el poliisocianato de polifenilmetileno, que se puede obtener mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

De acuerdo con la invención, preferentemente existe un exceso estequiométrico de grupos NCO de los poliisocianatos con respecto a los grupos hidroxilo de los polioles; "los polioles" y "los poliisocianatos", en cada caso, también abarcan la presencia de únicamente un poliol y/o únicamente un poliisocianato. Este exceso estequiométrico debe existir en las condiciones del proceso; es decir, no es suficiente cuando el exceso está nominalmente presente, pero una parte de los grupos NCO de los poliisocianatos se hace reaccionar con reactivos distintos de los grupos OH de los polioles, por ejemplo, con alcoholes monofuncionales, de modo que existe, de hecho, una escasez de grupos NCO de los poliisocianatos con respecto a los grupos OH de los polioles. La relación del número de grupos OH de los polioles respecto al número de grupos NCO de los poliisocianatos es particular y preferentemente de 1:3 a 1:1,1, en particular, de 1:2,5 a 1:1,5.

El al menos un polímero de la composición curable de acuerdo con la invención tiene al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I)



en donde A es un grupo de enlace divalente o trivalente que contiene al menos un heteroátomo, R se selecciona de residuos de hidrocarburos divalentes que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, X, Y, Z se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y grupos alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, aciloxi C₁ a C₈ y -CH₂-N-R', en donde N es oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente oxígeno, y R' se selecciona de grupos alquilo C₁ a C₈, preferentemente un grupo metilo, en donde X, Y, Z son sustituyentes directamente enlazados al átomo de Si o los dos de los sustituyentes X, Y, Z forman un anillo junto con el átomo de Si al que están enlazados, y al menos uno de los sustituyentes X, Y, Z se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupos alcoxi C₁ a C₈ y aciloxi C₁ a C₈ y n es 0 o 1.

En este contexto, el grupo de enlace divalente o trivalente A que comprende al menos un heteroátomo se entiende que es un grupo químico divalente o trivalente que conecta la cadena principal del polímero con terminación de silano con el residuo R de la Fórmula (I). Por ejemplo, el grupo conector divalente o trivalente A se puede formar, por ejemplo, durante la producción del polímero con terminación de alcoxisilano y/o aciloxisilano, por ejemplo, como grupo amida o uretano mediante la reacción de un poliéter que se funcionaliza con grupos hidroxilo con un isocianatosilano. El grupo conector puede ser capaz o incapaz de diferenciarse de las características estructurales que se producen en la cadena principal del polímero subyacente. Este último es el caso, por ejemplo, si es idéntico a los puntos de conexión de las unidades de repetición de la cadena principal del polímero.

El índice "n" corresponde a 0 (cero) o 1, es decir, el grupo conector divalente o trivalente A conecta la cadena principal del polímero con el residuo R (n = 1) o la cadena principal del polímero está enlazada o conectada directamente con el residuo R (n = 0).

El grupo conector divalente o trivalente A en la Fórmula general (I) es preferentemente un átomo de oxígeno o un grupo



5 donde R'' se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y residuos de alquilo o arilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, o es un grupo amida, carbamato, uretano, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato o sulfonato sustituido o no sustituido. Como grupo conector A se prefieren particularmente los grupos uretano y urea, que se pueden obtener mediante la reacción de determinados grupos funcionales de un prepolímero con un organosilano que lleva un grupo funcional adicional. Se pueden formar grupos uretano, por ejemplo, ya sea cuando la
10 cadena principal del polímero comprenda grupos hidroxilo terminales y se usen isocianatosilanos como componente adicional o, por el contrario, cuando un polímero que tenga grupos isocianato terminales se haga reaccionar con un alcoxisilano que comprenda grupos hidroxilo terminales. De manera similar, se pueden obtener grupos urea si se usa un grupo amino primario o secundario terminal, ya sea en el silano o en el polímero, que se haga reaccionar con un grupo isocianato terminal que esté presente en el respectivo reactivo. Esto significa que o se hace reaccionar un aminosilano con un polímero que tiene grupos isocianato terminales o se hace reaccionar un polímero que está sustituido
15 terminalmente con un grupo amino con un isocianatosilano.

Los grupos uretano y urea aumentan ventajosamente la resistencia de las cadenas poliméricas y del polímero reticulado en su conjunto.

20 El residuo R es un residuo de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. El residuo de hidrocarburo puede ser un residuo de alquileo lineal, ramificado o cíclico. El residuo de hidrocarburo puede estar saturado o insaturado. R es preferentemente un residuo de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. La velocidad de curado de la composición se puede ver influenciada por la longitud de los residuos de hidrocarburos que forman una de las conexiones de enlace o la conexión de enlace entre la cadena principal del polímero y el residuo de sililo. Particular y
25 preferentemente, R es un grupo metileno, etileno o n-propileno, en particular, un residuo de metileno o n-propileno.

Los compuestos con terminación de alcoxisilano que tienen un grupo metileno como conexión de enlace a la cadena principal del polímero, los denominados "alfa-silanos", tienen una reactividad particularmente alta del grupo sililo terminal, lo que conduce a tiempos de sedimentación reducidos y, por tanto, a un curado muy rápido de las formulaciones basadas
30 en estos polímeros.

En general, un alargamiento de la cadena de hidrocarburos de enlace conduce a una reactividad reducida de los polímeros. En particular, los "gamma-silanos", que contienen como conexión de enlace el residuo de propileno no ramificado, tienen una relación equilibrada entre la reactividad necesaria (tiempos de curado aceptables) y el curado retardado (tiempo de ensamblado abierto, posibilidad de correcciones después del enlace). Mediante la combinación cuidadosa de bloques de construcción con terminaciones de alfa-alcoxisilano y gamma-alcoxisilano, por lo tanto, la
35 velocidad de curado de los sistemas se puede ver influida, según se desee.

