

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 551**

51 Int. Cl.:

C09D 183/12 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C09J 183/12 (2006.01)

C08L 83/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2018 E 18210647 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3663372**

54 Título: **Composición curable que comprende copolímeros de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.08.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUTACKER, ANDREA;
HEMERY, THERESE;
KLEIN, JOHANN;
DIETRICH, ANNIKA y
MEJIA, ESTEBAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 977 551 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 que comprende copolímeros de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo

5 La presente invención se refiere a una composición curable que comprende al menos un polímero que contiene silicio y al menos un copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo como aditivo. La invención se refiere además a un material adhesivo, sellante o de recubrimiento que comprende dicha composición curable y el uso de la misma.

10 Se conocen desde hace mucho tiempo sistemas poliméricos que poseen grupos sililo reticulables reactivos, por ejemplo, grupos alcoxisililo. En presencia de humedad atmosférica, estos polímeros modificados con alcoxisilano pueden condensarse con la eliminación de los grupos alcoxi. Dependiendo de la cantidad de grupos alcoxisilano y su estructura, se forman principalmente polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente ancha (elastómeros) o sistemas altamente reticulados (termoestables).

15 Los polímeros de silicona, en particular los polimetilsiloxanos como el polidimetilsiloxano (PDMS), son de gran importancia en adhesivos, sellantes, recubrimientos y materiales aislantes. Entre estos materiales, los que vulcanizan a bajas temperaturas y en condiciones ambientales constituyen una cuota de mercado considerable. Las formulaciones típicas contienen un polímero PDMS reactivo, un reticulante y un catalizador de condensación. El documento de patente EP 0 312 265 (A) describe composiciones adhesivas que comprenden un polímero de silicona injertado con óxido de polietileno y una resina de siloxano que comprende unidades $(R^3SiO)_{3/2}$ (M), unidades $SiO_{4/2}$ (Q) y un contenido de grupos silanol SiOH de al menos un 0,5 % en peso. Un disolvente y/u otros aditivos pueden estar presentes además en las composiciones. El copolímero de injerto de poliéter-polisiloxano se prepara mediante hidrosililación en presencia de un catalizador a base de platino de un polisiloxano que comprende grupos SiH a lo largo de su cadena polimérica con un compuesto de polioxialquileo que comprende un grupo alilo terminal. Si

25 El documento de patente US 2004/050297 (A) describe una composición resinosa utilizada para la preparación de películas, recubrimientos que comprenden un polímero de silicona resinosa que tiene grupos silanol SiOH y/o alcoxisilil SiOR, un disolvente orgánico, un disolvente a base de silicona, un alcoxisilano como agente de acoplamiento, un catalizador de condensación y una silicona modificada con polioxialquileo. El alcoxisilano se utiliza como promotor de la adhesión de la película al sustrato. El polioxialquileo-polisiloxano puede ser un polisiloxano que tiene grupos polioxialquileo colgantes.

35 Finalmente, el documento de patente JP 2007 056052 (A) describe un aditivo de recubrimiento y su introducción en una composición utilizada para la preparación de recubrimientos antiincrustantes, donde la composición de recubrimiento comprende un copolímero de polisiloxano que tiene una cadena de poliéter unida en un extremo lateral de la cadena de polisiloxano, un compuesto de polietileno, un copolímero de polisiloxano que tiene una cadena de poliéter unida en ambos extremos de la cadena de polisiloxano, sílice, al menos un alcoxisilano y una resina de silicona que tiene grupos silanol. El copolímero de polisiloxano-poliéter se prepara mediante hidrosililación de un organopolisiloxano protegido terminalmente con grupos SiH con un compuesto de polioxietileno protegido terminalmente con un grupo alilo en presencia de un catalizador a base de platino.

45 Existe la necesidad de sistemas poliméricos basados en polímeros que contengan silicio que puedan modificar las energías superficiales en aplicaciones de adhesivos, recubrimientos y sellantes. La modificación de superficies en ambientes húmedos (tales como baños, cocinas, sistemas de aire acondicionado o zonas tropicales en general) se traduce en una mejora frente a la humedad superficial. Los polímeros que contienen silicio descritos en esta invención pueden prevenir la acumulación de humedad, así como el ensuciamiento bacteriano, lo que conduce a una mejor estabilidad a largo plazo de las superficies.

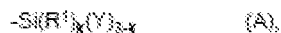
50 Se ha sabido utilizar compuestos volátiles de bajo punto de ebullición para modificar las energías superficiales. Sin embargo, el uso de compuestos volátiles requiere la repetición del procedimiento.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar composiciones curables basadas en polímeros que contienen silicio que tienen incrustaciones antibacterianas que superan al menos algunos de los inconvenientes de los sistemas conocidos.

55 Se ha encontrado sorprendentemente que una composición curable que comprende al menos un polímero que contiene silicio y al menos un copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo puede modificar las energías superficiales de la composición curada. En particular, el copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo como se define en esta invención puede modificar las energías superficiales de la composición curada con un efecto a largo plazo después de la aplicación una sola vez.

Según un primer aspecto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a una composición curable según la reivindicación 1, que comprende

65 a) al menos un polímero que tiene al menos un grupo que contiene silicio de Fórmula (A)



donde

cada R^1 se selecciona independientemente de un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, donde cada R^2 se selecciona independientemente de un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C;

cada Y se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable; y k es 0, 1 o 2;

b) al menos un cepillo de polialquilenglicol de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo representado por la fórmula general (I) como se define a continuación.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un material adhesivo, sellante o de recubrimiento que comprende la composición curable como se describió anteriormente.

La invención se refiere además al uso de la composición curable como se definió anteriormente en un material adhesivo, sellante y/o de recubrimiento, preferentemente para la modificación de las energías superficiales.

Como se usa en esta invención, las formas singulares «un(a)», «el» y «la» incluyen referencias en plural a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

Los términos «que comprende» y «comprende», tal como se usan en esta invención, son sinónimos de «que incluye», «incluye», «que contiene» o «contiene», y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimientos adicionales no citados.

Cuando las cantidades, concentraciones, dimensiones y otros parámetros se expresan en forma de un intervalo, un intervalo preferible, un valor límite superior, un valor límite inferior o valores superiores y límite preferibles, debe entenderse que cualquier intervalo obtenible al combinar cualquier límite superior o valor preferible con cualquier límite inferior o valor preferible también se describe de forma específica, independientemente de si los intervalos obtenidos se mencionan claramente en el contexto.

Las palabras «preferido» y «preferentemente» se usan con frecuencia en esta invención para referirse a realizaciones de la descripción que pueden proporcionar beneficios particulares, en determinadas circunstancias. Sin embargo, la mención de una o más realizaciones preferibles o preferidas de la invención no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir esas otras realizaciones del alcance de la descripción.

Como se usa en esta invención, la temperatura ambiente es de 23 °C más o menos 2 °C.

Los pesos moleculares proporcionados en el presente texto se refieren a pesos moleculares promedio en número (Mn), a menos que se estipule lo contrario. Todos los datos de peso molecular se refieren a los valores obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada mediante cromatografía HP1090 II con detector DAD (HEWLETT PACKARD) a 40 °C. Se utilizó tetrahidrofurano (THF) como eluyente. El THF se pasó a través de tres columnas de gel PSS SDV con intervalos de peso molecular de 102, 103 y 104 g·mol⁻¹ con un caudal de 0,9 ml·min⁻¹. La calibración del dispositivo se llevó a cabo utilizando estándares de poliestireno.

Como se usa en esta invención, «índice de polidispersidad» se refiere a una medida de la distribución de la masa molecular en una muestra de polímero dada. El índice de polidispersidad se calcula dividiendo el peso molecular promedio en peso (Mw) por el peso molecular promedio en número (Mn).

Por conveniencia en la descripción del proceso de esta invención, la insaturación proporcionada por el grupo terminal $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ se denomina insaturación «alílica».

Como se usa en esta invención, el grupo «alquilo C_1-C_8 » se refiere a un grupo monovalente que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos de cadena lineal y ramificada. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a: metilo; etilo; propilo; isopropilo; n-butilo; isobutilo; sec-butilo; terc-butilo; n-pentilo; n-hexilo; n-heptilo; y, 2-etilhexilo. En la presente invención, dichos grupos alquilo pueden estar no sustituidos o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes tales como halo, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfinilo, sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamilo, sulfamida e hidroxilo. Los derivados halogenados de los ejemplos de radicales hidrocarburo enumerados anteriormente podrían mencionarse, en particular, como ejemplos de grupos alquilo sustituidos adecuados. En general, sin embargo, hay que señalar la preferencia por grupos alquilo no sustituidos que contengan de 1 a 6 átomos de carbono (C1-C6 alquilo), por ejemplo, grupos alquilo no sustituidos que contengan de 1 a 4 átomos de carbono (C1-C4 alquilo).

Se entiende que el término «*cicloalquilo C₃-C₁₀*» significa un grupo hidrocarburo saturado, mono-, bi- o tricíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen: ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; ciclohexilo; cicloheptilo; ciclooctilo; adamantano; y norbornano.

