

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 785**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2017** **E 17206707 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.02.2022** **EP 3498748**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 908 785 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos sililados y métodos para preparación de los mismos

5 La presente invención se refiere a poliuretanos sililados que se pueden obtener haciendo reaccionar al menos un poliol, al menos un poliisocianato y al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en este documento y sus métodos de preparación, composiciones curables que comprenden el poliuretano sililado y su uso como adhesivo, sellador, espuma en aerosol y/o recubrimiento.

10 Los adhesivos y selladores de curado por humedad han desempeñado un papel importante en muchas aplicaciones técnicas durante años. Además de los adhesivos y selladores de poliuretano que tienen grupos isocianato libres y los adhesivos y selladores de silicona tradicionales a base de dimetilpolisiloxanos, también ha ganado terreno en los últimos tiempos el uso de los denominados adhesivos y selladores modificados con silano.

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

20 En comparación con los adhesivos y selladores de poliuretano, los adhesivos y selladores modificados con silano se distinguen por un amplio espectro de adherencia sobre un amplio rango de sustratos sin pretratamiento superficial con cebadores, y tienen la ventaja de estar libres de grupos isocianato, en particular diisocianatos monoméricos. Todos los grupos isocianato se hacen reaccionar completamente durante el método del prepolímero para obtener enlaces de uretano o urea. Sin embargo, la formación de grupos uretano y urea provoca un aumento significativo en la viscosidad del prepolímero debido a los fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares. Especialmente los enlaces de urea pueden formar no solo uno, sino dos enlaces de hidrógeno, lo que tiene una gran contribución al aumento de la viscosidad. El aumento de la viscosidad limita la procesabilidad del producto final y debe evitarse en algunos casos. Por esta razón, los prepolímeros modificados con silano libres de urea son de gran interés.

30 Los aminoalcoxisilanos se utilizan con frecuencia en formulaciones de adhesivos como agentes de protección en extremos poliméricos para composiciones curables por humedad. Los agentes de protección en extremos más comunes son los alcoxisilanos funcionalizados con amina primaria, que son extremadamente reactivos con muchos electrófilos como, por ejemplo: isocianatos, aldehídos y anhídridos. Esto los hace difíciles de manipular y almacenar. Además, las reacciones rápidas y altamente exotérmicas imponen dificultades de procesamiento y seguridad en la producción a gran escala de prepolímeros. Las altas tasas de reacción a menudo dan como resultado una baja selectividad de reacción y oligomerización.

40 El documento DE 10 2008 020979 A1 divulga poliuretanos sililados que pueden obtenerse: i) reacción de al menos un compuesto de poliol, que tiene un peso molecular de 4000 a 20,000 dalton, con un exceso estequiométrico de diisocianato para formar un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato; y, posteriormente, hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con uno o más silanos terminados en OH. En este documento se propone que el silano terminado en OH se puede obtener haciendo reaccionar un aminosilano, que tiene grupos amino primarios o secundarios, entre otros con propiolactona, butirolactona y caprolactona.

45 Los documentos EP 2852649 A1, EP 2832757 A1, y EP 2268650 A1 divulgan polímeros que contienen grupos silano basados en hidroxisilanos obtenidos por reacción de aminosilanos con lactidas o lactonas no sustituidas o monosustituidas que pueden causar problemas de estabilidad.

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

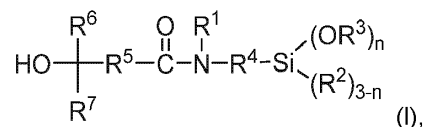
55 Se ha encontrado que los problemas se resuelven introduciendo un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) que es significativamente menos nucleofílico y, por lo tanto, es considerablemente menos reactivo, lo que permite un mejor control de la reacción y una mayor estabilidad al almacenamiento. Además, el alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) no forma enlaces urea con compuestos con funcionalidad isocianato, y por lo tanto puede reducir la viscosidad de los prepolímeros obtenidos, manteniendo o incluso mejorando las propiedades mecánicas y adhesivas. Además, la nucleofilicidad de la funcionalidad hidroxilo es muy similar a la del polímero con funcionalidad hidroxilo y, por lo tanto, es posible no solo una preparación de prepolímero en varias etapas, sino también en una sola etapa.

60 La presente invención proporciona un poliuretano sililado que puede obtenerse haciendo reaccionar:

a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol;

65 b) al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato; y

c) al menos un alcóxilisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I)



en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R⁵ se selecciona de un residuo de alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

n es 1, 2 o 3.

El término "al menos uno", como se usa en el presente documento, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Con referencia a un ingrediente, la indicación se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por lo tanto, "al menos un polímero" significa, por ejemplo, al menos un tipo de polímero, es decir, que se puede usar un tipo de polímero o una mezcla de varios polímeros diferentes.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno, una" y "el, la" incluyen tanto los referentes singulares como los plurales, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

Los términos "que comprende" y "comprende" tal como se utilizan en este documento son sinónimos de "que incluye", "incluye", "que contiene" o "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros adicionales no enumerados, elementos o etapas del método.

La indicación de puntos finales numéricos incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de los rangos respectivos, así como los puntos finales citados.

Cuando las cantidades, concentraciones, dimensiones y otros parámetros se expresan en forma de un rango, un rango preferible, un valor límite superior, un valor límite inferior o valores límite y superior preferibles, debe entenderse que cualquier rango que se pueda obtener combinando cualquier límite superior o valor preferencial con cualquier límite inferior o valor preferencial también se divulgan específicamente, independientemente de si los rangos obtenidos se mencionan claramente en el contexto.

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

Un "poliol" se entiende para los fines de la presente invención como un polímero que tiene al menos dos grupos hidroxilo. En principio, pueden usarse como poliol muchos polímeros que llevan al menos dos grupos hidroxilo, tales como poliéster polioles, policaprolactonas, polibutadienos o poliisoprenos, así como sus productos de hidrogenación, o también poliacrilatos o polimetacrilatos. También se pueden usar mezclas de diferentes polioles.

De acuerdo con la presente invención, como poliol se usa preferiblemente un poliéter poliol. Un "poliéter" se entiende para los fines de la presente invención como un polímero cuya unidad repetitiva contiene funcionalidades éter C-O-C en la cadena principal. Los polímeros que tienen grupos éter laterales, tales como los éteres de celulosa, los éteres de almidón y los polímeros de éter vinílico, así como los poliacetales, no están cubiertos por esta definición.

Los polímeros que contienen poliéteres como esqueleto tienen una estructura flexible y elástica con la que se pueden fabricar composiciones que tienen propiedades elásticas sobresalientes. Los poliéteres no solo son flexibles en su esqueleto, sino también fuertes al mismo tiempo. Así, por ejemplo, los poliéteres (a diferencia de, por ejemplo, los poliésteres) no son atacados ni descompuestos por el agua y las bacterias.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el polioli es un polioxialquileno, en particular poli(propilenglicol) y poli(etilenglicol).

- 5 Los poliéteres que han sido modificados por polímeros alílicos o vinílicos también son adecuados para usar como componente de polioli. Productos tales como estos se pueden obtener, por ejemplo, polimerizando estireno y/o acrilonitrilo, o una mezcla de los mismos, en presencia de poliéteres.

10 El peso molecular promedio en número M_n , se entiende como el peso molecular aritméticamente promedio del polímero. El peso molecular promedio en número M_n , así como el peso molecular promedio en peso M_w , se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, también conocida como SEC) con tetrahidrofurano (THF) como el eluyente de acuerdo con DIN 55672-1:2007-08, preferiblemente a 35 °C. Este método es conocido por un experto en la técnica. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares promedios M_w y M_n . Se calcula como $PD=M_w/M_n$.