Dentro del contexto de la presente invención, R es lo más particular y preferentemente un grupo n-propileno.

40 Los sustituyentes X, Y y Z en la Fórmula general (I) se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y grupos alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, aciloxi C₁ a C₈ y -CH₂-N-R', en donde N es oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente oxígeno, y R' se selecciona de grupos alquilo C₁ a C₈, preferentemente un grupo metilo, en donde al menos uno de los sustituyentes X, Y, Z debe ser, en este caso, un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo
45 alcoxi C₁ a C₈ o aciloxi C₁ a C₈, en donde los sustituyentes X, Y y Z están directamente enlazados al átomo de Si o los dos de los sustituyentes X, Y, Z forman un anillo junto con el átomo de Si al que están enlazados. En realizaciones preferidas, X, Y y Z son los sustituyentes directamente enlazados al átomo de Si. Como grupos hidrolizables, se seleccionan preferentemente los grupos alcoxi, en particular, los grupos metoxi, etoxi, i-propiloxi e i-butiloxi. Esto resulta ventajoso, dado que durante el curado de composiciones que contienen grupos alcoxi no se liberan sustancias que irriten
50 las membranas mucosas. Los alcoholes formados mediante la hidrólisis de los residuos son inofensivos en las cantidades liberadas y se evaporan. Por lo tanto, estas composiciones son adecuadas, en particular, para el sector de DIY. Sin embargo, también se pueden usar grupos aciloxi, tal como un grupo acetoxi -O-CO-CH₃, como grupos hidrolizables.

En realizaciones preferidas, el/los polímero/s con terminación de alcoxi y/o aciloxisilano tiene/tienen al menos dos grupos terminales de la Fórmula general (I). Cada cadena polimérica comprende, por tanto, al menos dos puntos de conexión en los que se puede completar la condensación de los polímeros, separando los residuos hidrolizados en presencia de humedad atmosférica. De esta manera, se logra una reticulación regular y rápida, de modo que se pueden obtener enlaces con buenas resistencias. Además, por medio de la cantidad y la estructura de los grupos hidrolizables, por ejemplo, mediante el uso de grupos dialcoxisililo o trialcoxisililo, grupos metoxi o residuos más largos, se puede controlar la configuración de la red que se puede lograr como sistema de cadena larga (termoplásticos), red tridimensional de malla relativamente ancha (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (termoestables), de modo que, entre otras cosas, la elasticidad, la flexibilidad y la resistencia al calor de las composiciones reticuladas terminadas se pueden ver influidas de esta manera.
60

En realizaciones preferidas, en la Fórmula general (I), X es preferentemente un grupo alquilo e Y y Z son, cada uno independientemente entre sí, un grupo alcoxi o X, Y y Z son, cada uno independientemente entre sí, un grupo alcoxi. En general, los polímeros que comprenden grupos dialcoxisililo o trialcoxisililo tienen puntos de conexión altamente reactivos que permiten un curado rápido, grados altos de reticulación y, por tanto, buenas resistencias finales. La ventaja particular de los grupos dialcoxisililo reside en el hecho de que, después del curado, las composiciones correspondientes sean más elásticas, más blandas y más flexibles que los sistemas que comprenden grupos trialcoxisililo. Por lo tanto, resultan especialmente adecuadas para su uso como sellantes. Además, durante el curado, estas desprenden aún menos alcohol y, por lo tanto, son de especial interés cuando se va a reducir la cantidad de alcohol liberado.

Con los grupos trialcoxisililo, por otro lado, se puede lograr un grado más alto de reticulación, lo que resulta particularmente ventajoso si se desea un material más duro y resistente después del curado. Además, los grupos trialcoxisililo son más reactivos y, por lo tanto, se reticulan más rápidamente, reduciendo, por tanto, la cantidad de catalizador necesaria, y tienen ventajas en el "flujo en frío": la estabilidad dimensional del adhesivo correspondiente con la influencia de la fuerza y posiblemente de la temperatura.

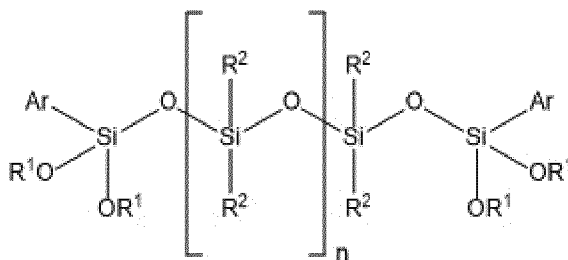
Particular y preferentemente, los sustituyentes X, Y y Z en la Fórmula general (I) se seleccionan, cada uno independientemente entre sí, de un grupo hidroxilo, metilo, etilo, metoxi o etoxi o un grupo alcoximetilo, preferentemente un grupo metoximetilo, siendo al menos uno de los sustituyentes un grupo hidroxilo, o un grupo metoxi o etoxi, preferentemente un grupo metoxi. Los grupos metoxi y etoxi, como grupos hidrolizables comparativamente pequeños con un volumen estérico bajo, son muy reactivos y, por tanto, permiten un curado rápido, incluso con un bajo uso de catalizador. Por lo tanto, estos son de interés particular en los sistemas en los que resulta deseable un curado rápido, tales como, por ejemplo, en adhesivos con los que se requiere una alta adhesión inicial.

También se abren interesantes posibilidades de configuración mediante combinaciones de ambos grupos. Si, por ejemplo, el metoxi se selecciona para X y el etoxi para Y dentro del mismo grupo alcoxililo, la reactividad deseada de los grupos sililo terminales se puede ajustar de manera particularmente fina si los grupos sililo que llevan exclusivamente grupos metoxi se consideran demasiado reactivos y los grupos sililo que llevan grupos etoxi no son suficientemente reactivos para el uso previsto.