Como se usa en esta invención, un grupo «*arilo C₆-C₁₈*» usado solo o como parte de un resto más grande, como en «*grupo aralquilo*», se refiere a sistemas de anillo monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos opcionalmente sustituidos en los que el sistema de anillo monocíclico es aromático o al menos uno de los anillos en un sistema de anillo bicíclico o tricíclico es aromático. Los sistemas de anillos bicíclicos y tricíclicos incluyen anillos carbocíclicos benzofusionados de 2-3 miembros. Los grupos arilo de ejemplo incluyen: fenilo; indenilo; naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo; tetrahidroantraceno; y, antraceno. Y se puede observar una preferencia por los grupos fenilo.

Como se usa en esta invención, un grupo «*aralquilo*» se refiere a un grupo alquilo que está sustituido con un grupo arilo. Un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo.

Los términos «*grupo alquilenos C₁-C₆₀*» y «*grupo alquilenos C₁-C₂₀*» se refieren respectivamente a grupos divalentes que contienen de 1 a 60 o de 1 a 20 átomos de carbono, que son radicales de un alcano e incluyen grupos orgánicos o cíclicos lineales, ramificados, cuyos grupos pueden contener al menos un heteroátomo, por ejemplo, que puede estar sustituido o sustituido y puede estar opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo.

Como se usa en esta invención, el término grupo «*arileno*» se refiere a un grupo divalente que es un radical de un grupo arilo. El grupo arileno adecuado incluye fenileno, furanileno, piperidileno y naftileno.

Como se usa en esta invención, el término grupo «*aralquilenos*» se refiere a un grupo divalente que es un radical de un grupo aralquilo. Un aralquilenos puede representarse mediante la fórmula -R-Ar- donde R es un alquilenos y Ar es un arileno, es decir, un alquilenos está unido a un arileno. Los grupos aralquilenos adecuados incluyen xilileno y toluenileno.

Cuando se menciona, la expresión «*contiene al menos un heteroátomo*» significa que la cadena principal o cadena lateral de un residuo comprende al menos un átomo que difiere del átomo de carbono y del hidrógeno. Más particularmente, el término «*heteroátomo*» se refiere a nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, halógenos o azufre. El oxígeno (O) y el nitrógeno (N) se pueden mencionar como heteroátomos típicos en el contexto de la presente invención.

El término «*condiciones de polimerización*» significa las condiciones de reacción necesarias para combinar monómeros en polímeros, y en el contexto de esta invención, aquellas condiciones necesarias para que los óxidos de alquilenos de anillo abierto se combinen entre sí para formar un polímero de poliéter.

Como se usa en esta invención, el término «*polimerización de apertura de anillo*» denota una polimerización en la que un compuesto cíclico (monómero) se abre para formar un polímero lineal. Se puede hacer referencia en este contexto a, *entre otros*, en: i) Duda, A. y col. Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization in Handbook of Ring-Opening Polymerization, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, (2009) página 8; ii) Chojnowski, J. y col. Kinetically controlled ring-opening polymerization, J. Inorg. Organomet. Polym. (1991) 1, páginas 299-323; y, iii) Nuyken y col. Ring-Opening Polymerization An Introductory Review Polymers 2013, 5, 361-403.

Como se usa en esta invención, el término «*cantidad catalítica*» significa una cantidad sub-estequiométrica de catalizador con respecto a un reactivo.

Como se usa en esta invención, un complejo catalizador de cianuro de metal doble comprende un compuesto de cianuro de metal doble (DMC), al menos un agente complejante orgánico y una sal metálica. Ese complejo puede no estar soportado o estar soportado sobre un material de soporte adecuado.

Como se usa en esta invención, el término «*halógeno*» se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo y, correspondientemente, el término «*haluro*» denota aniones fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

El término «*anhidro*» pretende significar en esta invención que la mezcla o componente de reacción aplicable comprende menos del 0,25 % en peso de agua, en función del peso de la mezcla o componente. El término «*esencialmente libre de disolvente*» debe interpretarse de manera análoga en el sentido de que la composición relevante comprende menos del 0,25 % en peso de disolvente.

En la Fórmula (I), (II), y (V), las diferentes subunidades de siloxano n, n1, n2, n3, y p no están necesariamente presentes en el orden como se ilustra en esta invención. Las subunidades n, n1, n2, n3 y p pueden distribuirse aleatoriamente en la estructura principal de polisiloxano en cada combinación posible.

Componente a)

No hay limitaciones especiales en la estructura principal del polímero del al menos un polímero a), y se pueden usar

todos los polímeros conocidos que tienen varios tipos de estructuras principales de la cadena principal. En diversas realizaciones, el polímero a) se selecciona, por lo tanto, de entre resinas alquídicas, polímeros de (met)acrilato y polímeros de (met)acrilamida y las sales de los mismos, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, polisiloxanos y copolímeros compuestos de al menos dos de las clases de polímeros mencionadas anteriormente.

Se usan con particular preferencia polioles/poliéteres, en particular óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno, o polisiloxanos.

Según otra realización preferida de la composición según la invención, el peso molecular M_n de la estructura principal polimérica está comprendido entre 500 y 100.000 g/mol. Se prefieren particularmente intervalos de peso molecular de 5000 a 25000 g/mol, y se prefieren muy particularmente de 8000 a 20 000 g/mol. Estos pesos moleculares son particularmente ventajosos, ya que las composiciones con estos pesos moleculares tienen viscosidades que facilitan el procesamiento. Los polímeros pueden ser de cadena lineal o ramificada en cada caso.

El grupo que contiene silicio de fórmula (A) como se define en esta invención es un grupo reactivo en el que un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable está unido al átomo de silicio, y que es capaz de reticularse formando un enlace siloxano. Esta reacción de reticulación puede acelerarse mediante un catalizador de condensación de silanol.

El grupo reactivo tiene la fórmula $-\text{Si}(\text{R}^1)_k(\text{Y})_{3-k}$ (A), donde cada R^1 se selecciona independientemente de un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, donde cada R^2 se selecciona independientemente de un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C, cada Y se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y k es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2. En diversas realizaciones, cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo arilo que contiene de 6 a 20 átomos de C, un grupo aralquilo que contiene de 7 a 20 átomos de C y un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ como se definió anteriormente. Si están contenidos múltiples radicales Y, estos pueden ser iguales o diferentes.

Los ejemplos de grupos hidrolizables incluyen, pero no se limitan a, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo oxima, un grupo acetoxi, un grupo lactato, un grupo malato, un grupo amino, un grupo amida, un grupo amida de ácido, un grupo aminoxi, un grupo mercapto, un grupo alquenoiloxi y similares. Resultan particularmente preferidos grupos alcoxi, en particular grupos metoxi y etoxi, y grupos oxima, grupos acetoxi y grupos lactato. El término «grupos oxima», como se usa en esta invención, incluye cetoximas y aldoximas, y se refiere en general a grupos que contienen el grupo funcional $\text{R}'_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-$, donde el átomo de oxígeno está unido al átomo de silicio, y R' puede ser H u otro grupo, preferentemente un grupo alquilo.

Los ejemplos de R^1 en la Fórmula (A) descrita anteriormente incluyen un grupo vinilo, grupos alquilo, tales como un grupo metilo y un grupo etilo, grupos cicloalquilo, tales como un grupo ciclohexilo, grupos arilo, tales como un grupo fenilo, grupos aralquilo, tales como un grupo bencilo, y un grupo trimetilsililo.

Ejemplos específicos de los grupos reactivos que contienen silicio incluyen grupos dimetoxivinilsililo, dimetoximetilsililo, dietoximetilsililo, trimetoxisililo y diisopropoximetilsililo.

En diversas realizaciones, una molécula de polímero en cada caso contiene dos o más de los grupos reactivos descritos anteriormente.

En la técnica anterior se conocen bien procedimientos para insertar grupos reactivos que contienen silicio, preferentemente grupos terminales, en polímeros.

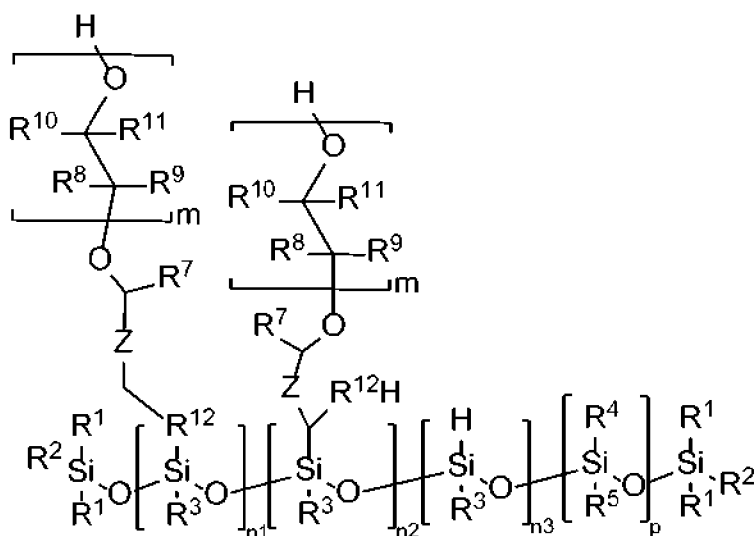
El grupo que contiene silicio reactivo puede estar situado en uno o ambos extremos de la cadena principal, dentro de la cadena principal, o dentro o en el extremo de una o más cadenas laterales.