15 La relación M_w/M_n , también denominado "polidispersidad", indica el ancho de la distribución del peso molecular y, por lo tanto, los diferentes grados de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. Para muchos polímeros y policondensados, el valor de polidispersidad aplicable es de aproximadamente 2. Los procesos de polimerización mejor controlados logran polidispersidad del polímero final en el rango de 1.02 a 1.2. Existiría monodispersidad estricta para un valor de 1. Una polidispersidad baja (por ejemplo, menos de 1.5) indica una distribución de pesos moleculares comparativamente estrecha y, por lo tanto, la expresión específica de propiedades asociadas con el peso molecular, por ejemplo, viscosidad y resistencia mecánica.

25 Se pueden lograr propiedades viscoelásticas particularmente ventajosas si se utilizan como esqueletos poliméricos, polímeros de polioxialquileno que poseen una estrecha distribución de pesos moleculares y, por lo tanto, una baja polidispersidad. Estos pueden fabricarse, por ejemplo, mediante la llamada catálisis de cianuro de doble metal (catálisis DMC). Estos polímeros de polioxialquileno se destacan por una distribución de peso molecular particularmente estrecha, un peso molecular promedio alto y una cantidad muy pequeña de enlaces dobles en los extremos de las cadenas de polímero. Los polímeros de polioxialquileno de este tipo tienen una polidispersidad PD de como máximo 1.7.

30 En realizaciones preferidas de la presente invención, el polioli tiene una polidispersidad (PD) de menos de 2, preferiblemente menos de 1.5 y más preferiblemente menos de 1.3.

35 Los esqueletos orgánicos particularmente preferidos son, por ejemplo, poliéteres que tienen una polidispersidad de aproximadamente 1.01 a aproximadamente 1.3, en particular de aproximadamente 1.05 a aproximadamente 1.18, por ejemplo de aproximadamente 1.08 a aproximadamente 1.11.

40 En realizaciones preferidas de la presente invención, el polioli tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 1000 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 30.000 g/mol, más preferiblemente de 4000 a 25.000 g/mol. Se prefieren especialmente los polioles de poliéter que tienen un peso molecular promedio en número de 4.00 a 22.00, en particular de 4,000 a 20000 g/mol.

45 En ciertas realizaciones de la presente invención, el polioli tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 10,000 a 20,000 g/mol, de forma especialmente preferente de 12,000 a 18,000 g/mol.

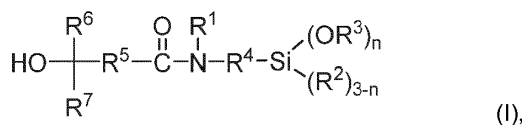
50 También se pueden usar mezclas de múltiples polímeros que tienen diferentes pesos moleculares de acuerdo con la presente invención en lugar de polímeros puros. En este caso, las afirmaciones sobre polidispersidad y peso molecular, deben entenderse de tal forma que, ventajosamente, cada uno de los polímeros en los que se basa la mezcla presenta una polidispersidad en el rango preferido, pero los rangos de peso molecular preferidos se refieren a el valor promediado sobre la mezcla total de los polímeros que se utilizan.

55 Los polímeros comúnmente utilizados son homo- y copolímeros de polioximetileno, poliuretanos, butiratos de vinilo, polímeros de vinilo, por ejemplo, polímeros que contienen cloruro de vinilo y/o acetato de vinilo, rayón, copolímeros de etileno tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, cauchos orgánicos, mezclas de diferentes polímeros sililados, de tal manera que el esqueleto también puede contener grupos sililo. Ejemplos incluyen poliéteres basados en óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano, poliácrlato y polimetacrilato. De los esqueletos poliméricos antes mencionados, se prefieren los poliéteres y los poliuretanos. Se prefieren los poliéteres a base de óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno, en particular polipropilenglicol. Los polímeros que contienen poliéteres como esqueleto exhiben una estructura flexible y elástica en el esqueleto del polímero. Con las mismas se pueden fabricar composiciones que exhiban propiedades elásticas sobresalientes. Los poliéteres no solo son flexibles en su marco, sino también fuertes al mismo tiempo. Por ejemplo, no son atacados ni descompuestos por el agua y las bacterias y, por lo tanto, destacan por su relativa estabilidad (a diferencia de los poliésteres) con respecto a las influencias ambientales. El polímero, compuesto por un esqueleto orgánico que tiene átomos de carbono en la cadena principal, contenido en el adhesivo o sellador reticulante de silano de acuerdo con la presente invención, no incluye polímeros inorgánicos tales como, por ejemplo, polifosfatos, polisilanos, polisiloxanos, polisulfuros. La ventaja de la realización de acuerdo con la

presente invención, en particular del uso de poliuretanos y poliéteres, en comparación con los aglutinantes a base de silicona u otros polímeros inorgánicos, es una buena adherencia a una amplia variedad de sustratos, buena capacidad de extensión, ausencia de contaminación del sustrato con siliconas, y la estructura del marco altamente elástica.

Los poliisocianatos adecuados para la presente invención son preferiblemente diisocianato o triisocianato, más preferiblemente diisocianato. Pueden seleccionarse entre diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, bis (2-isocianatoetilo) fumarato, así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforona diisocianato, IPDI), 2,4- y 2,6- diisocianato de hexahidrotoluleno, diisocianato de hexahidro-1,3- o -1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-toluleno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), o sus derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados, por ejemplo MDI completamente hidrogenado (H12-MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos con alquilo, por ejemplo diisocianato de mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano, así como sus derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, éster bisisocianatoetílico del ácido ftálico, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 3,3-bisclorometil éter-4,4'-difenildiisocianato, diisocianatos que contienen azufre tales como los que se pueden obtener haciendo reaccionar 2 mol de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxihexilo, los di- y triisocianatos de los ácidos grasos di- y trímeros, o mezclas de dos o más de los diisocianatos antes mencionados. También es posible utilizar como poliisocianatos isocianatos trivalentes o de mayor valencia, como los que se obtienen, por ejemplo, mediante oligomerización de diisocianatos, en particular mediante oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Ejemplos de tales poliisocianatos trivalentes y de mayor valencia son los triisocianuratos de HDI o IPDI o mezclas de los mismos, o triisocianuratos mixtos de los mismos, así como poliisocianato de polifenilmetileno que puede obtenerse mediante fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído.

En la fórmula general (I)



en la que R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁵ se selecciona de un residuo de alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2 o 3.

R¹ en la fórmula general (I) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₂₀ o arilo C₆-C₁₈, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. En realizaciones preferidas, R¹ es hidrógeno o seleccionado de un residuo de alquilo C₁-C₈, más preferiblemente un residuo de metilo, etilo o n-propilo, lo más preferiblemente, R¹ es hidrógeno.

R² y R³ en la fórmula general (I) son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₂₀ o arilo C₆-C₁₈, más preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₈, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. De manera particularmente preferible R² y R³ en la fórmula general (I) son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de metilo, etilo o n-propilo, lo más preferiblemente un residuo de metilo.

De acuerdo con una realización de la presente invención, R² se selecciona de un residuo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un alquilo C₁-C₂₀, en el que uno o más átomos de carbono están sustituidos con al menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado entre O o N. Preferiblemente, el átomo de carbono en la posición alfa de Si está sustituido con O o N.

R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un alquileo C₁-C₂₀, más preferiblemente un residuo de alquileo C₁-C₈, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. R⁴ se selecciona particularmente preferiblemente de un

residuo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno o 3,3-dimetil-1,4-butileno, más preferiblemente residuo de 1,3-propileno.

5 R^5 se selecciona de un residuo de alquileo C_1-C_8 lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo. R^5 se selecciona particularmente preferiblemente de un residuo de metileno, etileno o 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno o 3,3-dimetil-1, 4-butileno, lo más preferiblemente residuo de etileno o 1,3-propileno.