Además de los grupos metoxi y etoxi, por supuesto, también resulta posible usar residuos más grandes como grupos hidrolizables, que por naturaleza presentan menor reactividad. Esto resulta de interés particular si también se debe lograr un curado retardado por medio de la configuración de los grupos alcoxi.

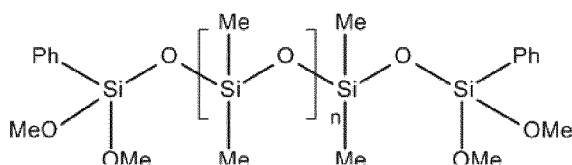
La proporción total de polímeros con al menos un grupo que contiene silicona, preferentemente al menos un grupo terminal, de la Fórmula general (I) en la composición de acuerdo con la invención es preferentemente del 10 al 80 % en peso, más preferentemente del 10 al 60 % en peso, lo más preferentemente del 20 al 60 % en peso, basándose, en cada caso, en el peso total de la composición curable.

La composición curable de acuerdo con la invención comprende, como componente adicional, al menos un compuesto de la Fórmula general (II)



en donde R¹ es igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente se selecciona de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo metilo o etilo, R² es igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente se selecciona de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo a metilo o etilo, Ar se selecciona de grupos arilo, preferentemente un grupo fenilo, y n es un número entero seleccionado de 3 a 9, preferentemente de 3 a 6, más preferentemente de 3 o 4. En realizaciones preferidas, el grupo arilo es un grupo fenilo y/o R¹ se selecciona de un grupo metilo o etilo, más preferentemente un grupo metilo, y/o R² se selecciona de un grupo metilo o etilo, más preferentemente un grupo metilo.

El más preferido es el PDMS con protección terminal de fenildimetoxisilano como sigue:



en donde n se selecciona de 3 a 9, preferentemente de 3 a 6, más preferentemente de 3 o 4.

- 5 Se ha demostrado que, cuando se usa el al menos un compuesto de la Fórmula general (II) anterior en combinación con el polímero que tiene al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I), las composiciones curables de acuerdo con la invención tienen propiedades mecánicas mejoradas, en particular, una superficie reducida con el paso del tiempo, una alta resistencia a la tracción, manteniendo al mismo tiempo un alargamiento aceptable, y propiedades ópticas mejoradas, en particular, una alta transparencia.
- 10 La proporción de compuesto de la Fórmula general (II) en la composición curable de acuerdo con la invención es del 1 al 60 % en peso, más preferentemente del 2 al 50 % en peso, basándose en el peso total de la composición.
- 15 La composición de acuerdo con la invención puede comprender ingredientes adicionales, además de los componentes mencionados hasta ahora, que pueden contribuir a la expresión de las propiedades deseadas. Por tanto, puede resultar necesario añadir uno o más plastificantes para ajustar las propiedades elásticas y mejorar la procesabilidad de la composición. Un plastificante se entiende que es una sustancia que reduce la viscosidad de la composición y, por tanto, facilita el procesamiento y, además, mejora la flexibilidad y extensibilidad de las composiciones.
- 20 El plastificante se selecciona preferentemente de un éster de ácido graso, un éster de ácido dicarboxílico (excepto dialquil éster de ácido ciclohexanodicarboxílico), un éster de ácidos grasos epoxidados o de ácidos grasos que llevan grupos OH, una grasa, un éster de ácido glicólico, un éster de ácido benzoico, un éster de ácido fosfórico, un éster de ácido sulfónico, un éster de ácido trimelítico, un plastificante epoxidado, un plastificante de poliéter, un poliestireno, un plastificante de hidrocarburo, y una parafina clorada y mezclas de dos o más de los mismos. Mediante selección cuidadosa de uno de
- 25 estos plastificantes, o de una combinación específica, se pueden lograr propiedades ventajosas adicionales de la composición de acuerdo con la invención, por ejemplo, propiedades gelificantes de los polímeros, elasticidad a baja temperatura o resistencia a baja temperatura, o propiedades antiestáticas.
- 30 Entre los plastificantes de poliéter, preferentemente se usan los polietilen glicoles con protección terminal, por ejemplo, los di-C₁₋₄-alquil éteres de polietilen o polipropilen glicol, en particular, los dimetil o dietil éteres de dietilen glicol o dipropilen glicol y mezclas de dos o más de los mismos. También resultan adecuados como plastificantes, por ejemplo, los ésteres de ácido abiético, los ésteres de ácido butírico, los ésteres de ácido acético, los ésteres de ácido propiónico, los ésteres de ácido tiobutírico, los ésteres de ácido cítrico y los ésteres basados en nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como
- 35 mezclas de dos o más de los mismos. También resultan adecuados, por ejemplo, los ésteres asimétricos de monoocil éster de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). Además, los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o las mezclas de dos o más éteres diferentes de tales alcoholes resultan adecuados como plastificantes, por ejemplo, el dioctil éter (disponible como Cetiol OE, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf). También resultan adecuados como plastificantes en el ámbito de la presente invención los diuretanos, que se pueden producir, por ejemplo, mediante la reacción de dioles que tienen grupos terminales OH con
- 40 isocianatos monofuncionales, mediante la selección de la estequiometría, de modo que sustancialmente todos los grupos OH libres se hacen reaccionar completamente. A continuación, se puede retirar cualquier exceso de isocianato de la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante destilación. Otro método para la producción de diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, en donde, en la medida de lo posible, todos los grupos NCO se hacen reaccionar completamente.
- 45 En principio, los ésteres de ácido ftálico también se pueden usar como plastificantes, pero, debido a su potencial toxicológico, no se prefieren.
- 50 La cantidad total de plastificante/s en las composiciones curables de acuerdo con la invención es preferentemente del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso y particular y preferentemente del 10 al 20 % en peso, basándose, en cada caso, en el peso total de la composición curable.
- 55 Una viscosidad demasiado alta de la composición de acuerdo con la invención para determinadas aplicaciones también se puede reducir de una manera sencilla y útil mediante el uso de un diluyente reactivo, sin que aparezcan signos de separación (por ejemplo, migración de plastificante) en el material curado. El diluyente reactivo tiene preferentemente al menos un grupo funcional que se hace reaccionar, por ejemplo, con humedad u oxígeno atmosférico después de la aplicación. Los ejemplos de estos grupos son los grupos sililo, grupos isocianato, grupos vinílicamente insaturados y sistemas poliinsaturados. Como diluyente reactivo, resulta posible usar cualquier compuesto que sea miscible con la
- 60 composición de acuerdo con la invención con una reducción de la viscosidad y que tenga al menos un grupo reactivo con el aglutinante, individualmente o como combinación de varios compuestos. La viscosidad del diluyente reactivo es