La cantidad del polímero reactivo a) descrito en esta invención puede ser del 1 al 99 % en peso, preferentemente del 30 al 90 % en peso, basándose en el peso total de la composición curable.

Como componente polimérico a), los polímeros descritos anteriormente se pueden usar en cada caso solos o en combinaciones de dos o más de los mismos. Si se usan combinaciones de dos o más polímeros, los polímeros que se usan pueden diferir en su composición monomérica y/o su peso molecular.

Componente b)

Los copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol en cepillo terminados en hidroxilo según la invención están representados por la Fórmula (I)



Fórmula (I)

donde:

- 5 Z es un grupo alquileo C_1-C_8 que contiene O;
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo, donde R^3 , R^4 y R^5 pueden seleccionarse independientemente en cada unidad n_1 , n_2 , n_3 y p ;
 R^{12} se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;
 R^7 se selecciona de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;
 R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y en cada unidad m se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;
 n_1 y n_2 es un número entero seleccionado independientemente de 0 a 1000, preferentemente de 2 a 500, más preferentemente de 5 a 100, con la condición de que ni n_1 ni n_2 sean 0;
 n_3 es un número entero de 0 a 1000;
 p es un número entero de 0 a 1000, preferentemente de 1 a 500, más preferentemente de 5 a 100; y
 m es un número entero de 1 a 1500, preferentemente de 1 a 1000.

En determinadas realizaciones, n_1 se selecciona de 1 a 1000 y n_2 se selecciona de 0 a 1000, en particular n_1 es 1 a 1000 y n_2 es 0. Alternativamente, en determinadas realizaciones, n_1 se selecciona de 0 a 1000, en particular 0, y n_2 se selecciona de 1 a 1000.

- 25 En la Fórmula (I) R^7 se selecciona de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de un grupo alquilo C_1-C_{12} , más preferentemente un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de O, N, S, Cl, Br o F. En realizaciones más preferidas de la invención, R^7 se selecciona de entre hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Cl, Br o F. En realizaciones más preferidas de la invención, R^7 se selecciona de entre hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_8 , en particular grupo metilo.

- 35 En la Fórmula (I) R^{12} se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente CR^a_2 donde cada R^a puede ser igual o diferente y se selecciona independientemente de entre hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{12} , en particular un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S, Si, Cl, Br o F. Alternativamente, ambos R^a pueden formar una estructura cíclica que puede contener al menos un heteroátomo.

En realizaciones preferidas de la invención, ambos R^a son hidrógeno.

- 45 En la Fórmula (I), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre un grupo alquilo C_1-C_{12} , más preferentemente un

grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente O, N, S, Cl, Br o F. En particular, R³, R⁴ y R⁵ pueden seleccionarse independientemente en cada unidad de siloxano, es decir, unidad n₁, n₂, n₃ y p. En realizaciones más preferidas de la invención, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo alquilo C₁-C₈, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₄, que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente O, N, S, Cl, Br o F, en particular metilo, etilo, n-propilo, fluoropropilo, n-butilo, sec-butilo o terc-butilo, o un grupo arilo C₆-C₁₈ que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente O, N, S, Cl, Br o F, en particular fenilo, toli o benzoilo. En realizaciones más preferidas de la invención, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de entre metilo o fenilo.

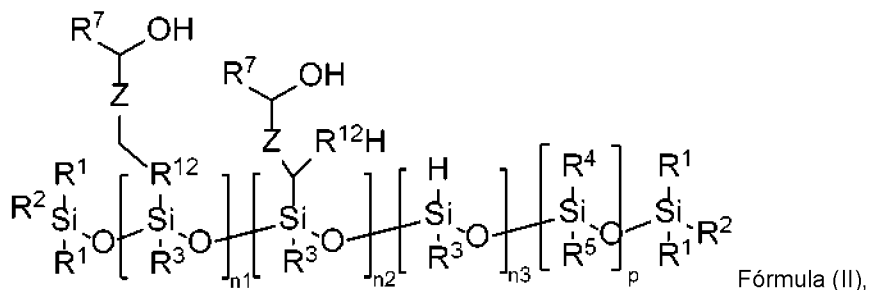
En la Fórmula (I), cada R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ pueden ser iguales o diferentes y en cada unidad m se seleccionan independientemente de entre hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de un grupo alquilo C₁-C₁₂, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, con la condición de que al menos uno de R¹⁰ y R¹¹ no sea hidrógeno y pueda contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de entre O, N, S o Se. Se prefiere que R⁸, R⁹ y R¹¹ sean hidrógeno y R¹⁰ sea un grupo fenilo o un grupo alquilo C₁-C₈ y, más preferentemente, un grupo alquilo C₁-C₄.

La cantidad de copolímero de polialquilenglicol de polisiloxano en cepillo funcionalizado con hidroxilo b) descrito en esta invención puede ser del 0,001 al 90 % en peso, preferentemente del 0,01 al 50 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 20 % en peso, basado en el peso total de la composición curable.

Primera síntesis ejemplar del compuesto b) de Fórmula (I)

La síntesis ejemplar para producir el copolímero de polialquilenglicol de polisiloxano en cepillo funcionalizado con hidroxilo comprende las etapas de:

a) hacer reaccionar un hidroxialquil alil éter que tiene un grupo alcohol primario o secundario con un polihidrosiloxano en condiciones anhidras y bajo catálisis de un catalizador de metal de transición cuyo metal de transición se selecciona de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica para proporcionar un prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo que tiene la Fórmula (II),



donde:

Z es un grupo alquileo C₁-C₈ que contiene O;

R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

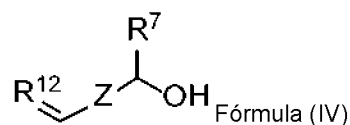
R¹² se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

R⁷ se selecciona de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

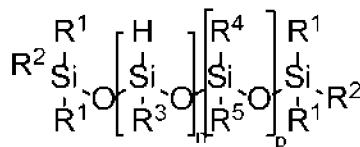
n₁ y n₂ es un número entero seleccionado independientemente de 0 a 1000, preferentemente de 2 a 500, más preferentemente de 5 a 100, con la condición de que ni n₁ ni n₂ sean 0;

n₃ es un número entero de 0 a 1000; y

p es un número entero de 0 a 1000, preferentemente de 1 a 500, más preferentemente de 5 a 100, dicho hidroxialquil alil éter conforme a la Fórmula (IV), y



donde Z, R¹² y R⁷ son como se ha definido anteriormente, dicho polihidridosiloxano conforme a la Fórmula (V)

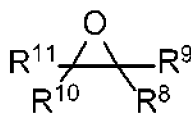


Fórmula (V)

5 donde:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y p son como se definió anteriormente; y
n es n₁+n₂+n₃, y

10 b) en presencia del prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo obtenido de Fórmula (II) y un catalizador, realizar una polimerización por apertura de anillo de al menos un monómero de óxido de alquileo que tiene Fórmula (III):



Fórmula (III)

15 donde:

20 cada R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo.

Las realizaciones preferidas de la invención con respecto a R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, Z, n₁, n₂, n₃, p y m son como se definieron anteriormente.

25 El polihidridosiloxano de Fórmula (V) contiene unidades -Si(R₄)(R₅)O-, por ejemplo, unidades de dimetilsiloxano, en la estructura principal. Se puede variar la relación entre las unidades -Si(H)(R₃)O- y las unidades -Si(R₄)(R₅)O-.

30 Es importante destacar que la reacción de hidrosililación anterior se realiza en condiciones anhidras y bajo catálisis, donde el catalizador utilizado es un catalizador de metal de transición cuyo metal de transición se selecciona de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica (<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>) y más generalmente del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y combinaciones de los mismos.

35 Como ejemplos ilustrativos pero no limitantes de dichos catalizadores se pueden mencionar: catalizadores de platino, tales como polvo negro de platino, platino soportado sobre polvo de sílice, platino soportado sobre polvo de alúmina, platino soportado sobre polvo de carbono (por ejemplo, carbón activado), ácido cloroplatínico, complejos de 1,3-diviniltetrametildisiloxano de platino, complejos de carbonilo de platino y complejos de olefina de platino; catalizadores de paladio, tales como paladio soportado sobre polvo de sílice, paladio soportado sobre polvo de alúmina, paladio soportado sobre polvo de carbono (por ejemplo, carbón activado), complejos de carbonilo de paladio y complejos de olefina de paladio; catalizadores de rutenio, tales como RhCl₃(Bu₂S)₃, 1,3-cetoenolato de rutenio y compuestos de carbonilo de rutenio, tales como 1,1,1-trifluoroacetilacetato de rutenio, acetilacetato de rutenio y dodecacarbonilo de rutenio; y, catalizadores de rodio, tales como rodio soportado sobre polvo de sílice, rodio soportado sobre polvo de alúmina, rodio soportado sobre polvo de carbono (por ejemplo, carbón activado), complejos de carbonilo de rodio y complejo de olefina de rodio. Los catalizadores preferidos adoptan la forma de dichos metales de transición soportados sobre un polvo tal como alúmina, sílice o carbono; el platino soportado sobre polvo de carbono es particularmente preferido para su uso como catalizador en el presente procedimiento.

