



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 306 529**

⑯ Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C09D 201/10 (2006.01)

C09J 201/10 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **99962205 .3**

⑯ Fecha de presentación : **03.12.1999**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1151024**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **07.11.2001**

⑯ Título: **Empleo de dispersores de polímeros silil-terminados como materiales sellantes.**

⑯ Prioridad: **11.12.1998 DE 198 58 908**

⑯ Titular/es: **Henkel AG & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

⑯ Fecha de publicación de la mención BOP: **01.11.2008**

⑯ Inventor/es: **Majolo, Martin;**
Klauck, Wolfgang;
Klein, Johann;
Schilling, Gaby;
Loth, Helmut y
Ernst, Wolfgang

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.11.2008**

⑯ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 306 529 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

Empleo de dispersores de polímeros silil-terminados como materiales sellantes.

5 Es objeto de la presente invención el empleo de una dispersión polimérica, conteniendo agua, al menos un primer polímero orgánico libre de grupos iónicos y al menos un grupo de la Fórmula general I



10 donde A representa CH_2 o un radical alquíleno lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono o un radical aríleno con de aprox. 6 a aprox. 18 átomos de carbono o un radical arílenalquíleno con de aprox. 7 a aprox. 19 átomos de carbono, Z representa CH_3 , $O-CH_3$ o un radical alquílico o alcoxílico lineal o 15 ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono y n vale 0, 1, ó 2, o presenta un producto de condensación de al menos dos de estos grupos y otro polímero orgánico o una mezcla de dos o más polímeros orgánicos adicionales, como material sellante.

20 Las masas de poliuretano monocomponente silan-terminadas, que curan con la humedad, se emplean en creciente medida como masas de recubrimiento, de sellado y adhesivas elásticas blandas en la construcción y en la industria automovilística. En estas aplicaciones se establecen altos requisitos respecto a la capacidad de dilatación y de adhesión, así como respecto a la velocidad de curado. Estos polímeros silan-terminados presentan además con frecuencia 25 propiedades hidrorrepelentes, que confieren a las masas sellantes, de recubrimiento y adhesivas elaboradas a partir de ellos una notable resistencia al agua y estabilidad térmica.

25 Gracias al estado actual de la técnica se conocen polímeros alcoxisilano-terminados, empleados como masas sellantes, de recubrimiento y adhesivas elásticas blandas.

30 Así, la EP-B 0 549 626 describe poliuretanos monocomponente alcoxisilano-terminados, que curan con la humedad, empleados, por ejemplo, como masas sellantes para juntas. Los compuestos mostrados presentan una rápida formación de piel y rápida curación sin sujeción, también tras un mayor almacenamiento. Resulta, sin embargo, perjudicial en los compuestos descritos, que tengan que almacenarse con exclusión de humedad debido a sus grupos terminales reactivos y que, a lo largo de un mayor periodo de almacenamiento, exista el riesgo de variaciones irreversibles de las propiedades.

35 Para poner remedio a este inconveniente, se efectuaron intentos en el pasado para preparar dispersiones de polímeros silan-terminados. Así, por ejemplo, la DE-A 36 37 836 describe una dispersión acuosa de silicona, que se puede obtener a partir de un polidiorganosiloxano OH-terminado, compuestos (organo)metálicos y un siliconato. Los productos descritos presentan un tiempo de curado de al menos un día. Los polímeros, que presenten al menos un grupo de Fórmula general $-A-Si(Z)_n(OH)_{3-n}$, no se muestran en el impreso.

40 La DE-C 42 15 648 se relaciona con una dispersión de polímeros alcoxílicos silan-terminados, que presentan en la cadena polimérica grupos amino aptos para la formación de sales. Se describen dispersiones con un contenido en sólidos de, como máximo, un 41% en peso. Si se emplean estas dispersiones para el pegado de materiales absorbentes, el alto contenido en agua conlleva una alta carga del sustrato con agua. Esto puede conducir, por ejemplo, en pegados de papel, a variaciones de forma no deseadas en el sustrato.