preferentemente inferior a 20.000 mPas, particular y preferentemente de aproximadamente 0,1 - 6.000 mPas, lo más particular y preferentemente de 1 - 1.000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, husillo 7, 10 rpm).

5 Como diluyentes reactivos, resulta posible usar, por ejemplo, las siguientes sustancias: polialquilen glicoles reaccionados con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, tal como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoctiltrimetoxisilano (IO Trimethoxy), isoctiltriethoxisilano (IO Triethoxy, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamato (XL65, Wacker),
10 hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos. Además, los siguientes polímeros de Kaneka Corp. también se pueden usar como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350. También resultan adecuados como diluyentes reactivos los polímeros que se pueden producir a partir de una cadena principal orgánica mediante injerto con un vinilsilano o mediante reacción de polioliol, poliisocianato y alcoxisilano.

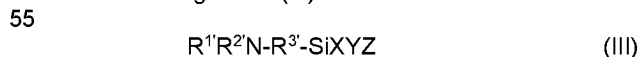
15 Como polioles para la producción de un diluyente reactivo resultan adecuados, por ejemplo, los alcoholes alifáticos que incluyen, por ejemplo, etilen glicol, propilen glicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener, además, otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, ésteres, carbonatos y amidas. A fin de producir un diluyente reactivo mediante la reacción de polioliol con poliisocianato y alcoxisilano, el correspondiente componente de polioliol se hace reaccionar, en cada caso, con un isocianato al menos difuncional. Como el isocianato al menos difuncional resulta adecuado, en principio, cualquier isocianato que tenga al menos dos grupos isocianato, pero, dentro del ámbito de la presente invención, se prefieren generalmente los compuestos que tienen de dos a cuatro grupos isocianato, en particular, dos grupos isocianato. Entre los grupos alcoxisililo, se prefieren los grupos dialcoxisililo y trialcoxisililo.

20 Los poliisocianatos descritos anteriormente para la producción de poliuretanos también resultan adecuados como poliisocianatos para la producción de un diluyente reactivo.

25 A fin de reducir la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, también se pueden usar disolventes además de o en lugar de un diluyente reactivo. Como disolventes resultan adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, los hidrocarburos halogenados, los alcoholes, las cetonas, los éteres, los ésteres, los alcoholes de éster, los ceto alcoholes, los ceto éteres, los ceto ésteres y los éter ésteres. Preferentemente, sin embargo, se usan alcoholes, dado que, en este caso, aumenta la estabilidad en almacenamiento. Particularmente, se prefieren los alcoholes C₁-C₁₀, particularmente metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol.

30 La composición de acuerdo con la invención puede contener, además, un promotor de la adhesión. Un promotor de la adhesión se entiende que es una sustancia que mejora las propiedades de adhesión de las capas adhesivas sobre las superficies. Se pueden usar promotores de adherencia convencionales conocidos por la persona experta en la materia (adherentes) individualmente o como combinación de varios compuestos. Los ejemplos adecuados son las resinas, los oligómeros de terpeno, las resinas de cumarona/indeno, las resinas petroquímicas alifáticas y las resinas fenólicas modificadas. En el ámbito de la presente invención, resultan adecuadas, por ejemplo, las resinas de hidrocarburos, tal como se obtienen mediante la polimerización de terpenos, principalmente α-pineno o β-pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros tiene lugar, generalmente, de forma catiónica iniciada mediante catalizadores de Friedel-Crafts. Las resinas de terpeno también incluyen copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estireno, α-metilestireno e isopreno. Las resinas anteriores se usan, por ejemplo, como promotores de la adhesión para adhesivos sensibles a la presión y materiales de recubrimiento. También resultan adecuadas las resinas fenólicas de terpeno, que se obtienen mediante la adición catalizada por ácido de fenoles a terpenos o colofonia. Las resinas fenólicas de terpeno son solubles en la mayoría de los disolventes y aceites orgánicos y son miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Del mismo modo dentro del ámbito de la presente invención, las colofonias y los derivados de las mismas, por ejemplo, sus ésteres o alcoholes, resultan adecuados como promotores de la adhesión en el sentido anterior. Los promotores de la adhesión de silano, en particular, los aminosilanos, resultan particularmente adecuados.

35 En una realización especial de la composición curable de acuerdo con la invención, la composición abarca un silano de la Fórmula general (III)



60 como promotor de la adhesión, en donde R¹ y R² son, independientemente entre sí, un hidrógeno o residuos de alquilo C₁ a C₈, R³ es un residuo de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, que comprende, opcionalmente, un heteroátomo, y X, Y, Z se seleccionan, cada uno independientemente entre sí, de un grupo hidroxilo o grupos alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈ o aciloxi C₁ a C₈, siendo al menos uno de los sustituyentes X, Y, Z un grupo alcoxi C₁ a C₈ o aciloxi C₁ a C₈. Los compuestos de este tipo presentan, naturalmente, una alta afinidad por los componentes poliméricos de enlace de la composición curable de acuerdo con la invención, sino también a una amplia gama de superficies polares y no polares y, por lo tanto, contribuyen a la formación de un enlace particularmente estable entre la
65 composición de adhesivo y los sustratos particulares que se van a enlazar.