45 Sin intención de limitar la cantidad catalítica de los catalizadores de metal de transición usados en la etapa de síntesis a) i) de esta realización, típicamente el catalizador se usa en una cantidad que proporciona de 0,0001 a 1 gramo de metal catalítico por equivalente de hidrógeno unido a silicio en el siloxano.

50 El progreso de la reacción y, en particular, el consumo del grupo insaturado del hidroxialquil alil éter se puede controlar mediante procedimientos conocidos. Aparte de esto, la reacción generalmente requiere un tiempo de 0,03 a 72 horas para completarse, más comúnmente de 0,25 a 30 o de 0,25 a 16 horas.

55 Una vez completada la reacción, es fácil eliminar cualquier compuesto sólido suspendido mediante, por ejemplo,

filtración, filtración de flujo cruzado o centrifugación. Además, el producto de reacción se puede elaborar, usando procedimientos conocidos en la técnica, para aislar y purificar el producto. Por ejemplo, cualquier solvente presente puede eliminarse mediante separación a presión reducida.

- 5 En la etapa b), el «injerto de» polimerización de al menos un monómero de óxido de alquileo en una estructura principal de polisiloxano en presencia de un catalizador, preferentemente catalizador de DMC, como se define en esta invención.

10 Los ejemplos de óxidos de alquileo utilizados en la etapa b) son: óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de isopentileno, óxido de 1,2-hexileno, óxido de 1,2-heptileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, metilglicidil éter, etilglicidil éter, alilglicidil éter, fenilglicidil éter, monoóxido de butadieno, monoóxido de isopreno, toliiglicidil éter, óxido de ciclohexeno, epóxido de ciclooctano, epóxido de ciclododecano, óxido de (+) -cis-limoneno, óxido de (+)-cis, trans-limoneno y óxido de (-)-cis, trans-limoneno; para esta invención se prefieren óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, con frecuencia denominado simplemente óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno y óxido de ciclohexeno. Se da particular preferencia al uso de óxido de propileno.

15 En caso de que se utilice más de un monómero de óxido de alquileo, cada R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} puede seleccionarse independientemente. En tal caso, cada R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} en la Fórmula (I) se seleccionan independientemente en cada unidad m.

20 Los catalizadores adecuados, que pueden usarse individualmente o en mezcla, incluyen: hidróxidos de metales alcalinos tales como KOH, NaOH y CsOH; hidróxidos de metales alcalinotérreos, tales como $Ca(OH)_2$ y $Sr(OH)_2$; alcóxidos de metales alcalinos, tales como KOMe, NaOMe, KOt-Bu y NaOt-Bu; alcóxidos de metales alcalinotérreos, tales como $Ca(OMe)_2$ y $Sr(OMe)_2$; y catalizador de cianuro de metal doble. Los catalizadores pueden emplearse típicamente en una cantidad del 0,05 a 0,5 % en peso, en función del peso total de los reactivos y pueden usarse como sólidos, soluciones o suspensiones. También es posible añadir solo parte del catalizador al comienzo de la reacción e introducir catalizadores adicionales en una o más porciones en un momento posterior; la última fracción añadida de catalizador puede ser idéntica o diferente al catalizador inicial y la cantidad de disolvente presente en cada adición de catalizador puede moderarse para garantizar la eficacia del catalizador.

25 En realizaciones preferidas de la invención, la reacción en la etapa b) está catalizada por un catalizador de cianuro de metal doble (DMC). En la técnica se conocen complejos catalíticos de cianuro de metal doble y los procedimientos mediante los cuales se pueden preparar dichos complejos. La atención del lector puede, por ejemplo, dirigirse a: los documentos US 2008/0167502 (BASF); US 2003/0158449 (Bayer); US 2003/0069389 (Shell); US 2004/0220430 (Repsol Química); US 2005/0065383 (Dow); WO2012/136657 A1 (Henkel AG & Co. KGaA); EP0894108 (arco); la patente de EE. UU. N.º 5,767,323 (Yiannakis y otros); y la patente de EE. UU. N.º 5,536,883 (Arco).

30 La cantidad de catalizador DMC requerida para la síntesis del copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo funcionalizado con hidroxilo según la presente invención está preferentemente en el intervalo de 10 a 5000 ppm, más preferentemente entre 50 y 500 ppm, en función del peso del producto final. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en un modo semidiscontinuo en el que el prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxialquilo de Fórmula (II) y la cantidad catalítica del catalizador, preferentemente catalizador de DMC, se cargan en el reactor y se precalientan al vacío para eliminar el agua accidental. Una porción del óxido de alquileo de Fórmula (III) se alimenta al reactor a la temperatura deseada. La activación del catalizador se observa por la disminución repentina de la presión, después de lo cual el resto del óxido de alquileo se añade continuamente a una determinada velocidad hasta que la cantidad requerida de monómero necesaria para lograr el peso molecular deseado del producto esté dentro del reactor. La temperatura de reacción para este procedimiento puede variar entre 0 y 300 °C, siendo especialmente deseable entre 60 y 240 °C.

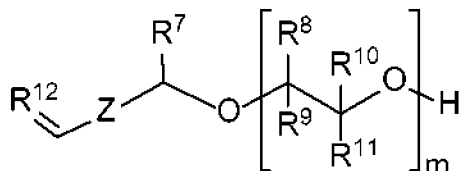
35 Si se desea, la oxialquilación se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, tal como un hidrocarburo aromático, de forma ilustrativa tolueno o benceno, o, alternativamente, un disolvente de hidrocarburo alifático que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, tal como heptano, hexano u octano. Cuando se usan disolventes, se prefieren los disolventes alifáticos con el fin de obviar las posibles asociaciones tóxicas relacionadas con el uso de disolventes de hidrocarburos aromáticos.

40 Según la vía sintética descrita anteriormente, se puede obtener un copolímero de polialquilenglicol de polisiloxano en cepillo funcionalizado con hidroxilo que contiene menos de 500 ppm de % de moles, preferentemente menos de 10 ppm de % de moles, más preferentemente menos de 2 ppm de % de moles, de resto de SiH, que no se convierte, basándose en los moles totales del átomo de silicio que constituye la estructura principal de polisiloxano.

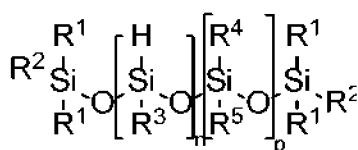
45 En virtud del «injerto de» polimerización, la segunda etapa de reacción b) ofrece la oportunidad de tener un control completo del número de cadenas laterales alcoxiladas en la estructura principal de polisiloxano, así como el control completo del grado de polimerización de las cadenas laterales de poliéter. Además de eso, se pueden evitar los subproductos de bajo peso molecular.

Segunda síntesis ejemplar del compuesto b) de Fórmula (I)

Según esta segunda síntesis ejemplar, dicho copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo funcionalizado con hidroxilo de Fórmula (I) se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la etapa de hacer reaccionar un hidroxialquilil éter que tiene un grupo alcohol primario, secundario o terciario de Fórmula (VI) con un polihidrosiloxano de Fórmula (V) en condiciones anhidras y bajo catálisis de un catalizador de metal de transición cuyo metal de transición se selecciona de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica,



Fórmula (VI)



Fórmula (V)

donde:

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, Z, m$ y p son como se definió anteriormente; y n es $n_1+n_2+n_3$.

Los compuestos que se ajustan a la Fórmula (VI) se derivan más adecuadamente como aductos de óxido de alquileo de alcoholes primarios o secundarios que tienen insaturación alílica. Los alcoholes adecuados que tienen insaturación alílica para su uso en la presente invención incluyen: alcohol alílico; alcohol metalílico; 3-buten-1-ol; isoprenol (3-metil-3-buten-1-ol); 2-metil-3-buten-1-ol; 2-metil-3-buten-2-ol; 1-penten-3-ol; 3-metil-1-penten-3-ol; y, 4-metil-1-penten-3-ol. Se da especial preferencia al uso de alcohol alílico o alcohol metalílico.

Dicho óxido de alquileo que se puede usar para preparar dicho hidroxialquil alil éter de Fórmula (VI) se puede representar mediante la Fórmula (III) como se define en esta invención. Los reactivos de óxido de alquileo adecuados incluyen uno o más de: óxido de propileno; óxido de 1,2-butileno; cis-2,3-epoxibutano; trans-2,3-epoxibutano; 1,2-epoxipentano; 1,2-epoxihexano; óxido de deceno; y, óxido de estireno. Se da particular preferencia al uso de óxido de propileno.

Puede emplearse cualquier procedimiento conocido para formar dichos aductos. Sin embargo, comúnmente, en presencia de un catalizador básico, una cantidad controlada de óxido de alquileo se mezcla lentamente con el alcohol precalentado durante un tiempo de reacción de hasta 20 horas y en una cantidad suficiente para formar el producto de reacción oxialquilado deseado. El alcohol insaturado debe estar libre de agua y, por lo tanto, puede eliminarse al vacío antes de precalentarse a una temperatura, típicamente, de 75 a 150 °C.