10 R^6 y R^7 son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un alquilo C_1-C_{20} , alqueno o alquino, o residuo de arilo C_6-C_{18} , más preferiblemente un residuo de alquilo C_1-C_8 , en particular preferiblemente un residuo de metilo, etilo o n-hexilo, o un residuo de alqueno C_1-C_8 , que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo.

15 n es 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3, más preferiblemente 3.

El término "residuo de hidrocarburo sustituido", como se usa en este contexto, significa que uno o más átomos de carbono y/o átomo(s) de hidrógeno de los radicales de hidrocarburo están reemplazados por heteroátomos o grupos funcionales. Los grupos heteroalquilo en los que uno o varios átomos de carbono están sustituidos por heteroátomos, particularmente seleccionados entre O, S, N y/o Si, se obtienen mediante la sustitución de uno o varios átomos de carbono por heteroátomos. Ejemplos de tales grupos heteroalquilo son, sin limitación, metoximetilo, etoxietilo, propoxipropilo, metoxietilo, isopentoxipropilo, etilaminoetilo, trimetoxipropilsililo, etc. Los grupos funcionales que pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno se seleccionan particularmente de =O, =S, -OH, -SH, -NH₂, -NO₂, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -OCN, -NCO, cicloalquilo C_3-8 , arilo C_6-14 , un anillo heteroarilo de 5 a 10 miembros, en el que 1 a 4 átomos del anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno o azufre, y un anillo heteroalíclico de 5 a 10 miembros, en el que 1 a 3 átomos del anillo son independientemente nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Como se usa en el presente documento, un residuo de "alquilo C_1-C_{20} " o "alquilo C_1-C_8 " se refiere a un grupo monovalente que contiene de 1 a 20 o de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos lineales y ramificados. Ejemplos de residuos de alquilo incluyen, pero no se limitan a: metilo; etilo; propilo (o n-propilo); isopropilo; n-butilo; isobutilo; sec-butilo; tert-butilo; n-pentilo; n-hexilo; n-heptilo; y 2-etilhexilo. En la presente invención, tales residuos de alquilo pueden no estar sustituidos o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como halo, preferiblemente flúor o cloro, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfinilo, sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamoilo, sulfamida e hidroxilo, y pueden estar opcionalmente interrumpidos por al menos un heteroátomo. Los derivados halogenados de los ejemplos de residuos de hidrocarburo enumerados anteriormente pueden, en particular, mencionarse como ejemplos de residuos de alquilo sustituidos adecuados.

Se entiende que el término residuo de "cicloalquilo C_3-C_8 " significa un residuo de hidrocarburo saturado, mono- o bicíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de residuos de cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a: ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; ciclohexilo; cicloheptilo; ciclooctilo; y norbornano.

Como se usa en el presente documento, un "arilo C_6-C_{18} " se usa solo o como parte de una fracción más grande - como en "residuo de aralquilo" - se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos opcionalmente sustituidos en los que el sistema de anillo monocíclico es aromático o al menos uno de los anillos en el sistema de anillo bicíclico o tricíclico es aromático. El residuo de arilo puede estar opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo. Los sistemas de anillos bicíclicos y tricíclicos incluyen anillos carbocíclicos de 2-3 miembros benzofusionados. Los residuos de arilo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: fenilo; indenilo; naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo; tetrahidroantraceno; y antraceno. Se prefiere un residuo de fenilo.

El término "alqueno", como se usa en el presente documento, se refiere a un residuo de alqueno que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo o pentenilo y sus isómeros estructurales tales como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo, etc. Los residuos de alqueno pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se definen anteriormente. El residuo de alqueno comprende cadenas de hidrocarburo lineales o ramificadas.

El término "alquino", como se usa en el presente documento, se refiere a un residuo de alquino que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos un triple enlace carbono-carbono, por ejemplo, etinilo (acetileno), propinilo o butinilo, y sus isómeros estructurales como se describe anteriormente. Los residuos de alquino pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se definen anteriormente.

El término residuo de "alquileo C_1-C_{20} " o "alquileo C_1-C_8 " se refiere a un grupo divalente que contiene de 1 a 20 o de 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos lineales, ramificados o cíclicos, cuyos grupos pueden estar sustituidos o no sustituidos y pueden estar opcionalmente interrumpidos por al menos un heteroátomo. En general, una preferencia por los grupos alquileo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono (alquileo C_1-C_{20}) - por ejemplo, grupos alquileo sustituidos, no sustituidos, interrumpidos o no interrumpidos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono (alquileo C_1-C_8) - deben tenerse en cuenta. Donde el término "grupo alquileo

C₁-C₈" se usa para definir el componente A en este documento, se prefiere particularmente que dicho grupo alquileo no esté interrumpido.

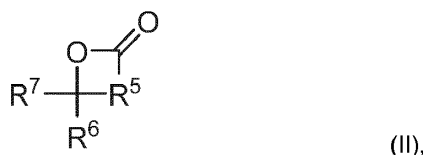
Quando se menciona, la expresión "interrumpido por al menos un heteroátomo" significa que la cadena principal de un residuo comprende, como miembro de la cadena, al menos un átomo que difiere del átomo de carbono, preferiblemente oxígeno, azufre, flúor, nitrógeno o cloruro.

En realizaciones preferidas, el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención tiene una viscosidad de 2 a 1000 Pa·s, preferiblemente de 2 a 500 Pa·s, más preferiblemente de 5 a 100 Pa·s, medida a 25 °C por Reómetro Anton Paar MCR 302 en condiciones puras utilizando una placa de agitación PP25/TG.

En otras realizaciones preferidas, el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención es una forma sólida que tiene un punto de fusión superior a la temperatura ambiente.

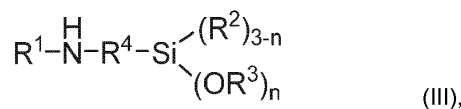
En realizaciones preferidas, el compuesto de alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) se puede obtener haciendo reaccionar al menos un compuesto de lactona disustituido y al menos un aminosilano que tiene al menos un grupo amino primario o secundario.

En realizaciones preferidas, la lactona disustituida tiene la fórmula general (II)



en la que R⁵, R⁶ y R⁷ son los mismos que los definidos para la fórmula general (I) anterior.

En realizaciones preferidas, el aminoalcoxisilano usado en la preparación de alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) es un aminoalquileoalcoxisilano que tiene la fórmula general (III)



en la que R¹ a R⁴ y n son los mismos definidos para la fórmula general (I) anterior.

Preferiblemente, el aminoalquileoalcoxisilano se selecciona del grupo que consiste en gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropilmetildietoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmetildiisopropoxisilano, alfa-aminometiltriethoxisilano, alfa-aminometiltrimetoxisilano, alfa-aminometildietoximetilsilano, alfa-aminometildimetoximetilsilano, alfa-aminometiltriisopropoxisilano, alfa-aminometildiisopropoximetilsilano gamma-aminopropilsilanotriol, gamma-aminopropilmetilsilanodiol, gamma-(2-aminoetil)aminopropilsilanotriol, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminoheptil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(6-aminoheptil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxi, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildiisopropoxi, gamma-(N-etilamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N- metil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-metil-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N-metil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N- etil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N- etil -gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N- etil -gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N- propil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-propil -gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N- propil -gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N- butil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N- butil -gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, N- butil -gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildiethoxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-fenilaminometiltrimetoxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano, N,N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, delta-aminoneohexiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano y deltaaminoneohexilmetildimetoxisilano, o mezclas de los mismos.