El grupo de enlace R³ puede ser, por ejemplo, un residuo de alquileo lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido. En el mismo, puede estar contenido nitrógeno (N) u oxígeno (O) como heteroátomo. Si X, Y y/o Z son un grupo aciloxi, este puede ser, por ejemplo, el grupo acetoxi -OCO-CH₃.

5 Preferentemente, la composición curable de acuerdo con la invención contiene uno o más promotores de la adhesión en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 2 % en peso, en particular, del 0,3 al 1 % en peso, basándose, en cada caso, en el peso total de la composición.

10 La composición de acuerdo con la invención puede comprender, adicionalmente, al menos una carga, por ejemplo, seleccionada de creta, piedra caliza en polvo, sílice precipitada y/o pirógena, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, diatomita, alúmina, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, sílex, mica, vidrio en polvo y otros minerales triturados. En realizaciones preferidas, la/s carga/s es/son sílice precipitada y/o pirógena. Además, también se pueden usar cargas orgánicas, en particular, negro de carbono, grafito, fibras de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pasta, astillas de madera, paja cortada, tamo, cáscaras de nueces trituradas y otras fibras cortadas. Además, las fibras cortas, tales como la fibra de vidrio, el filamento de vidrio, el poliacrilonitrilo, las fibras de carbono, las fibras de Kevlar o las fibras de polietileno, también se pueden añadir. El polvo de aluminio también resulta adecuado como carga. Además, como cargas resultan adecuadas las esferas huecas que tienen una cubierta mineral o una cubierta de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que están disponibles en el mercado con los nombres comerciales Glass Bubbles®. Las esferas huecas basadas en plástico están disponibles en el mercado, por ejemplo, con los nombres Expancel® o Dualite®. Estas están compuestas por sustancias inorgánicas u orgánicas, cada una con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 µm o menos. En algunas aplicaciones, se prefieren las cargas que hacen que las preparaciones sean tixotrópicas. Estas cargas también se denominan adyuvantes reológicos, por ejemplo, el aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácido graso o los plásticos hinchables, tales como el PVC. De modo que estas se puedan exprimir fácilmente de un dispositivo dosificador adecuado (por ejemplo, un tubo), estas preparaciones poseen una viscosidad de 3.000 a 15.000, preferentemente de 4.000 a 8.000 mPas o de 5.000 a 6.000 mPas.

La/s carga/s se usa/n preferentemente en una cantidad del 10 al 70 % en peso, más preferentemente del 20 al 60 % en peso, por ejemplo, del 25 al 55 % en peso, en particular, del 35 al 50 % en peso, basándose en el peso total de la composición de acuerdo con la invención. Se puede usar una carga individual o una combinación de varias cargas.

Por ejemplo, una sílice altamente dispersa con un área superficial BET de 10 a 500 m²/g se usa como carga. El uso de tal sílice no produce un aumento sustancial de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, pero contribuye al refuerzo de la preparación endurecida. Por medio de este refuerzo, se mejoran, por ejemplo, las resistencias iniciales, las resistencias a la tracción y al cizallamiento y la adhesión de los adhesivos, sellantes o composiciones de recubrimiento en los que se usa la composición de acuerdo con la invención. Preferentemente, se usan sílices no recubiertas con un área superficial BET de menos de 100, más preferentemente de menos de 65 m²/g, y/o sílices recubiertas con un área superficial BET de 100 a 400, más preferentemente de 100 a 300, en particular, de 150 a 300 y lo más particular y preferentemente de 200 a 300 m²/g.

40 Como zeolitas, preferentemente se usan aluminosilicatos alcalinos, por ejemplo, aluminosilicatos de sodio y potasio de la Fórmula empírica general aK₂O*bNa₂O*Al₂O₃*2SiO₂*nH₂O con 0 < a, b < 1 y a + b = 1. La abertura de los poros de la zeolita o zeolitas usadas es lo suficientemente grande como para aceptar moléculas de agua. Por consiguiente, se prefiere una apertura de los poros eficaz de las zeolitas de menos de 0,4 nm. Particular y preferentemente, la apertura eficaz de los poros es de 0,3 nm ± 0,02 nm. La/s zeolita/s se usa/n preferentemente en forma de polvo.

Preferentemente, se usa creta como carga. El carbonato de calcio cúbico, no cúbico, amorfo y otras modificaciones se pueden usar como creta. Preferentemente, las cretas usadas se han sometido a tratamiento o recubrimiento de superficie. Como agente de recubrimiento, se usan preferentemente los ácidos grasos, los jabones de ácido graso y los ésteres de ácido graso, por ejemplo, el ácido láurico, el ácido palmítico o el ácido esteárico, las sales de sodio o potasio de tales ácidos o sus alquil ésteres. Además, sin embargo, también resultan adecuadas otras sustancias tensioactivas, tales como ésteres de sulfato de alcoholes de cadena larga o ácidos alquilbencenosulfónicos o sus sales de sodio o potasio o reactivos de acoplamiento basados en silanos o titanatos. El tratamiento superficial de cretas va asociado a menudo a una mejora de la procesabilidad y de la resistencia adhesiva, así como de la resistencia a la intemperie de las composiciones. La composición de recubrimiento se usa normalmente en una proporción del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, basándose en el peso total de la creta en bruto.