45 La WO 91/08244 se relaciona con protector de piedra, que contiene poliuretanos terminados en grupos alcoxisilano. Los contenidos en polímeros de las dispersiones descritas son, sin embargo, muy pequeños, y se encuentran entre el 5 y el 30% en peso. Las dispersiones presentan además un valor del pH de ≥ 10 . Las dispersiones descritas no pueden emplearse, por tanto, ni como agente de recubrimiento superficial en el sentido de una elaboración de recubrimientos cargables mecánicamente, ni como sellante o adhesivo.

50 La DE-US 25 58 653 se relaciona con dispersiones de poliuretano conteniendo silanol. Los poliuretanos descritos presentan grupos terminales silil hidrolizables o hidrolizados y representan en el esqueleto polimérico grupos solubilizantes o emulgentes, particularmente grupos carboxílicos. Las dispersiones descritas presentan contenidos en polímeros de hasta aprox. un 40% en peso. Los polímeros descritos tienen que presentar, además de los grupos solubilizantes, incluso grupos urea, que se producen mediante un alargamiento de la cadena de un prepolímero con grupos terminales isocianato en agua. Los compuestos descritos muestran, para altos contenidos en siloxan, una fuerte formación de coágulos y tienen una resistencia al agua sólo insatisfactoria.

55 En todas las dispersiones de poliuretanos silanol-terminados conocidos gracias al estado actual de la técnica causa un efecto desfavorable, que únicamente se puedan obtener bajos contenidos en sólidos. Estos bajos contenidos en sólidos están afectados, sin embargo, por una serie de inconvenientes.

60 La EP 0 818 496 A2 se enfoca a la elaboración de emulsiones acuosas mediante la mezcla de (A) de una emulsión acuosa preformada comprendiendo agua, partículas de una multitud de moléculas de polímero orgánico silanol-modificado dispersas en agua y un tensoactivo, (B) un silano funcionalizado y (C) un catalizador organoestánnico.

ES 2 306 529 T3

La EP 0 315 006 A2 se relaciona con dispersiones poliméricas acuosas utilizables como agente de recubrimiento con grupos silanol combinados a poliuretanos.

En la EP 0 763 582 A1 se describe el empleo de dispersiones poliméricas de vinilpolímeros contenido silanol en la elaboración de recubrimientos y agentes de recubrimiento.

La EP 0 163 214 A2 describe el empleo de dispersiones poliméricas de poliuretanos contenido silanol en la elaboración de recubrimientos, agentes de recubrimiento y adhesivos.

10 En la DE 44 13 562 A1 se muestra el empleo de dispersiones poliméricas de poliuretanos contenido silanol en la elaboración de recubrimientos y agentes de recubrimiento.

15 Es, por tanto, objeto de la presente invención el empleo de una dispersión polimérica, contenido agua, al menos un primer polímero orgánico libre de grupos iónicos y al menos un grupo de Fórmula general I



20 donde A representa CH_2 o un radical alquíleno lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono o un radical arileno con de aprox. 6 a aprox. 18 átomos de carbono o un radical arilenalquíleno con de aprox. 7 a aprox. 19 átomos de carbono, Z representa CH_3 , $O-CH_3$ o un radical alquílico o alcoxílico lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono y n vale 0, 1, ó 2, o presenta un producto de condensación de al menos dos de estos grupos y otro polímero orgánico o una mezcla de dos o más polímeros orgánicos adicionales, como material sellante.

25 Como polímeros orgánicos, que presenten al menos un grupo de la Fórmula general I, sirven todos los polímeros orgánicos dispersables en agua por métodos apropiados. En un modo de ejecución preferente de la invención, la composición contiene como polímero orgánico un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliésteres, 30 poliamidas, poliéteres, ésteres poliacrílicos, ésteres polimetacrílicos, poliestirolo, polibutadieno, polietileno, ésteres polivinílicos, copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de estirol/butadieno, copolímeros de estirol/acrilonitrilo, copolímeros de etileno/vinilacetato, o una mezcla de dos o más de los polímeros citados.