La síntesis de silano con funcionalidad hidroxilo que tiene la fórmula general (I) se puede realizar en un amplio rango de temperaturas, por ejemplo, de -50 a 200 °C, preferiblemente de -10 a 180 °C, más preferiblemente de 23 a 100 °C, lo más preferiblemente 30 a 60 °C. La reacción se realiza preferiblemente bajo atmósfera de argón o nitrógeno.

En realizaciones preferidas, la relación molar de la reacción del compuesto de lactona disustituida y el aminosilano es de 0.8 a 1.3, más preferiblemente de 1 a 1.2. Si el compuesto de lactona se agrega en exceso, los compuestos de lactona que no han reaccionado se eliminan después de la reacción usando vacío o permanecen en el producto final como una mezcla.

5 La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador para aumentar las tasas de reacción. El catalizador se puede seleccionar de un ácido de Lewis, preferiblemente compuestos que contienen metales y derivados de elementos del grupo principal, más preferiblemente un compuesto de organoaluminio, tal como trietilaluminio.

10 El catalizador se puede añadir de 0.001 a 5 mol %, preferiblemente de 0.01 a 3 mol %, más preferiblemente de 0.5 a 2 mol %, con respecto al % de mol de la funcionalidad amina del aminoalcoxisilano.

15 La reacción se puede realizar con o sin disolvente. Los disolventes preferibles son disolventes polares sin agua como tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano, etilenglicol, éter dimetilico, éter dietílico, benceno, acetato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, isopropanol, butanol, etilenglicol, n-propanol, etanol, metanol, cloroformo, clorometano, preferiblemente en diclorometano. Antes de utilizar el producto, por ejemplo, para la preparación de composiciones curables, es preferible eliminar el disolvente por destilación.

20 El tiempo de reacción puede variar de 0.5 a 12 horas, preferiblemente de 1 a 5 horas, más preferiblemente de 1 a 3 horas.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, en la preparación del poliuretano sililado se puede agregar opcionalmente al menos un compuesto que es monofuncional a los isocianatos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas y mezclas de los mismos, y/o al menos un monoisocianato.

30 Todos los alcoholes monofuncionales, aminas o mercaptanos son adecuados como el compuesto que monofuncional para los isocianatos; estos son, en particular, alcoholes monofuncionales que tienen hasta 36 átomos de carbono, aminas primarias y/o secundarias monofuncionales que tienen hasta 36 átomos de carbono o mercaptanos monofuncionales que tienen hasta 36 átomos de carbono. Las mezclas de polialcoholes, poliaminas y/o polimercaptanos también se pueden usar como compuestos monofuncionales, siempre que su funcionalidad promedio sea muy inferior a 2.

35 Particularmente preferidos, por ejemplo, son monoalcoholes tales como alcohol bencílico, metanol, etanol, los isómeros de propanol, butanol y de hexanol, monoéteres de etilenglicol y/o dietilenglicol, y los alcoholes primarios que tienen de 8 a 18 átomos de carbono obtenibles por reducción de ácidos grasos, tales como octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol y octadecanol, especialmente en forma de mezclas técnicas de los mismos. Se prefieren los monoalcoholes que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, ya que los alcoholes inferiores son difíciles de fabricar de forma anhidra.

40 También se pueden utilizar alcoholes de monoalquilpoliéter de diversos pesos moleculares, prefiriéndose un peso molecular promedio en número de entre 1000 y 2000. Un representante preferido es, por ejemplo, monobutilpropilenglicol.

45 También se pueden utilizar alcoholes grasos saturados que tienen hasta 26 átomos de carbono, preferiblemente aquellos que tienen hasta 22 átomos de carbono que pueden sintetizarse a escala industrial por reducción (hidrogenación) de ésteres metílicos de ácidos grasos. Ejemplos que pueden mencionarse son: hexanol, octanol, alcohol pelargónico, decanol, alcohol láurico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol gadoleílico y alcohol behenílico, o los alcoholes de Guerbet 2-hexildecanol, 2-octildodecanol, 2-deciltetradecanol, 2-dodecilhexadecanol, 2-tetradeciloctadecanol, 2-hexadecileicosanol, alcohol de Guerbet a partir de alcohol erucílico, alcohol behenílico y ocnóles. En su caso, las mezclas resultantes de la guerbetización de alcoholes grasos técnicos se pueden utilizar junto con los demás alcoholes antes mencionados.

55 La proporción del compuesto que es monofuncional con respecto a los isocianatos es del 0 al 40 % en moles, preferiblemente del 1 al 40 % en moles, más preferiblemente del 15 al 30 % en moles, basado en la suma del compuesto o compuestos de polioliol y el compuesto o compuestos monofuncionales.

60 Los monoisocianatos adecuados incluyen, sin limitación, isocianato de butilo, isocianato de hexilo, isocianato de octilo, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de estearilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo e isocianato de bencilo.

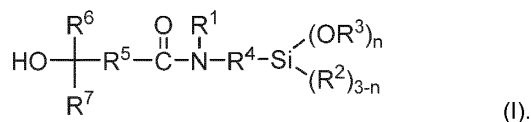
La proporción del monoisocianato es de 0 a 40 % en moles, preferiblemente de 1 a 40 % en moles, más preferiblemente de 15 a 30 % en moles, con base en la suma de los poliisocianatos y los monoisocianatos.

65 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar un poliuretano sililado haciendo reaccionar:

a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50 000 g/mol;

b) al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato; y

5 c) al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en el presente documento

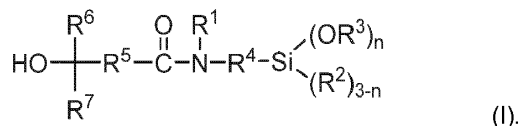


10 El proceso de preparación puede llevarse a cabo de diversas maneras, incluidos los Métodos 1 a 4, como se indica a continuación.

Método 1: En realizaciones preferidas de la presente invención, el poliuretano sililado se puede obtener por

15 (a) hacer reaccionar al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50 000 g/mol con al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO de los poliisocianatos con respecto al OH grupo de los polioles para formar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO; y

20 (b) hacer reaccionar dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en el presente documento



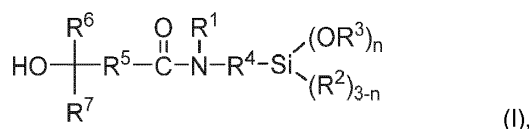
25 De acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención descritas anteriormente, un exceso estequiométrico del grupo NCO de los poliisocianatos con respecto al grupo OH de los polioles usados es preferiblemente igual a 1.01 a 2.0, más preferiblemente 1.05 a 1.5. Esto asegura que se formen prepolímeros de poliuretano terminados en NCO como producto de reacción.

30 El prepolímero de poliuretano terminado en NCO obtenido en la primera etapa se hace reaccionar luego con al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en el presente documento para obtener el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención, que preferiblemente comprende grupos alcoxisililo como grupos finales reactivos. Esto requiere que se use al menos una molécula del alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) para cada grupo isocianato del prepolímero de poliuretano.
35 Preferiblemente, el alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) se usa en un ligero exceso estequiométrico.

Las realizaciones descritas anteriormente se pueden realizar bajo las siguientes condiciones. En la primera etapa se mezclan al menos un poliol y al menos un compuesto con funcionalidad isocianato (poliisocianato) durante 0.5 a 5
40 horas a una temperatura de -10 a 150°C, preferiblemente de 25 a 100°C. En la segunda etapa se añade al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como protectores en el extremo. La temperatura de reacción adecuada está en un rango entre -10 y 150°C, preferiblemente entre 25 y 100°C, más preferiblemente entre 60 y 90°C. El tiempo de reacción depende en gran medida del compuesto con funcionalidad isocianato seleccionado, el protector en el extremo y el catalizador empleados y está en el rango de 0.5 a 24 horas,
45 preferiblemente de 1 a 3 horas.