60 Dependiendo del perfil de propiedades deseado, se pueden usar cretas precipitadas o trituradas o mezclas de las mismas. Se pueden producir cretas trituradas, por ejemplo, a partir de caliza natural, piedra caliza o mármol mediante trituración mecánica, usando métodos ya sea en seco o húmedo. Dependiendo del método de trituración, se pueden obtener fracciones que tengan diferentes tamaños de partícula promedio. Los valores ventajosos del área superficial específica (BET) se encuentran entre 1,5 m²/g y 50 m²/g.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender, adicionalmente, estabilizantes UV. Preferentemente, la proporción de los estabilizantes UV en la composición de acuerdo con la invención es de hasta aproximadamente el 2 % en peso, en particular, de hasta el 1 % en peso. Como estabilizantes UV resultan especialmente adecuados los

denominados fotoestabilizantes de aminas impedidas (HALS, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, se puede usar un estabilizante UV que lleva un grupo sililo y se incorpora al producto final durante la reticulación o el curado. Además, también se pueden usar añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre. La composición curable de acuerdo con la invención comprende preferentemente al menos un diéster de ácido bis(piperidil) dicarboxílico, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo).

A menudo resulta útil estabilizar adicionalmente la composición de acuerdo con la invención contra la penetración de humedad con el fin de aumentar aún más la vida útil. Se puede lograr tal mejora en la vida útil, por ejemplo, mediante el uso de agentes secantes. Como agentes secantes resultan adecuados todos los compuestos que se hacen reaccionar con agua para formar un grupo que es inerte frente a los grupos reactivos presentes en la composición, experimentando al mismo tiempo los cambios más pequeños posibles en su peso molecular. Además, la reactividad de los agentes secantes frente a la humedad que ha penetrado en la composición debe ser mayor que la reactividad de los grupos terminales del polímero que contiene grupos sililo de acuerdo con la invención presentes en la composición. Los isocianatos, por ejemplo, resultan adecuados como agente secante.

Ventajosamente, los silanos también se usan como agente secante, por ejemplo, los vinilsilanos, tales como 3-vinilpropiltrimetoxisilano, los oxima silanos, tales como metil-O,O',O"-butan-2-ona trioximosilano u O,O',O",O"-butan-2-ona tetraoximosilano (n.º de CAS 022984-54-9 y 034206-40-1), o los benzamidosisilanos, tales como bis(N-metilbenzamido)metiletoxissilano (n.º de CAS 16230-35-6), o los carbamatosilanos, tales como carbamatometiltrimetoxisilano. Sin embargo, también resulta posible el uso de metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano o viniltrimetoxisilano, tetrametiletoxissilano o tetraetiletoxissilano. En este caso, se prefieren particularmente el viniltrimetoxisilano y tetraetoxisilano en términos de eficacia y costes. También resultan adecuados como agentes secantes los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que tengan un peso molecular (M_n) de menos de aproximadamente 5.000 g/mol, y los grupos terminales cuya reactividad con la humedad penetrante sea al menos tan grande como, preferentemente mayor que, la reactividad de los grupos reactivos del polímero que contiene grupos sililo de acuerdo con la invención. Finalmente, también se pueden usar ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo como agente secante, por ejemplo, ortoformiato de metilo o etilo u ortoacetato de metilo o etilo. Generalmente, la composición de acuerdo con la invención comprende preferentemente del 0,01 al 10 % en peso de agente secante, basándose en el peso total de la composición.

La composición curable de acuerdo con la invención comprende preferentemente los siguientes componentes en las proporciones en peso indicadas: al menos un polímero que tiene al menos un grupo terminal

de la Fórmula general (I)	del 10 al 60 % en peso,
al menos un compuesto de la Fórmula general (II)	del 1 al 60 % en peso,
al menos una carga	del 10 al 70 % en peso,
al menos un plastificante	del 1 al 30 % en peso,
una o más sustancias adyuvantes	del 0 al 15 % en peso,

en donde las proporciones en peso suman el 100 % en peso y las proporciones en peso se basan en el peso total de la composición curable.

La expresión "sustancias adyuvantes" incluye componentes que están presentes en cantidades menores, por ejemplo, catalizadores de curado, promotores de la adhesión, barredores de agua, estabilizantes UV, agentes antienviejecimiento, adyuvantes reológicos, pigmentos o pastas de pigmentos, fungicidas, retardantes de llama y/o disolventes.

En cuanto a los representantes preferidos de los componentes individuales y las cantidades usadas preferentemente de los mismos, se aplican las indicaciones anteriores en la descripción de los respectivos componentes.

La producción de la composición de acuerdo con la invención se realiza mediante métodos conocidos mediante el mezclado entre sí de los componentes en un aparato de dispersión adecuado, por ejemplo, un mezclador de alta velocidad.

La presente invención también proporciona materiales de adhesivo, sellante o recubrimiento que comprenden la composición curable de acuerdo con la invención y el uso de la composición curable de acuerdo con la invención como material de adhesivo, sellante y/o recubrimiento.

Ejemplos

55 Síntesis de PDMS con protección terminal de fenildimetoxisilano (Componente X)

Se colocó feniltrimetoxisilano (135,27 g) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas (0,5 l), equipado con una barra de agitación magnética, un termómetro y un embudo de goteo. El matraz de reacción se lavó con nitrógeno y se añadió gota a gota butil-litio (0,20 g de una solución 2,5 M en hexano) al silano. El polímero de PDMS de cadena corta DMS-S12 (M_w :

60

300-700 g/mol; 62,53 g) se cargó en un embudo de goteo y se añadió lentamente a la mezcla durante un período de 1 h, por lo que no se permitió que la temperatura de la mezcla excediera los 40 °C. Después de la adición completa, la mezcla se calentó hasta 40 °C y se dejó en agitación a esa temperatura durante 2 h. A continuación, se tomó una muestra de la mezcla y se hizo reaccionar con isopropóxido de titanio (IV) (0,10 g en una mezcla de 5 g) para verificar la finalización de la reacción. Si la gelificación no se establece dentro de los primeros 2 minutos, la reacción se completa y todos los grupos silanol se protegen terminalmente con éxito. A continuación, la mezcla de reacción se inactiva con Amberlyst 15 en forma de hidrógeno (2,00 g) y se deja en agitación durante 15 h. La purificación de la mezcla de reacción se produjo mediante destilación al vacío. A 140 °C se retiró el exceso de feniltrimetoxisilano y se filtró el líquido restante. Se aislaron 147,70 g del polímero deseado.