35 Los polímeros citados pueden estar dotados, en la medida de lo posible, de grupos solubilizantes, es decir, grupos disociables en agua. Sin embargo, en una forma preferente de la invención, los polímeros orgánicos o bien no presentan ningón grupo disociable en agua o, si estos grupos están presentes, las condiciones en la dispersión polimérica se seleccionan de forma que los grupos disociables en agua no se encuentren, o sólo en cantidad subordinada, en forma disociada.

40 En el contexto del presente texto se entiende por "grupo disociable en agua" un grupo funcional, que se disocia, en una disolución acuosa ácida, neutra o básica, en un anión y un catión.

En un modo de ejecución preferente de la invención se emplea como polímero orgánico un poliuretano. Los poliuretanos apropiados pueden producirse, por ejemplo, con empleo de los siguientes componentes:

- 45 a) al menos un poliisocianato,
b) al menos un poliol,
c) al menos un alcoxilano de Fórmula general II



50 donde X representa un radical con al menos un grupo funcional reactivo con isocianatos, por ejemplo, al menos un grupo OH^- , SH^- , NH^- o $COOH^-$ o al menos un grupo reactivo con grupos OH, por ejemplo, al menos un grupo carboxílico, anhídrido, NCO^- o oxirano, o una mezcla de dos o más de estos grupos, donde A representa CH_2 o un radical alquíleno lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono o un radical arileno con de aprox. 6 a aprox. 18 átomos de carbono o un radical arilenalquíleno con de aprox. 7 a aprox. 19 átomos de carbono o un radical siloxano con de aprox. 1 a aprox. 20 átomos de Si sustituido por grupos alquílicos, cicloalquílicos o arílicos, Z representa CH_3 , $O-CH_3$ o un radical alquílico o alcoxílico lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono, R es CH_3 o un radical alquílico lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono y n vale 0, 1, ó 2.

55 Si fuera necesario, se pueden emplear adicionalmente hasta aprox. un 20% en peso de agentes de alargamiento de las cadenas (unidad básica d), relativo al peso de poliuretano.

60 Son isocianatos apropiados (unidad básica a) cualquier compuesto orgánico, que presente, como media, más de un grupo isocianato, particularmente 2.

Preferentemente se emplean diisocianatos $Q(NCO)_2$, representando Q un radical hidrocarburo alifático, si fuera necesario sustituido, con de 4 a aprox. 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático, si fuera necesario sustituido, con de 6 a aprox. 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático, si fuera necesario sustituido, con de 6 a aprox. 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático, si fuera necesario sustituido, con de 7 a aprox. 15 átomos de carbono. Ejemplos de estos diisocianatos son: tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, diisocianato de ácido graso dimérico, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metil, 4,4'-diisocianatodiclohexilpropano-2,2, 1,3- y 1,4-diisocianato-benzol, 2,4- ó 2,6-diisocianato-toluol (2,4- ó 2,6-TDI) o su mezcla, 2,2'-, 2,4- ó 4,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), p-xililendiisocianato, así como las mezclas constituidas por estos compuestos.

Se prefieren los diisocianatos alifáticos, particularmente m- y p-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI) e isoforondiisocianato (IPDI).

También es claramente posible co-emplear los poliisocianatos altamente funcionales conocidos en la química del poliuretano o también los poliisocianatos conocidos modificados presentando, por ejemplo, grupos carbodiimida, grupos alfanato, grupos isocianurato, grupos uretano o grupos biuret, proporcionalmente.