Método 2: En realizaciones alternativas de la presente invención, el poliuretano sililado se puede obtener mediante

50 (a) mezclar al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50.000 g/mol y al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en el presente documento



55 con un exceso estequiométrico del grupo OH del alcoxisilano(s) con funcionalidad(es) hidroxilo terciario(s) de fórmula general (I) con respecto al grupo OH de los polioles; y

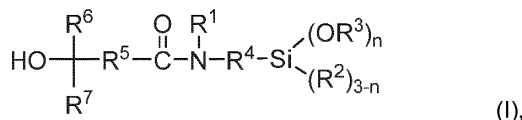
(b) hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (a) con al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO de los poliisocianatos con respecto al grupo OH de los polioles y de los alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciarios de fórmula general (I).

De acuerdo con las realizaciones alternativas descritas anteriormente de la presente invención, es preferible un exceso estequiométrico del grupo OH del alcoxisilano(s) con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) con respecto al grupo OH de los polioles. igual a 1.01 a 2.0, más preferiblemente 1.05 a 1.5. Un exceso estequiométrico del grupo NCO del(los) poliisocianato(s) con respecto al grupo OH de los polioles y el(los) alcoxisilano(s) con funcionalidad(es) hidroxilo terciario(s) de fórmula general (I) utilizados es preferiblemente igual a 1.01 a 2.0, más preferiblemente de 1.05 a 1.5.

Las realizaciones alternativas descritas anteriormente se pueden realizar bajo las siguientes condiciones. En la primera etapa, al menos un poliol y al menos un alcoxisilano hidroxilo funcional de fórmula general (I) se mezclan durante 0.5 a 5 horas a una temperatura de -10 a 150°C, preferiblemente de 25 a 100°C. La mezcla se mantiene a una temperatura de -10 a 150 °C, preferiblemente de 25 a 100 °C. En la segunda etapa se añade al menos un compuesto con funcionalidad isocianato (poliisocianato). La temperatura de reacción adecuada está en un rango entre -10 y 150°C, preferiblemente entre 25 y 100°C, más preferiblemente entre 60 y 90°C. El tiempo de reacción depende en gran medida del compuesto con funcionalidad isocianato seleccionado, el protector en el extremo y el catalizador empleados y está en el rango de 0.5 a 24 horas, preferiblemente de 1 a 5 horas.

Método 3: En realizaciones alternativas de la presente invención, el poliuretano sililado se puede obtener mediante

(a) hacer reaccionar al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, con al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en el presente documento



con un exceso estequiométrico del grupo NCO del(los) poliisocianato(s) con respecto al grupo OH de los alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciarios de fórmula general (I) para formar un isocianatosilano; y

(b) hacer reaccionar el isocianatosilano obtenido en la etapa (a) con al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol.

De acuerdo con las realizaciones alternativas descritas anteriormente de la presente invención, un exceso estequiométrico del grupo NCO de los poliisocianatos con respecto al grupo OH de los alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario de la fórmula general (I) usado es preferiblemente igual a 1.01 a 2.0, más preferiblemente 1.05 a 1.5.

Las realizaciones alternativas descritas anteriormente se pueden realizar bajo las siguientes condiciones. En la primera etapa, al menos un compuesto de silano de fórmula general (I) y al menos un compuesto con funcionalidad isocianato (poliisocianato) se mezclan durante 0.1 a 5 horas a una temperatura de -10 a 150°C, preferiblemente de 0 a 80°C. En la segunda etapa se añade al menos un poliol al protector en el extremo terminado en NCO, isocianatosilano. La temperatura de reacción adecuada está en un rango entre -10 y 150°C, preferiblemente entre 25 y 100°C, más preferiblemente entre 60 y 90°C. El tiempo de reacción depende en gran medida del compuesto con funcionalidad isocianato seleccionado, el protector en el extremo y el catalizador empleados y está en el rango de 1 a 72 horas, preferiblemente de 6 a 12 horas.

Método 4: Alternativamente, el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención se puede obtener mediante síntesis en un solo recipiente mezclando al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol, al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, y al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se describe en este documento.

El al menos un compuesto descrito anteriormente que es monofuncional con respecto a los isocianatos y/o al menos un monoisocianato se puede añadir opcionalmente en la preparación del poliuretano sililado. En tal caso, un exceso estequiométrico de los grupos NCO de los poliisocianatos y monoisocianatos con respecto a los grupos OH de la suma de los compuestos de poliol y compuestos monofuncionales utilizados, es igual a 1.01 a 2.0, preferiblemente 1.05 a 1.5. Pueden ser durante el proceso de preparación descrito en este documento o después de que se haya realizado el proceso, por ejemplo, para reaccionar con el OH o isocianato restante.

Las reacciones descritas anteriormente usualmente se realizan sin utilizar un disolvente. Sin embargo, en casos de alta viscosidad de la mezcla de reacción, se pueden utilizar disolventes. Disolventes útiles son acetona, butanona,

acetato de etilo, tolueno, acetonitrilo, tetrahidrofurano y etilenglicol dimetil éter, hexano, heptano, pentano, ciclohexano y benceno.

5 En ciertas realizaciones de acuerdo con la presente invención, los métodos mencionados anteriormente para preparar un poliuretano sililado comprenden además una etapa de agregar al menos un catalizador. En principio, puede usarse cualquier compuesto que pueda catalizar la reacción de un grupo hidroxilo y un grupo isocianato para formar un enlace uretano.

10 Los catalizadores adecuados son ácidos de Lewis organometálicos como compuestos de hierro o estaño, en particular los compuestos de 1,3-dicarbonilo de hierro o de estaño di- o tetravalente, carboxilatos de estaño (II) o dicarboxilatos de dialquilestaño (IV), o los correspondientes dialcoxilatos, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, ditridecimaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octaoato de estaño (II), fenolato de estaño (II), diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dimetilmaleato de dioctilestaño, dietilmaleato de dioctilestaño, dibutilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño tales como dimetóxido 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, o los acetilacetatos de estaño di- o tetravalente.

25 También es posible utilizar titanatos de alquilo, tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, compuestos de organoaluminio tales como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio, compuestos quelatos tales como tetraacetilacetato de zirconio y tetraacetilacetato de titanio, octanoato de plomo, compuestos de organosilicio titanio, o bismuto tris-2-etilhexanoato, compuestos ácidos tales como ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico o ácido ftálico, aminas alifáticas tales como butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina o laurilamina, diaminas alifáticas tales como etilendiamina, hexildiamina o también poliaminas alifáticas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, compuestos nitrogenados heterocíclicos, por ejemplo, piperidina, piperazina, aminas aromáticas tales como m-fenilendiamina, etanolamina, trietilamina, y así sucesivamente.

35 También son adecuados los siguientes compuestos de estaño: sulfuro de di(n-butil)estaño(IV), óxido de di(n-butil)estaño(IV), óxido de di(n-octil)estaño(IV), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

También se pueden utilizar organilos de estaño formadores de quelatos, por ejemplo di(n-butil)estaño(IV) di(acetilacetato), di(n-octil)estaño(IV) di(acetilacetato), di(acetilacetato) de (n-octil)(n-butil)estaño(IV).

40 También se prefieren particularmente los catalizadores sin estaño. Los haluros de boro, tales como trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, trioduro de boro o haluros de boro mixtos, pueden utilizarse además como catalizadores de curado. Complejos de trifluoruro de boro tales como, por ejemplo, eterato dietílico de trifluoruro de boro (No CAS. [109-63-71]), que, como líquidos, son más fáciles de manejar que los haluros de boro gaseosos, son particularmente preferidos.