Durante la introducción del óxido, la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en la mezcla de reacción líquida y el grado actual de adición del óxido de alquileo en el iniciador insaturado se pueden controlar mediante procedimientos conocidos. Estos procedimientos incluyen, entre otros: procedimientos ópticos, tales como espectroscopía infrarroja y Raman; mediciones de viscosidad y flujo másico, después de la calibración adecuada; medición de la constante dieléctrica; y, cromatografía de gases.

Si se desea, la oxialquilación se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, tal como un hidrocarburo aromático, de forma ilustrativa tolueno o benceno, o, alternativamente, un disolvente de hidrocarburo alifático que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, tal como heptano, hexano u octano. Cuando se usan disolventes, se prefieren los disolventes alifáticos con el fin de obviar las posibles asociaciones tóxicas relacionadas con el uso de disolventes de hidrocarburos aromáticos.

Los catalizadores básicos adecuados son como se describió anteriormente en el primer ejemplo de síntesis.

Para completar, las citas ilustrativas que describen la alcoxilación del alcohol alílico incluyen: La patente estadounidense n.º 9,073,836; la patente estadounidense n.º 3,268,561; la patente estadounidense n.º 4,618,703; y, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1152.

El hidroxialquil-alil éter de Fórmula (VI) y el polihidridosiloxano de Fórmula (V) generalmente se hacen reaccionar a una relación molar de grupos alilo de dicho aducto a grupos SiH de dicho polisiloxano de 0,8:1 a 1,2: 1, en particular 1:1. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica o elevada. Además, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 25 a 250 °C y preferentemente de 70 a 200 °C. Y al llevar a cabo la reacción, se pueden usar o no disolventes orgánicos, pero, cuando se emplean, se prefieren disolventes tales como tolueno, xileno, heptano, dodecano, ditolilbutano, cumeno y mezclas de los mismos.

La reacción puede realizarse en condiciones anhidras y en presencia de un catalizador, donde el catalizador utilizado puede ser un catalizador de metal de transición cuyo metal de transición se selecciona de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica y más generalmente del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y combinaciones de los mismos como se describe con respecto a la primera síntesis ejemplar.

El progreso de la reacción y, en particular, el consumo del grupo insaturado del hidroxialquil alil éter se puede controlar mediante procedimientos conocidos. Aparte de esto, la reacción generalmente requiere un tiempo de 0,5 a 72 horas para completarse, más comúnmente de 1 a 30 o de 1 a 20 horas.

Una vez completada la reacción, es fácil eliminar cualquier compuesto sólido suspendido mediante, por ejemplo, filtración, filtración de flujo cruzado o centrifugación. Además, el producto de reacción, de Fórmula (I), se puede elaborar, usando procedimientos conocidos en la técnica, para aislar y purificar el producto. Por ejemplo, cualquier solvente presente puede eliminarse mediante separación a presión reducida.

Otros componentes

En realizaciones preferidas, la composición puede contener al menos un compuesto c) que tiene un grupo que contiene silicio hidrolizable y un peso molecular en el intervalo de 100 a 1000 g/mol. Este compuesto se utiliza como agente de reticulación y, además del grupo que contiene silicio hidrolizable, puede contener grupos funcionales adicionales. El compuesto puede ser un agente de acoplamiento de silano.

Este tipo de agente de acoplamiento se puede usar como un agente de pegajosidad, como un agente que influye en las propiedades físicas, como un agente de secado, como un adyuvante de dispersión o como un relleno o similares. En particular, dicho agente de acoplamiento de silano puede actuar como un promotor de la adhesión y aumentar la adhesión a diversas superficies, por ejemplo, vidrio, aluminio, acero inoxidable, zinc, cobre, mortero, PVC, resinas acrílicas, poliéster, polietileno, polipropileno y policarbonato. Dicho agente de acoplamiento de silano puede incluir grupos reactivos que contienen silicio que pueden definirse de manera análoga a los grupos descritos anteriormente junto con el componente polimérico a). De manera alternativa, los grupos también pueden ser los de la siguiente fórmula: $-(Si(R^1)_{2-e}(X)_e-O)_k-Si(R^1)_{3-d}X_d$, donde cada R^1 es el mismo que se definió para la fórmula (I), X se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo oxima, grupo alcoxi, un grupo acetoxi, un grupo lactato o un grupo malato, e es 0, 1 o 2, d es 0, 1, 2 o 3, donde d y e no son 0, y k es 0 o un número entero de 1 a 19, donde d no es 0 cuando k es 0.

El compuesto c) puede contener grupos funcionales adicionales, que incluyen, pero no se limitan a, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos mercapto, grupos epoxi, grupos carboxilo, grupos vinilo, grupos isocianato, grupos isocianurato, halógenos y similares.

Los ejemplos específicos de estos agentes de acoplamiento incluyen, entre otros, silanos que contienen grupos isocianato, tales como gamma-isocianato propiltrimetoxisilano, gamma-isocianato propiltriethoxisilano, gamma-isocianato propilmetildietoxisilano, gamma-isocianato propilmetildimetoxisilano, (isocianato metil)trimetoxisilano, (isocianato metil) metildimetoxisilano, (isocianato metil) trietoxisilano, (isocianato metil) trietoxisilano y (isocianato metil) dietoximetilsilano; silanos que contienen grupos amino, tales como gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropilmetildietoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil) aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil) aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil) aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminohexil)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(N-etilamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltriethoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano y N, N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina; silanos de tipo quimina, como N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triethoxisilil)-1- propanamina; silanos que contienen grupos mercapto, como gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildimetoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano y mercaptometiltriethoxisilano; silanos que contienen grupos epoxi, como el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano; carboxisilanos, tales como beta-carboxietiltriethoxisilano, beta-carboxietilfenilbis(2-

metoxietoxi)silano y N-beta-(carboximetil)aminoetil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano; silanos que contienen grupos insaturados del tipo vinilo, como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, gamma-acriloiloxipropilmetildimetoxisilano, gamma-acriloiloxipropiltriethoxisilano y metacriloiloximetiltrimetoxisilano; silanos que contienen halógeno, como el gammacloropropiltrimetoxisilano; y silanos de isocianurato, como el tris(3-trimetoxisililpropil)isocianurato. Además, se pueden usar productos parcialmente condensados o productos de reacción de los silanos mencionados anteriormente. Los aminosilanos se prefieren particularmente dentro del alcance de la presente invención.

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

La cantidad del agente de reticulación c) puede ser del 2,5 al 7 % en peso, más preferentemente del 2,7 al 6,5 % en peso, lo más preferentemente del 3 al 6 % en peso, basándose en el peso total de la composición curable.

Según las realizaciones preferidas según la invención, la composición curable también contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende plastificantes, estabilizadores, cargas, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de adhesión, auxiliares reológicos y/o disolventes.

Es concebible que la viscosidad de los materiales adhesivos, sellantes o de recubrimiento según la invención pueda ser demasiado alta para determinadas aplicaciones. La viscosidad generalmente se puede reducir o ajustar de manera fácil y adecuada mediante el uso de un diluyente reactivo, sin dar como resultado efectos de desmezclado (por ejemplo, migración de plastificante) en el compuesto curado.

El diluyente reactivo tiene preferentemente al menos un grupo funcional que reacciona con la humedad o el oxígeno atmosférico, por ejemplo, después de la aplicación. Los ejemplos de dichos grupos son grupos sililo, grupos isocianato, grupos insaturados vinílicos y sistemas insaturados múltiples.

Todos los compuestos que son miscibles con los materiales adhesivos, sellantes o de recubrimiento con reducción de la viscosidad y que tienen al menos un grupo que es reactivo con el aglutinante pueden usarse como diluyente reactivo.

La viscosidad del diluyente reactivo es preferentemente inferior a 20.000 mPas, con particular preferencia de aproximadamente 0,1-6000 mPas, muy particularmente de aproximadamente 1-1000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, husillo 7, 10 rpm).

Los siguientes materiales, por ejemplo, se pueden usar como diluyentes reactivos: polialquilenglicoles que reaccionan con iso-cianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilanos y alquiltriethoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildi-metoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO Trimetoxi), isoociltriethoxisilano (IO Triethoxi, Wacker), M-trimetoxisilano-O-metil-carbamato (XL63, Wacker), M-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano e hidroxisilatos parciales de estos compuestos.

Los siguientes polímeros de Kaneka Corp. también se pueden utilizar como diluyente reactivo: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

Asimismo, se pueden usar poliéteres modificados con silano que se derivan, por ejemplo, de la reacción de isocianatosilano con tipos Synalox.

También son utilizables como diluyentes reactivos los polímeros que se pueden producir a partir de una estructura orgánica mediante injerto con un vinilsilano o haciendo reaccionar poliol, poliisocianato y alcoxisilano.

Se entiende que un poliol significa un compuesto que puede contener uno o más grupos hidroxilo (OH) en la molécula. Los grupos OH pueden ser primarios, así como secundarios o terciarios.

Los ejemplos de alcoholes alifáticos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol y glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener adicionalmente grupos funcionales adicionales tales como ésteres, carbonatos y amidas.