10 Procedimiento para la fabricación del Polímero A (polímero con terminación de gamma-silano a base de poliéter)

Se secaron 282 g (15 mmol) de polipropilén glicol 18000 (índice de hidroxilo = 6,0) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80-90 °C al vacío. En una atmósfera de nitrógeno a 80 °C, se añadieron 0,1 g de laurato de dibutilestaño y, a continuación, se le añadieron 7,2 g (32 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (% de NCO = 18,4). Después de la agitación durante una hora a 80 °C, se enfrió el polímero resultante. Después de la adición de 3 g de fotoestabilizante (Tinuvin 770 DF) y 6 g de Geniosil XL 10 al reactor, al tiempo que se agitaba y homogeneizaba durante 10 a 30 minutos a 80 °C, el polímero resultante se almacenó en un recipiente de vidrio resistente a la humedad en una atmósfera de nitrógeno antes de procesarse adicionalmente en una composición curable.

20 Ejemplos 1 y 2

El Polímero A obtenido de acuerdo con el procedimiento anterior, el PDMS con protección terminal de fenildimetoxisilano (Componente X) obtenido de acuerdo con el procedimiento anterior y el N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 91, Wacker) se mezclaron en conjunto en el mezclador de velocidad durante 30 s a una velocidad de 2.750 U/min (diferentes relaciones, véase la Tabla 1). A continuación, se añadió el catalizador laurato de dioctilestaño y la mezcla se agitó nuevamente en el mezclador de velocidad durante 30 s más a una velocidad de 2.750 U/min. A continuación, se dejaron curar las formulaciones descritas en la Tabla 1, a continuación, en condiciones normales durante 7 días y se analizaron sus propiedades mecánicas.

30 Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en los Ejemplos 1 y 2, con la excepción de que se usó Geniosil XT55 (Wacker) en lugar del Polímero A y el PDMS con protección terminal de fenildimetoxisilano (Componente X). Los datos se resumen en la Tabla 1.

35 Ejemplos comparativos 2 a 5

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en los Ejemplos 1 y 2, con la excepción de que se usó Silres IC 232 (Wacker) en el caso de los Ejemplos comparativos 2 y 3 o Silres IC 368 (Wacker) en el caso de los Ejemplos comparativos 4 y 5 (Wacker) en lugar del PDMS con protección terminal de fenildimetoxisilano (Componente X) mencionado anteriormente. Los datos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Formulaciones y resultados de ensayo de los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos comparativos 1 a 5

	Ej. 1	Ej. 2	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.4	Comp.5
Polímero A (% en peso)	49,3 %	69,02 %	-	49,3 %	69,02 %	49,3 %	69,02 %
Geniosil XT55 ¹) (% en peso)	-	-	98,6 %	-	-	-	-
PDMS con protección terminal de fenildimetoxisilano (Componente X) (% en peso)	49,3 %	29,58 %					
Silres IC 232 (% en peso)				49,3 %	29,58 %	-	-
Silres IC 368 (% en peso)						49,3 %	29,58 %
Laurato de dioctilestaño (% en peso)	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %
Geniosil GF91 (% en peso)	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %

ES 2 962 327 T3

(continuación)

	Ej. 1	Ej. 2	Comp.1	Comp.2	Comp.3	Comp.4	Comp.5
SOT	85 min	46 min	>5 h	3,5 h	84 min	129 min	71 min
TFT	<24 h	<24 h	>24 h	<24 h	<24 h	<24 h	<24 h
Resistencia a la tracción [N/mm ²]	8,62	2,93	3,03	2,33	0,69	6,06	2,52
Alargamiento a la rotura (%)	119,37	212,43	218,77	139,63	101,60	234,66	161,70
Propiedades ópticas	incoloro, transparente	incoloro, transparente	ligeramente de color amarillo, turbio	incoloro, transparente	incoloro, transparente	ligeramente de color amarillo, turbio	ligeramente de color amarillo, turbio
¹⁾ mezcla de poliéter con terminación de silano y resina (Wacker)							

Método de ensayo para la determinación de la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura

5 La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53504. Se usaron muestras con mancuernas con las siguientes dimensiones: espesor de 2 +/- 0,2 mm; ancho de barra de 10 +/- 0,5 mm; longitud de la barra de aprox. 45 mm; y longitud total de 9 cm.

10 Procedimiento: la mezcla de prepolímero (formulación) se extendió sobre una superficie uniforme formando una película con un espesor de 2 mm. Se dejó curar la película en condiciones normales (23 +/- 2 °C, humedad relativa del 50 +/- 5 %) durante 7 días y, a continuación, se extrajo por troquelado la muestra con mancuerna. Se usaron tres muestras para cada determinación. El ensayo se llevó a cabo en condiciones normales (23 +/- 2 °C, humedad relativa del 50 +/- 5 %) y la medición se llevó a cabo después de 7 días de curado. Las muestras de ensayo deben estar a la misma temperatura a la que tendrá lugar la medición. Antes de la medición, el espesor de las muestras de ensayo se determina al menos en tres posiciones diferentes, en la parte intermedia y en los extremos, con un calibrador. El valor medio se introduce en el software de medición. Las muestras de ensayo se sujetan en el aparato de ensayo de tracción de modo que el eje longitudinal coincida con el eje mecánico del aparato de ensayo de tracción y comprenda la mayor superficie posible de las cabezas de las varillas, sin sujetar la barra intermedia. A continuación, la mancuerna se estira hasta <0,1 MPa con una velocidad de 50 mm/min. A continuación, la curva de fuerza-alargamiento se registra con una velocidad de línea de 20 50 mm/min.