45 Además de otros catalizadores, también se pueden usar bases de Lewis como: tales trimetilamina, trietilamina, trifenilborano, trifenilfosfina, 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 4-dimetilaminopiridina, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,8-bis(tetrametilguanidino)naftaleno, 2-tert-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, base de fosfaceno P₄-t-Bu, base de fosfaceno Pi-t-Bu-tris(tetrametileno), base de fosfaceno P₂-Et, base de fosfaceno P₂-t-Bu, base de fosfaceno P₄-t-Oct, base de fosfaceno Pi-t-Oct, iminotris(dimetilamino)fosforano, 2-tert-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina. Los catalizadores preferibles son DBU y trietilamina.

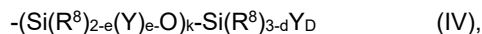
55 En aún otro aspecto, la presente invención proporciona una composición curable que comprende al menos un poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención u obtenible mediante los métodos mencionados anteriormente de acuerdo con la presente invención.

60 Se entiende por "composición curable" una sustancia o mezcla de múltiples sustancias, que es curable por medidas físicas o químicas. En este sentido, estas medidas químicas o físicas pueden ser, por ejemplo, el suministro de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, pero también simplemente la puesta en contacto con la humedad atmosférica, el agua o un componente reactivo. La composición cambia así de un estado original a un estado que tiene una mayor dureza.

65 En realizaciones preferidas, la composición también contiene al menos un compuesto que tiene un grupo que contiene silicio hidrolizable y un peso molecular promedio en el rango de 100 a 1000 g/mol medido por GPC de acuerdo con DIN 55672-1:2007-08. Este compuesto se usa 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 utilizar como agente de pegajosidad, como agente que influye en las propiedades físicas, como agente de secado, como auxiliar de dispersión, o como agente de relleno o similar. En particular, tal agente de acoplamiento de silano puede actuar como promotor de la adhesión y aumentar la adhesión a diversas superficies, por ejemplo, vidrio, aluminio, acero inoxidable, zinc, cobre, mortero, PVC, resinas acrílicas, poliéster, polietileno, polipropileno y policarbonato. Tal agente de acoplamiento de silano puede incluir grupos reactivos que contienen silicio que se pueden definir de manera análoga a los grupos descritos anteriormente en combinación con el componente polimérico a). Alternativamente, los grupos también pueden ser los de fórmula (IV):



en la que R^8 se selecciona de un residuo de hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo triorganosiloxano de fórmula $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^9)_3$, donde cada R^9 se selecciona independientemente de un residuo de hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; cada Y se selecciona independientemente de un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, preferiblemente un grupo oxima o un grupo alcoxi; y k es 0, 1 o 2; e es 0, 1 o 2 y 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 de fórmula (IV) puede contener grupos funcionales adicionales, incluidos, pero no limitados 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, pero no se limitan a, 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)triethoxisilano, y (isocianato metil)dietoximetilsilano; silanos que contienen grupos amino, tales como gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano, gamma-(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, gamma-(6-aminoheptil)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(N-etilamino)-2-metilpropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltrimetoxisilano, gamma-ureidopropiltriethoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-vinilbencil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, N-ciclohexilaminometildietoximetilsilano, N-fenilaminometiltriethoxisilano, (2-aminoetil)aminometiltrimetoxisilano, y N,N'-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina; silanos del tipo cetimina, tales como N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamina; silanos que contienen grupos mercapto, tales como gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildimetoxisilano, gamma-mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, y mercaptometiltriethoxisilano; silanos que contienen grupos epoxi, tales como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, beta-(3,4-epoxyciclohexil)etiltrimetoxisilano, y beta-(3,4-epoxyciclohexil)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, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, gamma-methacriloloxipropilmetildimetoxisilano, gamma-acriloloxipropiltriethoxisilano, y methacriloloximetiltrimetoxisilano; silanos que contienen grupos halógeno, tales como gamma-cloropropiltrimetoxisilano; e isocianurato silanos, tales como tris(3-trimetoxisililpropil)isocianurato. Además, pueden usarse productos parcialmente condensados o productos de reacción de los silanos mencionados anteriormente. Aminosilanos seleccionados del grupo que consiste en bis(trimetilsilil)amina, aminopropiltriethoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, bis[(3-triethoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimetoxisilil)propil]amina, aminopropilmetildietoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano, fenilaminometiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-piperazinilpropilmetildimetoxisilano, 3-(N,N-dimetilaminopropil)aminopropilmetildimetoxisilano y las combinaciones de dos o más de los compuestos antes mencionados son particularmente preferidos dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplos de compuestos de fórmula (IV) 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, metiltrifenoisilano, 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 composición curable también puede contener, además del poliuretano sililado mencionado anteriormente de acuerdo con la presente invención, adyuvantes y aditivos, tales como catalizadores, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, agentes de relleno, diluyentes reactivos, secantes, promotores de adhesión y estabilizadores UV, fungicidas, retardantes de llama, adyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color, y así sucesivamente.

Por "plastificante" se entiende una sustancia que disminuye la viscosidad de las composiciones y por tanto facilita la procesabilidad. Los plastificantes hidrófilos sirven para mejorar la absorción de humedad y, por lo tanto, para mejorar la reactividad a bajas temperaturas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, 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 tienen aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos epoxidados o que portan grupos OH, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico de alcoholes lineales o ramificados que contienen 1 a 12 átomos de carbono, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico y ésteres a base de nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. Los ésteres asimétricos de monoocetil éster de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) son especialmente adecuados.

Los plastificantes se pueden usar adicionalmente en la composición entre 0 y 40 % en peso, preferiblemente entre 0 y 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Los "estabilizadores" para los fines de esta invención deben entenderse como antioxidantes, estabilizadores UV o estabilizadores de hidrólisis. Ejemplos de los mismos son los fenoles y/o tioéteres estéricamente impedidos y/o benzotriazoles sustituidos y/o aminas del tipo estabilizador de luz de amina impedida (HALS) habituales en el mercado. Se prefiere en el contexto de la presente invención si se usa un estabilizador UV que lleva un grupo sililo y que se incorpora al producto final tras la reticulación o el curado. Los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (Great Lakes, EE. UU.) son especialmente adecuados para este fin. También se pueden añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre.

La composición de acuerdo con la presente invención puede contener hasta un 2 % en peso, preferiblemente un 1 % en peso de estabilizadores, con respecto al peso total de la composición. Además, la composición de acuerdo con la presente invención puede contener además hasta un 7 % en peso, en particular hasta un 5 % en peso de antioxidantes, con respecto al peso total de la composición.

Se entiende por "retardante de llama" un compuesto que inhibe o retrasa la propagación del fuego sobre el material al reducir la inflamabilidad de la materia orgánica. Las sustancias retardantes de llama comúnmente utilizadas son hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, ésteres de ácidos orgánicos, etc.

Los catalizadores que se pueden usar son todos compuestos conocidos que pueden catalizar la escisión hidrolítica de los grupos hidrolizables de las agrupaciones silano, así como la posterior condensación del grupo Si-OH para producir agrupaciones siloxano (reacción de reticulación y función de promoción de la adhesión). Ejemplos de los mismos son 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, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octaoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTL), dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño tales como dimetóxido 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, trisacetilacetato de aluminio y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos quelatos tales como tetraacetilacetato de zirconio y tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos de amina o sus sales 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 de poliamida de bajo peso molecular obtenida a partir de un exceso de una poliamina y un ácido polibásico, aductos de una poliamina en exceso con un epoxi, promotores de adhesión de silano que tienen grupos amino, tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(β-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano.

El catalizador, preferiblemente mezclas de varios catalizadores, puede usarse en una cantidad de 0.01 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0.03 a 1 % en peso, basado en el peso total de la composición.