Para producir los diluyentes reactivos preferidos según la invención, el componente de poliol correspondiente en cada

caso se hace reaccionar con un isocianato al menos difuncional. Como isocianato al menos difuncional, cualquier isocianato que tenga al menos dos grupos isocianato es adecuado en principio; sin embargo, dentro del alcance de la presente invención, se prefieren generalmente los compuestos que tienen de dos a cuatro grupos isocianato, en particular dos grupos isocianato.

El compuesto que está presente como diluyente reactivo dentro del alcance de la presente invención tiene preferentemente al menos un grupo alcoxisililo, siendo preferidos los grupos di- y trialcóxilisilo entre los grupos alcoxisililo.

Son adecuados como poliisocianatos para producir un diluyente reactivo, por ejemplo, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de ciclobutano-1,3, diisocianato de ciclohexano-1,3- y -1,4, fumarato de bis (2-isocianatoetil) y mezclas de dos o más de los mismos, diisocianato de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de hexahidro-1,3- o -1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, diisocianato de naftaleno-1,5, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilo (MDI) o diisocianato de hidrógeno completamente hidrogenado (MDI), o sus derivados cicloalquílicos parcial o totalmente hidrogenados, por ejemplo el MDI totalmente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos con alquilo, por ejemplo mono-, di-, tri- o tetraalquildisocianato de difenilmetano y sus derivados cicloalquílicos parcial o totalmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, bis-isocianatoetil éster de ácido ftálico, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometil éter-4,4'-difenil diisocianato, diisocianatos que contienen azufre y que se obtienen haciendo reaccionar 2 mol de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o dihidroxidihexilsulfuro, los di- y triisocianatos de ácidos grasos dímeros y trímeros, o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

Los isocianatos trivalentes o de valencia superior, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante oligomerización de diisocianatos, en particular mediante oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente, también se pueden usar como poliisocianatos. Los ejemplos de dichos poliisocianatos trivalentes y de mayor valencia son los triisocianuratos de HDI o IPDI o mezclas de los mismos o triisocianuratos mezclados de los mismos, y el poliisocianato de polifenilmetileno, que se puede obtener mediante fosgenación de productos de condensación anilina-formaldehído.

Se pueden usar disolventes y/o plastificantes además de o en lugar de un diluyente reactivo para reducir la viscosidad de la composición según la invención.

Hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de éster, cetoalcoholes, cetoéteres, cetoésteres y ésteres de éter son adecuados como solventes.

La composición curable según la invención también puede contener plastificantes hidrófilos. Estos se utilizan para mejorar la absorción de humedad y, por lo tanto, para mejorar la reactividad a bajas temperaturas. Son adecuados como plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácido abiético, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de C, ésteres de ácidos grasos epoxidados, ésteres y grasas de ácidos grasos, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de C, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebáico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico y ésteres basados en nitrocelulosa y acetato de polivinilo, y mezclas de dos o más de los mismos.

Entre los ésteres de ácido ftálico adecuados, por ejemplo, se encuentran ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioundecilo o ftalato de butilbencilo, y entre los adipatos se encuentran adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, succinato de diisodecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo.

Igualmente adecuados como plastificantes son los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o mezclas de dos o más éteres diferentes de dichos alcoholes, por ejemplo, éter dioctílico (obtenible como Cetiol OE, Cognis Deutschland GmbH, Dusseldorf).

Los polietilenglicoles que están cerrados por un grupo terminal también son adecuados como plastificantes. Son ejemplos los éteres dialquílicos de C1-C4 de polietilenglicol o polipropilenglicol, en particular los éteres dimetilílicos o dietílicos de dietilenglicol o dipropilenglicol, y las mezclas de dos o más de los mismos.

Sin embargo, se prefieren particularmente como plastificantes los polietilenglicoles que están cerrados por un grupo terminal, tales como los éteres dialquílicos de polietilenglicol o los éteres dialquílicos de polipropilenglicol, en los que el radical alquilo tiene de uno a cuatro átomos de C, y en particular los éteres dimetilílicos y dietílicos de dietilenglicol y dipropilenglicol. En particular, se logra un curado aceptable, incluso en condiciones de aplicación bastante desfavorables (baja humedad, baja temperatura) con dimetildietilenglicol. Se hace referencia a la literatura relevante

en química técnica para obtener más detalles sobre los plastificantes.

Igualmente adecuados como plastificantes dentro del alcance de la presente invención son los diuretanos, que pueden producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar dioles que tienen grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, seleccionando la estequiometría de tal manera que esencialmente todos los grupos OH libres reaccionen. Cualquier exceso de isocianato puede eliminarse posteriormente, por ejemplo, mediante destilación de la mezcla de reacción. Otro procedimiento para producir diuretanos es hacer reaccionar alcoholes monofuncionales con diisocianatos, preferentemente haciendo reaccionar todos los grupos NCO.

La composición curable según la invención también puede contener hasta aproximadamente el 20 % en peso de promotores de la adhesión habituales (agentes de pegajosidad). Son adecuados como promotores de adhesión, por ejemplo, resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona/indeno, resinas petroquímicas alifáticas y resinas fenólicas modificadas. Dentro del alcance de la presente invención, son adecuadas, por ejemplo, las resinas de hidrocarburos que se obtienen por polimerización de terpenos, principalmente α - o p -pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros generalmente tiene lugar catiónicamente con iniciación con catalizadores Friedel-Crafts. Las resinas de terpeno también incluyen, por ejemplo, copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, isopreno y similares. Las resinas indicadas se usan, por ejemplo, como promotores de adhesión para adhesivos de contacto y materiales de recubrimiento. Igualmente adecuadas son las resinas fenólicas de terpeno, que se producen 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 miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Igualmente adecuadas como aditivos dentro del alcance de la presente invención son las resinas de colofonia y derivados de las mismas, por ejemplo, ésteres de las mismas.

A menudo es conveniente estabilizar aún más las composiciones según la invención contra la humedad penetrante mediante el uso de agentes de secado para extender aún más la vida útil.

Dicha mejora en la vida útil se puede lograr, por ejemplo, mediante el uso de agentes de secado. Todos los compuestos que reaccionan con el agua para formar un grupo que es inerte con respecto a los grupos reactivos presentes en la composición, y que en el proceso preferentemente experimentan pocos cambios en su peso molecular, son adecuados como agente de secado. Además, la reactividad de los agentes de secado con respecto a la humedad que ha penetrado en la composición debe ser superior a la reactividad de los grupos del polímero que porta grupos sililo según la invención presente en la composición.

Los isocianatos, por ejemplo, son adecuados como agente de secado.

Los silanos se utilizan ventajosamente como agente de secado. Los ejemplos son vinilsilanos tales como 3-vinilpropiltrietoxisilano, silanos de oxima tales como metil-O,O'-O"-butan-2-ona-trioximosilano u O,O',O",O"-butan-2-ona-tetraoximosilano (N.º CAS 022984-54-9 y 034206-40-1), o benzamidosilanos tales como bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (N.º CAS 16230-35-6) o carbamatosilanos tales como carbamatometiltrimetoxisilano. Sin embargo, también es posible el uso de metil-, etil- o viniltrimetoxisilano o tetrametil- o tetraetiletoxosilano. Con respecto a la eficacia y el coste, aquí se prefieren particularmente viniltrimetoxisilano y tetraetiletoxosilano.

Igualmente adecuados como agentes de secado son los diluyentes reactivos mencionados anteriormente, siempre que tengan un peso molecular (M_n) de menos de aproximadamente 5000 g/mol y tengan grupos terminales cuya reactividad con respecto a la humedad penetrada sea al menos tan alta como, preferentemente mayor que, la reactividad de los grupos reactivos del polímero que porta grupos sililo según la invención.

Por último, también se pueden usar ortoformiatos u ortoacetatos de alquilo, por ejemplo, ortoformiato de metilo o etilo, ortoacetato de metilo o etilo, como agente de secado,

La composición curable según la invención contiene generalmente de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 6 % en peso de agente de secado.

La composición curable según la invención puede contener adicionalmente cargas. Los ejemplos adecuados aquí son tiza, polvo de cal, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, sílex, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas. Además, también se pueden usar rellenos orgánicos, en particular negro de carbón, grafito, fibra de madera, harina de madera, aserrín, celulosa, algodón, pulpa, astillas de madera, paja picada y paja. Además, se pueden añadir fibras cortas como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliácridonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar o también fibra de polietileno. El aluminio en polvo también es adecuado como relleno.

Los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados tienen ventajosamente un área de superficie BET de 10 a 90 m²/g. Durante el uso, no causan un aumento adicional en la viscosidad de la composición según la invención, pero contribuyen al fortalecimiento del producto curado.

Del mismo modo, es concebible utilizar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados que tengan un área de superficie BET más grande, ventajosamente 100-250 m²/g, en particular 110-170 m²/g, como relleno. Debido a la mayor área de superficie BET, se puede obtener el mismo efecto, por ejemplo, fortalecer el producto curado, a una fracción en peso menor. Por lo tanto, se pueden utilizar sustancias adicionales para mejorar la composición según la invención con respecto a otros requisitos.

Además, las esferas huecas que tienen una cubierta mineral o una cubierta de plástico son adecuadas como relleno. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que están disponibles comercialmente con el nombre comercial de Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen en el documento EP 0 520 426 B1, por ejemplo. Estos están compuestos por sustancias inorgánicas u orgánicas, cada una con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente 500 µm o menos.