Como unidad básica (b) sirven los polioles OH-terminados o mezclas de polioles, tal y como los conoce el experto para la elaboración de poliuretanos y pueden emplearse convencionalmente en la elaboración de poliuretanos. En el contexto de la presente invención se pueden aplicar polioles del grupo de los poliéterpolioles, poliésterpolioles, poliéterésterpolioles, polialquilenodioles, policarbonatos o poliacetales, o una mezcla de dos o más de estos, con en cada caso 2, 3, 4 ó más grupos OH.

Los polioles citados y su elaboración se conocen gracias al estado actual de la técnica. Así pueden elaborarse, por ejemplo, poliésterpolioles mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con dioles o mayor polioles o una mezcla de dioles y mayores polioles o un exceso de dioles o mayor polioles o su mezcla, así como mediante la apertura del anillo de ésteres epoxidados, por ejemplo, de ésteres epoxidados de ácido graso, con alcoholes. También los policalactonodioles, por ejemplo, pueden producirse a partir de ϵ -caprolactona y los dioles o polioles mayores resultan apropiados como poliésterpolioles. En el contexto de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, poliésterpolioles, obtenibles a partir de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular como los ácidos succínico, glutárico, adípico, isoftálico, tereftálico o ftálico, o una mezcla de dos o más de estos, con un exceso de dioles alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de aprox. 2 a aprox. 12 átomos de carbono. Si fuera necesario, en la elaboración de los poliésterpolioles puede haber incluso una pequeña fracción de alcoholes de calidad superior; entre ellos cuentan, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, pentaeritrita o alcoholes de azúcar, como sorbita, manna o glucosa.

Como poliacetales han de citarse, por ejemplo, los productos de policondensación de formaldehído y dioles o polioles o sus mezclas en presencia de catalizadores ácidos.

Los polialquilenodioles como el polibutadienodiol son productos disponibles comercialmente, ofrecidos en diferentes pesos moleculares. Sirven en el contexto de la presente invención, por ejemplo, como componente poliolico en la elaboración de poliuretanos, tal y como pueden emplearse en las dispersiones conformes a la invención.

Los poliéterpolioles se pueden obtener, por ejemplo, mediante homo-, co- o polimerización en bloque de óxidos de alquíleno como los óxidos de etileno, de propileno o de butileno, o mezclas de dos o más de estos, o mediante reacción de polialquilenoglicoles con alcoholes di- o trifuncionales. Resulta asimismo apropiados los productos polimerizados de apertura del anillo de éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano, con alcoholes apropiados como moléculas iniciadoras. Si como moléculas iniciadoras se emplean compuestos estéricos, por ejemplo, oligo- o poliéster, se obtienen poliésterésteres, que presentan tanto grupos éter como también grupos éster. Los compuestos citados pueden utilizarse asimismo como componente poliolico en la elaboración de poliuretanos, tal y como pueden emplearse en el contexto de la presente invención en las dispersiones conformes a la invención.

En un modo de ejecución preferente de la presente invención se emplean como poliéterpolioles en la elaboración de poliuretanos los productos de alcoxilación, particularmente los productos de etoxilación o de propoxilación de alcoholes di- o trifuncionales. Como alcoholes di- o trifuncionales se emplean particularmente alcoholes seleccionados del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, los isómeros butanodioles, hexanodioles, octanodioles, mezclas técnicas de alcoholes hidroxigrasos con de 14 a 22 átomos de carbono, particularmente hidroxiestearilalcohol, trimetilolpropano o glicerina o mezclas de dos o más de los alcoholes citados.

En el contexto de otro modo de ejecución preferente de la invención, para la elaboración de los poliuretanos se emplean polioles con un peso molecular medio de aprox. 300 a aprox. 80.000, particularmente de aprox. 1.000 a aprox. 40.000. Las buenas propiedades de las dispersiones conformes a la invención resultantes se originan, por ejemplo, en el caso de empleo de polioles lineales OH-terminados, por ejemplo, de mezclas de dos o más polioles, que contengan, al menos proporcionalmente, polipropilenglicol con un peso molecular de aprox. 2.000 a 30.000.