La composición de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente agentes de relleno. Ejemplos adecuados en el presente documento 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, pedernal, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas. Además, también se pueden

utilizar agentes de relleno orgánicos, en particular negro de carbono, grafito, fibra de madera, harina de madera, aserrín, celulosa, algodón, pulpa, astillas de madera, paja picada y cascarilla. Además, se pueden añadir fibras cortas tales 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 agente de relleno.

Los ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados tienen ventajosamente un área de superficie BET de 10 a 90 m²/gramo. Durante el uso, no provocan un aumento adicional de la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención, sino que contribuyen al fortalecimiento de la composición curada.

También es concebible utilizar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados que tienen un área de superficie BET mayor, ventajosamente 100-250 m²/g, en particular 110-170 m²/g, como agente de relleno. Debido al área de superficie BET más grande, se puede obtener el mismo efecto, por ejemplo, el fortalecimiento de la composición curada, con una fracción de peso más baja. Por lo tanto, se pueden usar otras sustancias para mejorar la composición de acuerdo con la invención con respecto a otros requisitos.

Además, como material de relleno son adecuadas esferas huecas que tienen una cubierta mineral o una cubierta de plástico. Estos pueden ser, por ejemplo, esferas de vidrio huecas que están disponibles comercialmente con el nombre comercial Glass Bubbles[®]. Esferas huecas a base de plástico, por ejemplo Expancel[®] o Dualita[®], se describen en el documento EP 0520426 B1, por ejemplo. Estos están compuestos de sustancias inorgánicas u orgánicas, cada una con un diámetro de 1 mm o menos, preferiblemente 500 µm o menos.

Para algunas aplicaciones, se prefieren los agentes de relleno que confieren tixotropía a las composiciones. Tales agentes de relleno también se describen como coadyuvantes reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos o plásticos hinchables tales como PVC. Para que puedan extraerse fácilmente a presión de un dispositivo de dosificación adecuado (un tubo, por ejemplo), tales composiciones tienen una viscosidad de 3000 a 15,000 mPa·s, preferiblemente de 40,000 a 80,000 mPa·s, o también de 50,000 a 60,000 mPa·s.

Los agentes de relleno se emplean preferiblemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio, dióxido de hierro o negro de carbono.

Se pueden utilizar tensioactivos de acuerdo con la presente invención, tales como agentes de nivelación, agentes desgasificantes o agentes antiespumantes.

También se pueden añadir sustancias biológicamente activas tales como fungicidas a la composición polimérica de acuerdo con la presente invención. Estas sustancias inhiben el crecimiento de microorganismos en la superficie o en la matriz de la composición polimérica curada.

Con el fin de mejorar aún más la vida útil, a menudo es aconsejable estabilizar adicionalmente la composición de acuerdo con la presente invención con respecto a la penetración de humedad usando agentes secantes. Ocasionalmente también existe la necesidad de reducir la viscosidad del adhesivo o sellador de acuerdo con la presente invención para aplicaciones específicas, usando un diluyente reactivo. Todos los compuestos miscibles con el adhesivo o sellante con reducción de la viscosidad, y que posean al menos un grupo reactivo con el aglutinante, pueden ser utilizados como diluyentes reactivos.

Las siguientes sustancias pueden usarse, por ejemplo, como diluyentes reactivos: polialquilenglicoles que reaccionan con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, Dow), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano (VTMO Geniosil XL 10, Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoximetilsilano (XL12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (10 Trimetoxi), isoociltriethoxisilano (10 Trietoxi, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-carbamato de metilo (XL63, Wacker), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano e hidrolizados parciales de los compuestos antes mencionados.

También se pueden usar como diluyentes reactivos los siguientes polímeros de Kaneka Corp.: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

También se pueden utilizar polímeros modificados con silano que se derivan, por ejemplo, de la reacción de isocianatosilano con grados Synalox.

De la misma manera, los poliuretanos sililados de acuerdo con la presente invención se pueden usar en una mezcla con polímeros habituales o prepolímeros conocidos per se, opcionalmente con el uso simultáneo de los diluyentes reactivos, agentes de relleno y otros adyuvantes y aditivos mencionados anteriormente. Los "polímeros o prepolímeros habituales" se pueden seleccionar en este contexto entre políésteres, polioxilalquilenos, poliácridatos, polimetacrilatos

o mezclas de los mismos; estos pueden estar libres de grupos reactivos con grupos siloxano, pero opcionalmente también pueden comprender grupos alcoxisililo o grupos hidroxilo.

Una pluralidad de los diluyentes reactivos con funcionalidad silano mencionados anteriormente tienen al mismo tiempo un efecto de secado y/o promotor de la adherencia en la composición. Estos diluyentes reactivos pueden usarse en cantidades entre 0.1 y 15 % en peso, preferiblemente entre 1 y 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Sin embargo, también son adecuados como promotores de la adherencia los llamados agentes de pegajosidad, tales como resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpenofenólicas, resinas de resorcinol o derivados de las mismas, ácidos resínicos modificados o no modificados o ésteres de resina (derivados del ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos y copolímeros que contienen anhídridos. La adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades también puede mejorar la adhesión en muchos sustratos. Las resinas epoxídicas sólidas con un peso molecular superior a 700, en forma finamente molida, se emplean entonces preferiblemente para ello. Si se utilizan agentes pegajosos como promotores de la adhesión, su naturaleza y cantidad dependen de la composición del adhesivo/sellador y del sustrato sobre el que se aplica. Las resinas pegajosas típicas (agentes de pegajosidad) tales como, por ejemplo, resinas terpenofenólicas o derivados de ácidos resínicos, pueden usarse en concentraciones entre 5 y 20 % en peso; los promotores de adhesión típicos tales como poliaminas, poliaminoamidas o resinas fenólicas o derivados de resorcinol pueden usarse en el rango entre 0.1 y 10 % en peso, basado en el peso total de la composición.

A menos que se indique explícitamente lo contrario, todos los valores porcentuales proporcionados junto con las composiciones descritas en el presente documento se refieren a % en peso, en cada caso basado en la mezcla en cuestión.

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

La presente invención también proporciona el uso de la composición curable que comprende el poliuretano sililado de acuerdo con la presente invención como adhesivos, selladores, espuma en aerosol y/o recubrimientos. Un campo de aplicación adicional de las composiciones curables de acuerdo con la presente invención es el uso como compuesto de taponamiento, relleno de orificios o rellenos con masilla.

Las composiciones de acuerdo con la invención son por lo tanto adecuadas para pegar plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, materiales a base de madera, papel, materiales a base de papel, caucho y textiles, para encolar suelos, sellar elementos de construcción, ventanas, paredes y recubrimientos de pisos, y juntas en general. A este respecto, los materiales en cada caso pueden unirse adhesivamente entre sí o con cualquier otro de los materiales mencionados.

En principio, en la presente invención, todas las características enumeradas en el contexto del presente texto, en particular las realizaciones, rangos proporcionales, componentes y otras características de la composición de acuerdo con la invención, del método de acuerdo con la invención y del uso de acuerdo con la invención identificada como preferida y/o especial, pueden implementarse en todas las combinaciones posibles y no mutuamente excluyentes, considerándose también como preferidas y/o especiales las combinaciones de características identificadas como preferidas y/o especiales.

Los siguientes ejemplos se utilizan para explicar la invención; sin embargo, la invención no se limita a ellos.