Para algunas aplicaciones, se prefieren los rellenos que imparten tixotropía a las composiciones. Dichos rellenos también se describen como adyuvantes reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos o plásticos hinchables tales como PVC. Para permitir que se presionen fácilmente a partir de un dispositivo de dosificación adecuado (un tubo, por ejemplo), dichas composiciones tienen una viscosidad de 3000 a 15 000 mPas, preferentemente de 40 000 a 80 000 mPas, o también de 50 000 a 60 000 mPas.

Los rellenos se utilizan preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, en función del peso total de la composición curable.

La composición curable según la invención puede contener adicionalmente al menos un catalizador de curado hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,01 a 3 % en peso, en función del peso total de la composición curable.

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

Se puede usar el complejo de titanio como se describe en el documento DE102014212291 A1.

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

Un objeto adicional de la presente invención se refiere al uso de la composición según la invención como adhesivo, sellante o material de recubrimiento, preferentemente para la modificación de energías superficiales. La composición según la invención también se puede utilizar como un compuesto de relleno o para producir piezas moldeadas. Un campo de aplicación adicional de las composiciones según las invenciones es el uso como compuesto de taponamiento, llenado de orificios o espumado. Por lo tanto, las composiciones según la invención son adecuadas para unir adhesivamente plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales a base de madera, papel, materiales a base de papel, caucho y textiles, para pegar suelos, sellar elementos de construcción, ventanas, revestimientos de paredes y suelos, y juntas en general. A este respecto, los materiales en cada caso pueden estar unidos adhesivamente a sí mismos o con cualquier otro de los materiales indicados.

Varias características y realizaciones de la descripción se describen en los siguientes ejemplos, que pretenden ser representativos y no limitativos.

se cargaron junto con 0,015 g del catalizador DMC (500 ppm basado en la cantidad del copolímero) y 20,0 g de heptano en un autoclave con agitación de 100 ml. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente con agitación constante a 350 rpm durante varios minutos al vacío (0,001 bar) y atmósfera de argón (1 bar). A continuación, se aumentó la temperatura de reacción a 110 °C. Después de alcanzar esta temperatura, se añadieron 7,0 ml de óxido de propileno (PO) a la mezcla de reacción y se agitó constantemente a 350 rpm. Después de la filtración, el disolvente y las trazas de monómero sin reaccionar se eliminaron al vacío (0,001 bar) durante tres horas. Se encontró que el rendimiento del producto era del 90 %.

Ejemplo 4: F1 a F10 se prepararon mezclando las materias primas enumeradas en la Tabla 1, donde la formulación de base alcoxi consiste en una mezcla del 70 % en peso de polidimetilsiloxano terminado en α , ω -dimetoxivinilo con una viscosidad de 80000 cST (véase el procedimiento exacto US5663269), 20 % en peso de polidimetilsiloxano con viscosidad de 1000 cST, 9,8 % en peso de sílice pirógena hidrófoba y 0,2 % en peso de titanato de tetra-n-butilo. F2 a F8 son según la presente invención con diferentes cantidades de copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo preparado en el Ejemplo 3. En lugar del copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo, F9 y F10 contienen PPG lineal con dos grupos OH terminados (Acclaim 8200) y PPG ramificado con tres grupos OH terminados (Acclaim 6300), respectivamente.

Tabla 1: Formulaciones

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Formulación de base alcoxi [% en peso]	100	99	90	80	70	60	50	40	90	90
copolímero de polisiloxano-polialquilenglicol en cepillo [% en peso]	-	1	10	20	30	40	50	60	-	-
Acclaim 8200 [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
Acclaim 6300 [% en peso]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10

Medición del tiempo de formación de la piel: La determinación del tiempo de formación de la piel se llevó a cabo en condiciones climáticas estándar (23 +/- 2 °C, humedad relativa 50 +/- 5 %). La temperatura del sellante debe ser de 23 +/- 2 °C, con el sellante almacenado durante al menos 24 h de antemano en el laboratorio. El sellante se aplicó a una hoja de papel y se extendió con una espátula para formar una piel (grosor de aproximadamente 2 mm, ancho de aproximadamente 7 cm). El cronómetro se puso en marcha inmediatamente. A intervalos, la superficie se tocó ligeramente con la yema del dedo y se retiró el dedo, con suficiente presión sobre la superficie para que permanezca una impresión en la superficie cuando se alcanzó el tiempo de formación de la piel. El tiempo de formación de la piel se alcanzó cuando el compuesto de sellado ya no se adhiere a la punta del dedo.

Medición de la dureza ShoreA: El procedimiento se llevó a cabo en cumplimiento de la norma ISO 868.

Medición de ángulos de contacto: El instrumento de medición de ángulos de contacto OCA 40 Micro de la empresa DataPhysics, la Cátedra de Tecnología de Fluidos y Microfluidos, se utilizó para la medición y evaluación automática de ángulos de contacto estáticos y dinámicos según el procedimiento generalizado de longitud - altura para la disposición de gotas sobre fibras, el ángulo de contacto estático y dinámico de objetos microscópicos por el procedimiento de gotas sésiles y la determinación automática de la energía libre superficial de los sólidos y sus componentes. Se dejó caer una gota de agua destilada con un volumen definido en la superficie. El ángulo de contacto se midió al principio y después de 30, 60 y 90 segundos.

Ensayo antiadhesivo: Esta prueba es para determinar las propiedades adhesivas de una superficie sellante hacia las células fúngicas. El procedimiento se puede utilizar con células de levadura o esporas de moho. Después de una fase de sedimentación y adhesión de 60 min, se lavan las superficies y se lavan las células restantes utilizando una solución de detergente. Posteriormente, se determina el recuento de células de esa solución mediante diluciones en serie de siembra en placa.

Preparación de la suspensión de células: Las células de levadura se lavaron de una placa bien cultivada usando un bucle de inoculación y amortiguador (Tween80 al 0,2%; NaCl al 0,9%). La suspensión se filtró a través de lana de vidrio estéril para eliminar los fragmentos de hifas. Las células se lavaron mediante centrifugación y resuspensión en agua del grifo esterilizada en autoclave. Este procedimiento se repitió una vez. El recuento de gérmenes se ajustó a $\sim 1,0E+04$ midiendo la densidad óptica a 600 nm o empleando un hemocitómetro o procedimientos similares.

Procedimiento de prueba: Para cada muestra, se cortaron seis muestras para que encajaran en placas estándar de seis pocillos (20x20 mm). Los pocillos se llenaron con suspensión celular asegurando que las muestras estuvieran completamente superpuestas. Los pocillos se incubaron a TA durante 60 min para que las células LED sedimentaran y se adhirieran a la superficie. Posteriormente, cada espécimen se extrajo con fórceps. El lavado se llevó a cabo sumergiendo lentamente la muestra en cinco vasos de precipitados de 1 l consecutivos llenos de agua. La

recuperación celular se logró al colocar la muestra en un tubo con perlas de vidrio y 5 ml de tampón (0,3 % de Tween80; 0,9 % de NaCl; 0,1 % de Trypton). Los tubos se agitaron en un agitador rotatorio durante 5 min a 200 rpm. Se realizó una determinación del recuento de gérmenes de cada solución utilizando diluciones en serie y un medio de agar adecuado (por ejemplo, agar de mosto). La media y la desviación estándar se calcularon a partir de cada conjunto de seis muestras. El recuento medio de gérmenes de cada muestra se comparó con una muestra de control adecuada.

Los resultados de las mediciones del ángulo de contacto se presentan en la Tabla 2. F1 no mostró ningún cambio en el ángulo de contacto durante el tiempo, mientras que F2 a F8 mostraron un fuerte efecto de propagación (disminución del ángulo de contacto) de la gota de agua durante el tiempo. En algunos casos, el cambio del ángulo de contacto después de 90 segundos puede ser de más de 20 grados. Esta invención describe polímeros con una microestructura ramificada especial, así como la combinación de diferentes grupos químicos que da como resultado un aumento de la energía superficial del material. Por lo tanto, las gotas de agua tienden a extenderse en mayor medida en las formulaciones que contienen los copolímeros de cepillo según la presente invención, dando como resultado una evaporación de agua más rápida y, en última instancia, una menor humedad superficial. F9 y F10 mostraron una ligera dispersión de gotas a lo largo del tiempo.

Tabla 2

	Tiempo de formación de piel (min)	ShoreA 7d	Ángulo de contacto (°) t(0), t(30), t(60), t(90)
F1	90	19,0	103,9, 106,4, 104,8, 104,6
F2	45	18,3	106,1, 105,3, 102,0, 99,9
F3	40	21,3	95,9, 91,9, 86,1, 82,0
F4	55	24,3	95,4, 89,9, 85,8, 82,5
F5	50	21,7	110,7, 99,0, 92,3, 89,5
F6	60	17,0	93,0, 88,1, 81,4, 78,5
F7	70	17,7	96,2, 86,6, 81,3, 79,0
F8	40	19,7	97,5, 74,1, 71,4, 69,9
F9	70	19,7	86,2, 84,1, 83,2, 83,1
F10	80	18,0	95,2, 93,6, 92,7, 92,3

La Tabla 3 muestra los resultados para el ensayo antiadhesión contra levaduras negras de F2 a F8 en comparación con F1 como referencia. Se logró una gran mejora de las propiedades antiadherentes con F2 a F8.