Los polioles OH-terminados utilizados para la elaboración de los poliuretanos contienen, en un modo de ejecución preferente de la presente invención, polipropilenglicol con un peso molecular medio de aprox. 2.000 a aprox. 40.000 en una fracción de más del 50%, preferentemente de más del 70% en peso, relativo a toda la mezcla de polioles. En otro modo de ejecución de la invención se pueden emplear también mezclas de diferentes polipropilenglicoles con diferentes pesos moleculares.

Además de los polioles citados anteriormente, se pueden emplear como unidad básica b) proporcionalmente, preferentemente en concentraciones secundarias, también alcoholes monofuncionales alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, particularmente metanol, etanol, los isómeros del propanol, butanol o hexanol, así como alcoholes grasos con de aprox. 8 a aprox. 22 átomos de carbono, por ejemplo, octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, hexadecanol u octadecanol. Los alcoholes grasos citados pueden elaborarse, por ejemplo, por reducción de ácidos grasos naturales y se pueden emplear tanto como sustancias puras como también en forma de sus mezclas técnicas. Son muy apropiados, por ejemplo, los monoalcoholes lineales y particularmente aquellos con de aprox. 4 a aprox. 18 átomos de carbono. En vez de los alcoholes alifáticos lineales o ramificados o en mezcla con estos, pueden emplearse también monoalquilpoliéteralcoholes de diferentes pesos moleculares, preferentemente en los rangos de peso molecular de aprox. 1.000 a aprox. 2.000.

Se pueden emplear asimismo como unidad básica b) los alcoholes polivalentes, tal y como se obtienen, por ejemplo, mediante hidrogenación de ácidos grasos di- u oligoméricos o sus ésteres, aceite de ricino, con C₁₋₄-alquilalcoholes, 20 grasas o aceites epoxidadas de anillo abierto, dietanolamidas C₁₂₋₁₈- de ácido graso, monoglicéridos de ácidos grasos C₈₋₂₂-alifáticos, polipropilenglicoles o polisiloxanos con grupos OH terminales, o mezclas de dos o más de los compuestos citados.

La elaboración de alcoholes polivalentes mediante hidrogenación de ácidos grasos di- u oligoméricos o sus ésteres 25 puede realizarse, por ejemplo, conforme a la DE 17 68 313. Como eductos sirven los productos de polimerización de ácidos grasos mono- o polivalentes, mono- o poliinsaturados, o sus ésteres, o mezclas de dos o más de estos. Cuando se deseé, además de los componentes insaturados puede haber también componentes saturados contenidos. Entre estos cuentan, por ejemplo, los productos de polimerización del ácido oleico, linólico, linoleico, palmitoleico, 30 elaidico o erúcico o de ésteres, elaborados a partir de los ácidos grasos citados y preferentemente de alcoholes alifáticos menores (alcoholes C₁₋₄-) o de mezclas de ácidos grasos obtenidas a partir de grasas o aceites como talco, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja o aceite de semillas de algodón. En función de las condiciones de reacción seleccionadas, durante las polimerizaciones efectuadas por procedimientos conocidos se forman, además de dímeros, también concentraciones variables de ácidos grasos monoméricos y oligoméricos o ésteres de ácido graso. Si los 35 productos de polimerización contienen mayores concentraciones de ácidos grasos monoméricos o sus ésteres, resulta apropiado, si fuera necesario, separarlos destilativamente sólo tras la hidrogenación como componentes alcohólicos monoméricos. La hidrogenación de ácidos grasos di- u oligoméricos y sus ésteres se efectúa, por ejemplo, en presencia de catalizadores contenido cobre o zinc, en aparatos de hidrogenación a presión de operación en continuo habituales con ciclo de gas.