Evaluación: se determinan los siguientes valores: fuerza de rotura en [N/mm²] y alargamiento a la rotura en [%].

Método de ensayo para la determinación del SOT y TFT

25 Las mezclas mencionadas anteriormente se homogeneizaron y aplicaron en un bastidor (50 x 130 x 2 mm). Cada mezcla se distribuyó uniformemente de modo que el bastidor se pudo llenar por completo. De este modo, se obtuvo una película polimérica delgada.

30 El tiempo de formación de superficie (SOT, por sus siglas en inglés) se determinó para estas composiciones usando una herramienta que tiene una espátula redondeada en la punta (150 x 5 mm). La punta de la espátula se puso en contacto suavemente con la superficie de la película polimérica cada 1 a 5 minutos y se retiró con cuidado. El SOT se midió una vez que no quedaba más residuo de la formulación en la espátula, cuando se retiró de la superficie de la película polimérica. A continuación, se debe retirar la cadena resultante de la espátula sin residuo. La película polimérica volvió a 35 su forma original. En el examen del SOT, se debe usar una parte diferente de la superficie de la película polimérica cada vez. El ensayo se realizó a 23 °C y al 50 % de humedad relativa.

40 El tiempo de formación de superficie libre de adherencia (tiempo libre de adherencia/TFT) se determinó para estas composiciones usando un ensayo manual (dedos protegidos con guante). El TFT se midió después de 24 h tocando la película con un dedo protegido con un guante y se retiró con cuidado de la superficie de la película polimérica. Si la adherencia resultante durante el despegue del guante a la película polimérica se lograba sin ninguna fuerza, se consideraba que la película polimérica estaba libre de adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende

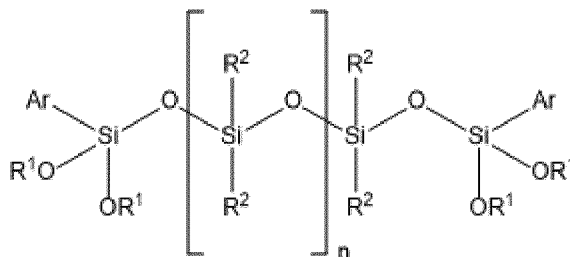
5 a) al menos un polímero que tiene al menos un grupo terminal de la Fórmula general (I)



en donde

10 A es un grupo de enlace divalente o trivalente que contiene al menos un heteroátomo,
R se selecciona de residuos de hidrocarburos divalentes que tienen de 1 a 12 átomos de carbono,
X, Y, Z se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y grupos alquilo
15 C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, aciloxi C₁ a C₈ y -CH₂-N-R', en donde N es oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente
oxígeno, y R' se selecciona de grupos alquilo C₁ a C₈,
en donde X, Y, Z son sustituyentes directamente enlazados al átomo de Si o dos de los sustituyentes X, Y, Z
forman un anillo junto con el átomo de Si al que están enlazados, y al menos uno de los sustituyentes X, Y, Z se
selecciona del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, grupos alcoxi C₁ a C₈ y aciloxi C₁ a C₈ y n es 0 o 1; y

20 b) al menos un compuesto de la Fórmula general (II)



25 en donde R¹ es igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en un átomo
de hidrógeno y residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, R² es igual o diferente y se
selecciona, independientemente entre sí, de residuos de hidrocarburos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono,
Ar se selecciona de grupos arilo y n es un número entero seleccionado de 3 a 9,

30 en donde la composición comprende el al menos un compuesto de la Fórmula general (II) en una cantidad del 1 al 60 %
en peso, basándose en el peso total de la composición.

2. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero tiene al menos dos grupos
terminales de la Fórmula general (I).

35 3. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde Ar en la Fórmula general (II) es un grupo
fenilo.

40 4. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde R¹ y/o R² en la
Fórmula general (II) se selecciona de un grupo metilo o etilo, preferentemente un grupo metilo.

45 5. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde n en la Fórmula
general (II) se selecciona de 3 a 6.

6. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición
comprende el al menos un compuesto de la Fórmula general (II) en una cantidad del 2 al 50 % en peso, basándose en el
peso total de la composición.

7. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el grupo de enlace
divalente o trivalente A en la Fórmula general (I) es un átomo de oxígeno, un grupo



en donde R'' se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y residuos de alquilo o arilo que tienen de 1
a 12 átomos de carbono, o es un grupo amida, carbamato, uretano, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino,

carbonato, sulfonato o sulfinato sustituido o no sustituido.

- 5 8. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde los sustituyentes X, Y, Z en la Fórmula general (I) se seleccionan, independientemente entre sí, de un grupo hidroxilo, metilo, etilo, metoxi o etoxi, en donde al menos uno de los sustituyentes es un grupo hidroxilo o un grupo metoxi o etoxi.
9. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde R en la Fórmula general (I) se selecciona de un grupo metileno, etileno o n-propileno.
- 10 10. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición es una composición monocomponente.
11. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende, además, al menos una carga.
- 15 12. La composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende, además, al menos un promotor de la adhesión y/o al menos un catalizador.
- 20 13. Un material de adhesivo, sellante o recubrimiento que comprende la composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores.
14. Uso de una composición curable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 como material de adhesivo, sellante y/o recubrimiento.