Tabla 3

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Número de germinación en comparación con F1 (%)	100	31	24	35	43	49	36	55

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que comprende

5 a) al menos un polímero que tiene al menos un grupo que contiene silicio de Fórmula (A)

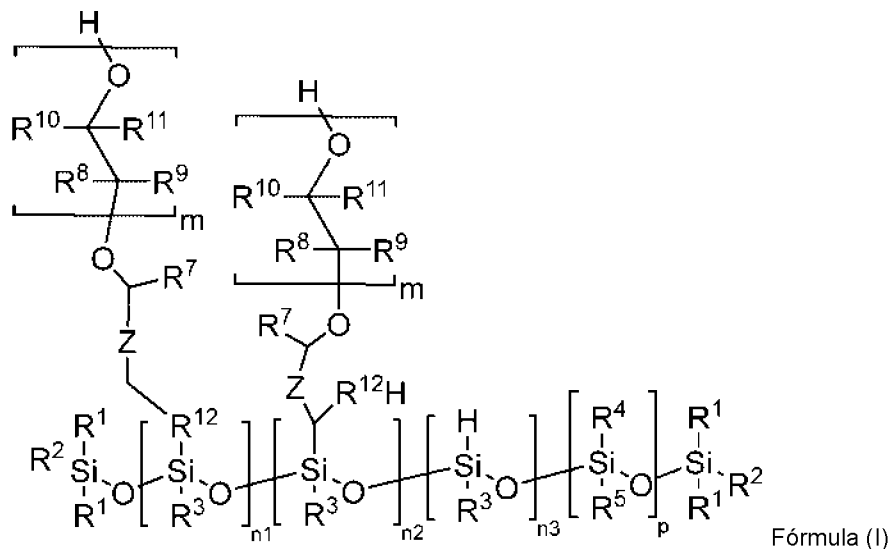


donde

10 cada R^1 se selecciona independientemente de un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$, donde cada R^2 se selecciona independientemente de un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de C;

15 cada Y se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable; y k es 0, 1 o 2;

b) al menos un copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo funcionalizado con hidroxilo representado por la Fórmula (I)



donde:

Z es un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_8$ que contiene O;

25 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo, donde R^3 , R^4 y R^5 pueden seleccionarse independientemente en cada unidad n_1 , n_2 , n_3 y p;

R^{12} se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

30 R^7 se selecciona de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y en cada unidad m se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

35 n_1 y n_2 es un número entero seleccionado independientemente de 0 a 1000, preferentemente de 2 a 500, más preferentemente de 5 a 100, con la condición de que ni n_1 ni n_2 sean 0;

n_3 es un número entero de 0 a 1000;

p es un número entero de 0 a 1000, preferentemente de 1 a 500, más preferentemente de 5 a 100; y

m es un número entero de 1 a 1500, preferentemente de 1 a 1000.

40 2. La composición curable según la reivindicación 1, donde el polímero a) tiene una estructura principal polimérica que se selecciona de entre resinas alquídicas, polímeros de (met)acrilato y polímeros de (met)acrilamida y las sales de los mismos, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, polisiloxanos y copolímeros compuestos de al menos dos de las clases de polímeros

mencionadas anteriormente.

3. La composición curable según la reivindicación 1 o 2, donde dicho copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo funcionalizado con hidroxilo tiene el peso molecular promedio en número (Mn) de 1000 a 200,000 g/mol, preferentemente de 2000 a 100,000 g/mol, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel según el procedimiento mencionado en la descripción.

4. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde en la Fórmula (I):

R^7 se selecciona de un grupo alquilo C_1-C_{12} , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente un grupo alquilo C_1-C_8 , más preferentemente un grupo metilo; y/o

R^{12} es CR^a_2 donde cada R a puede ser igual o diferente y se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{12} , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente ambos R a son hidrógeno.

5. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde en la Fórmula (I) cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se selecciona independientemente de un grupo alquilo C_1-C_{12} , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener al menos un heteroátomo, preferentemente un grupo alquilo C_1-C_8 o un grupo arilo C_6-C_{18} .

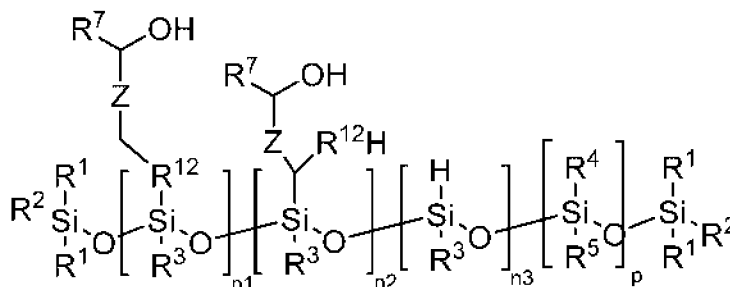
6. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde en la Fórmula (I)

R^8 , R^9 y R^{11} son hidrógeno; y

R^{10} es un grupo fenilo o un grupo alquilo C_1-C_8 , preferentemente un grupo alquilo C_1-C_4 .

7. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo funcionalizado con hidroxilo se puede obtener mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

a) hacer reaccionar un hidroxialquil alil éter que tiene un grupo alcohol primario o secundario con un polihidrosiloxano en condiciones anhidras y bajo catálisis de un catalizador de metal de transición cuyo metal de transición se selecciona de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica para proporcionar un prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo que tiene la Fórmula (II),



Fórmula (II)

donde:

Z es un grupo alquilenos C_1-C_8 que contiene O;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

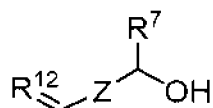
R^{12} se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

R^7 se selecciona de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo;

n_1 y n_2 es un número entero seleccionado independientemente de 0 a 1000, preferentemente de 2 a 500, más preferentemente de 5 a 100, con la condición de que ni n_1 ni n_2 sean 0;

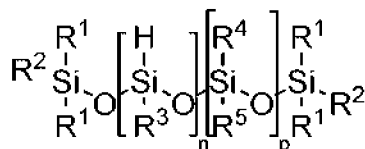
n_3 es un número entero de 0 a 1000; y

p es un número entero de 0 a 1000, preferentemente de 1 a 500, más preferentemente de 5 a 100, dicho hidroxialquil alil éter conforme a la Fórmula (IV), y



Fórmula (IV)

donde Z, R¹² y R⁷ son como se ha definido anteriormente, dicho polihidridosiloxano conforme a la Fórmula (V)

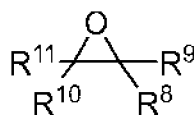


Fórmula (V)

donde:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y p son como se definió anteriormente; y
n es n₁+n₂+n₃,

b) en presencia del prepolímero de polisiloxano funcionalizado con hidroxilo obtenido de Fórmula (II) y un catalizador, realizar una polimerización por apertura de anillo de al menos un monómero de óxido de alquileo que tiene Fórmula (III):

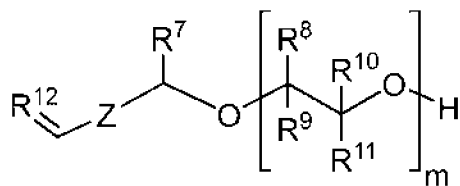


Fórmula (III)

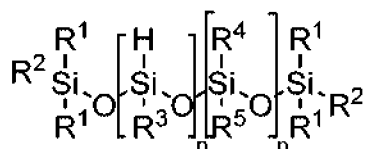
donde:

cada R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de hidrógeno o un residuo de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede contener al menos un heteroátomo.

8. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho copolímero de polisiloxano polialquilenglicol en cepillo funcionalizado con hidroxilo se puede obtener mediante un procedimiento que comprende la etapa de hacer reaccionar un hidroxialquil alil éter que tiene un grupo alcohol primario, secundario o terciario de Fórmula (VI) con un polihidridosiloxano de Fórmula (V) en condiciones anhidras y bajo catálisis de un catalizador de metal de transición cuyo metal de transición se selecciona de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica



Fórmula (VI)



Fórmula (V)

donde:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², Z, m y p son como se definieron anteriormente; y
n es n₁+n₂+n₃.

9. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la composición como compuesto c) contiene un aminosilano, preferentemente seleccionado del grupo que comprende bis(trimetilsilil)amina, aminopropiltriethoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis[(3-trietoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]amina, aminopropilmetildietoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropilmetildimethoxisilano, 3-(N-fenilamino) propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimethoxisilano, 3-(*M,M*-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimethoxisilano, y combinaciones de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.

10. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la composición curable contiene adicionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende plastificantes, estabilizantes, rellenos, diluyentes reactivos, agentes de secado, promotores de adhesión, estabilizantes UV, adyuvantes reológicos, disolventes y mezclas de los mismos.

11. Un material adhesivo, sellante o de recubrimiento que comprende la composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Utilización de la composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en un material adhesivo, sellante o de recubrimiento, preferentemente para la modificación de energías superficiales.