40 Con C₁₋₄-alquilalcoholes se pueden elaborar, de manera conocida, grasas o aceites expoxidados de anillo abierto a partir de grasas o aceites con un alto contenido en componentes ácidos grasos insaturados, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de soja o aceite de girasol. Para ello se epoxidan las grasas o aceites, por ejemplo, conforme al procedimiento descrito en la DE-PS 857 364, mediante reacción con perácido acético en presencia de catalizadores ácidos o con 45 perácido fórmico formado *in situ* a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. A continuación se dividen los anillos de oxirano de las grasas o aceites epoxidados con alcoholes de bajo peso molecular, por ejemplo, con metanol, etanol, propanol o butanol, con formación de grupos OH.

Las dietanolamidas de ácido graso C₁₂₋₁₈-, que pueden producirse mediante reacción de ácidos grasos C₁₂₋₁₈- como los ácidos láurico, mirístico, graso de coco u oleico con dietanolamina (véase, por ejemplo, Kirk-Othmer: 50 "Enciclopedia de Tecnología Química", Vol. 22, pág. 373-376, John Wiley and Sons, Nueva York 1983), así como los monoglicéridos de ácidos grasos C₈₋₂₂-, que pueden producirse por reacción de grasas o aceites con glicerina, por ejemplo, monoglicérido del ácido láurico, del ácido graso de coco, del ácido esteárico, del ácido oleico o ácido graso de sebo (véase Kirk-Othmer: "Enciclopedia de Tecnología Química", Vol. 22, pág. 367-368, John Wiley and Sons, Nueva York 1983) son productos comerciales habituales y se pueden emplear asimismo como componente b), o al 55 menos como su componente, en la elaboración de los poliuretanos. Los polisiloxanos con grupos OH terminales son comercializados, por ejemplo, por la compañía Wacker y los polipropilenglicoles, por ejemplo, por la compañía Dow Chemicals.

Como agentes de alargamiento de las cadenas, tal y como pueden emplearse en el contexto de la presente invención para la elaboración de los poliuretanos como unidad básica d), sirven, por ejemplo, los alcoholes polivalentes como etilenglicol, propilenglicol, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, trimetilolpropano, glicerina, pentacritrita, sorbita, mannita o glucosa. También se pueden co-emplear como unidad básica d) los poliésterdiolos de bajo peso molecular como el bis-(hidroxietil)-éster de los ácidos succínico, glutárico o adipíco, o una mezcla de dos o más de estos, o dioles de bajo peso molecular, presentando grupos éter, como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetrapropilenglicol. Resultan asimismo apropiadas las aminas como etilendiamina, hexametilendiamina, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-diaminopropano, hidracina, hidrato de hidracina, hidrácidos de aminoácido como el hidrácido 2-aminoacético o bis-hidrácidos como el bishidrá-

cido succínico. Los componentes amínicos o hidracínicos d), que no presentan ningún nitrógeno terciario, se pueden emplear para la elaboración de poliuretanos también en forma bloqueada, es decir, en forma de quetiminas, quetacinas o sales amínicas apropiadas. Las oxazolidinas representan diaminas encubiertas, que pueden utilizarse para la elaboración de poliuretanos. El co-empleo de compuestos tri- o multifuncionales, en el sentido de una reacción de poliadición 5 de isocianato, en bajos porcentajes para la obtención de un determinado grado de ramificación es tan posible como el posible co-empleo ya citado de polisocianatos tri- o multifuncionales para el mismo propósito. Los alcoholes monovalentes como n-butanol o n-dodecanol y estearilalcohol se pueden co-utilizar en bajas concentraciones como fracción en la unidad básica b).