Ejemplos

Ejemplos 1 y 2: Se vertieron 140 g (12.5 mmol) de polipropilenglicol de peso molecular aproximado 12 000 g/mol (OH no. = 10 mg KOH/g) en un matraz de tres bocas de 250 ml y se secó al vacío a 80 °C durante 1 h. Después de liberar el vacío y reemplazarlo con argón, se añadieron 0.19 g (0.25 mmol) de catalizador DOTL y 5.83 g (26.3 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a la misma temperatura. En la segunda etapa se añadieron 26.3 mmol de los silanos hidroxilo funcionales listados en la Tabla 1 y se mantuvo en agitación a 80 °C durante 3 horas. Después del procedimiento descrito, la muestra fue recolectada y analizada en un espectrómetro IR. No se observaron bandas para los grupos NCO, lo que significa que todos los grupos NCO reaccionaron.

Ejemplo comparativo 1: Se repitió el procedimiento descrito en los Ejemplos 1 y 2. En la segunda etapa, se añadieron 26.3 mmol de (3-aminopropil) trimetoxisilano en lugar del silano con funcionalidad hidroxilo. Después del procedimiento descrito, la muestra fue recolectada y analizada en un espectrómetro IR. No se observaron bandas para los grupos NCO, lo que significa que todos los grupos NCO reaccionaron.

Ejemplos 3 y 4: Se vertieron 140 g (12.5 mmol) de polipropilenglicol de peso molecular aproximado 12 000 g/mol (OH no.= 10 mg KOH/g) en un matraz de tres bocas de 250 ml y se secó al vacío a 80 °C durante 1 h. Después de liberar

el vacío y reemplazarlo con argón, se añadieron 0.19 g (0.25 milimoles) de catalizador DOTL y 26.3 mmol de silano con funcionalidad hidroxilo enumerados en la Tabla 1 y se mezclaron homogéneamente. Posteriormente se añadieron 5.83 g (26.3 mmol) de diisocianato de isoforona (IPDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 3 horas a la misma temperatura. Después del procedimiento descrito, la muestra fue recolectada y analizada en un espectrómetro IR. No se observaron bandas para los grupos NCO, lo que significa que todos los grupos NCO reaccionaron.

Ejemplo Comparativo 2: Se repitió el procedimiento descrito en los Ejemplos 3 y 4. En la primera etapa se añadieron 26.3 mmol de (3-aminopropil)trimetoxisilano en lugar del silano con funcionalidad hidroxilo. Se formó un líquido turbio altamente viscoso, que no es adecuado para aplicaciones posteriores como sellador o adhesivo. Después del procedimiento descrito, la muestra fue recolectada y analizada en un espectrómetro IR. No se observaron bandas para los grupos NCO, lo que significa que todos los grupos NCO reaccionaron.

La viscosidad de los prepolímeros obtenidos después de la protección en los extremos se midió a 25 °C con un reómetro Anton Paar MCR 302 en condiciones puras usando una placa de agitación PP25/TG.

Tabla 1: Viscosidad de los prepolímeros preparados de acuerdo con los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 y 2

	Protector en el extremo	Viscosidad (Pas)
Ejemplo 1	4-hidroxi-4-metil-N-(3-(trimetoxisilil)propil)decanamida	164
Ejemplo 2	4-hidroxi-4-metil-N-(3-(trimetoxisilil)propil)-7-decenamida	189
Ejemplo Comp. 1	(3-aminopropil) trimetoxisilano	624
Ejemplo 3	4-hidroxi-4-metil-N-(3-(trimetoxisilil)propil)decanamida	287
Ejemplo 4	4-hidroxi-4-metil-N-(3-(trimetoxisilil)propil)-7-decenamida	271
Ejemplo Comp. 2	(3-aminopropil) trimetoxisilano	1183

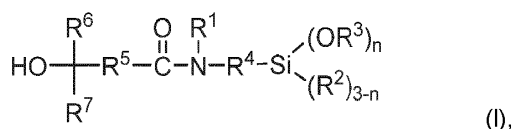
REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano sililado obtenible haciendo reaccionar:

a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol;

b) al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato; y

c) al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I)



en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R⁵ se selecciona de un C lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C₁-C₈ residuo de alquileo;

R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

n es 1, 2 o 3.

2. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un compuesto que es monofuncional frente a los isocianatos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes, monomercaptanos, monoaminas y mezclas de los mismos y/o monoisocianato se añade en la preparación del poliuretano sililado.

3. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el poliol es un poliéter poliol.

4. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R¹ se selecciona de hidrógeno o un residuo alquilo C₁-C₈, preferiblemente hidrógeno.

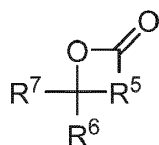
5. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R² y R³ son independientes entre sí seleccionados de un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido o residuo arilo C₆-C₁₈, preferiblemente un residuo alquilo C₁-C₈, más preferiblemente un residuo metilo, etilo o n-propilo; y n es 2 o 3, preferiblemente 3.

6. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R⁴ se selecciona de un alquileo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, preferiblemente un residuo de alquileo C₁-C₈, más preferiblemente un residuo de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno o 3,3-dimetil-1,4-butileno; y/o R⁵ es un residuo seleccionado de metileno, etileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno o 3,3-dimetil-1,4-butileno.

7. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que R⁶ y R⁷ son independientes entre sí seleccionados de un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquienilo o alquinilo, o un residuo de arilo C₆-C₁₈, preferiblemente un residuo de alquilo C₁-C₈ o alquienilo.

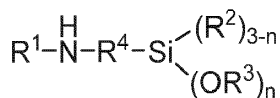
8. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) se puede obtener haciendo reaccionar al menos un compuesto de lactona disustituida y al menos un aminosilano que tiene al menos un grupo amino primario o secundario.

9. El poliuretano sililado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la lactona disustituida tiene la fórmula general (II)



(II);

y, el aminosilano tiene la fórmula general (III)



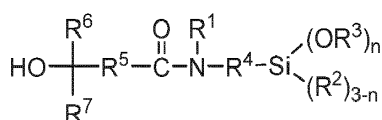
(III),

en la que R^1 a R^7 y n son los mismos definidos anteriormente para la fórmula general (I).

10. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el poliuretano sililado se puede obtener mediante

(a) reacción de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol con al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO de los poliisocianatos con respecto al grupo OH de los polioles para formar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO; y

(b) reacción de dicho prepolímero de poliuretano terminado en NCO con al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I)

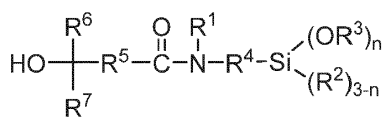


(I),

en la que R^1 a R^7 y n son los mismos definidos anteriormente para la fórmula general (I).

11. El poliuretano sililado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el poliuretano sililado se puede obtener mediante

(a) mezcla de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol y al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) como se define en el presente documento



(I),

con un exceso estequiométrico del grupo OH de los alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I) con respecto al grupo OH de los polioles; y

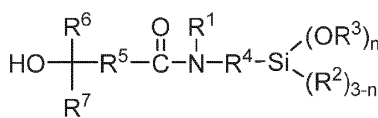
(b) por reacción de la mezcla obtenida en la etapa (a) con al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato, con un exceso estequiométrico del grupo NCO de los poliisocianatos con respecto al grupo OH de los polioles y de los alcoxisilanos con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I).

12. Un método para preparar un poliuretano sililado haciendo reaccionar

a) al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 50,000 g/mol;

b) al menos un poliisocianato, preferiblemente diisocianato; y

c) al menos un alcoxisilano con funcionalidad hidroxilo terciario de fórmula general (I)



(I),

en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

5 R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

10 R⁴ se selecciona de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R⁵ se selecciona de un residuo de alquileo C₁-C₈ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente unos de otros, de un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

15 n es 1, 2 o 3.

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

14. Un adhesivo, sellador, espuma en aerosol y/o recubrimiento que comprende la composición curable de acuerdo con la reivindicación 13.

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