10 En el alcoxisilano de Fórmula general II que se puede insertar como unidad básica c), X representa, por ejemplo, un radical con al menos un grupo OH-, SH-, NH₂- o anhídrido. En un modo de ejecución preferente de la invención, X representa OH, SH, H₂N-(CH₂)₂-NH, (HO-C₂H₄)₂N o NH₂, A es CH₂, CH₂-CH₂ o CH₂-CH₂-CH₂, Z representa -CH₃ o -CH₂-CH₃ y R es -CH₃, -CH₂-CH₃ o -CH₂-CH₂-CH₃. La variable n vale, en un modo de ejecución preferente de la invención, 0 ó 1.

15 Son ejemplos de materiales de partida apropiados como unidad básica c): H₂N-(CH₂)₃-Si(O-CH₂-CH₃)₃, HO-CH(CH₃)-CH₂-Si(OCH₃)₃, HO-(CH₂)₃-Si(O-CH₃)₃, HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃, (HO-C₂H₄)₂N-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃, HO-(C₂H₄-O)₃-C₂H₄-N(CH₃)-(CH₂)₃-Si(O-C₄H₉)₃, H₂N-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(O-CH₃)₃, HS-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃, H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃, H₂N-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)₂-Si(O-CH₃)₃, H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃, HO-CH(C₂H₅)-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, HO-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₅)₃, HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, (HO-C₂H₄)₂-N-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₅)₃, H₂N-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(O-C₂H₅)₃, HS-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₅)₃, H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃, H₂NCH₂-CH₂-NH-(CH₂)₂-Si(O-C₂H₅)₃, H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃.

20 La reacción de la unidad básica a) puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo, miscible en agua, como acetona o N-metilpirrolidona. Generalmente se extrae destilativamente tras el traslado del poliuretano a la fase acuosa, es decir, tras la dispersión. Sin embargo, das poliuretano se elabora más favorablemente sin disolvente.

25 Para ello, primero se hace reaccionar la unidad básica a) con la unidad básica b) (componente poliolico) para dar un prepolímero de poliuretano con grupos NCO terminales. A continuación, se transforman todos o sólo una parte de los grupos NCO del prepolímero con la unidad básica alcoxisilano c). Posteriormente se transforma el prepolímero de poliuretano alcoxisilano-terminado y eventualmente disponiendo aún al mismo tiempo de grupos NCO libres mediante adición de agua, que puede contener, si fuera necesario, adicionalmente un agente de alargamiento de la cadena, en la fase acuosa. La temperatura de la reacción en la primera etapa se encuentra generalmente a de aprox. 5 a aprox. 30 160°C, preferentemente de aprox. 50 a aprox. 120°C. La reacción del prepolímero con el alcoxisilano se efectúa entre aprox. 50 y aprox. 120°C. Para la transferencia del poliuretano alcoxisilano-terminado a la dispersión acuosa debería haber más favorablemente un emulgente o una mezcla de dos o más emulgentes en el poliuretano o en el agua. En esta ocasión pueden emplearse emulgantes aniónicos, catiónicos, no-iónicos o anfolíticos o mezclas de dos o más de estos emulgantes. Son ejemplos de emulgantes aniónicos los alquilsulfatos, particularmente aquellos con una longitud 35 de cadena de aprox. 8 a aprox. 18 átomos de carbono, alquil- y alcarilétersulfatos con de aprox. 8 a aprox. 18 átomos de carbono en el radical hidrófobo y de 1 a aprox. 40 unidades de óxido de etileno (EO) o de óxido de propileno (PO), o su mezcla, en la parte hidrófila de la molécula, sulfonatos, particularmente los alquilsulfonatos, con de aprox. 8 a aprox. 40 18 átomos de carbono, los alquilarilsulfonatos con de aprox. 8 a aprox. 18 átomos de carbono, taurinas, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquifenoles con de 4 a aprox. 15 átomos de carbono, que podrían estar etoxilados, si fuera necesario, con de 1 a aprox. 40 unidades de EO, sales alcalinas y de amonio de ácidos carboxílicos, por ejemplo, de ácidos grasos o resínicos con de aprox. 8 a aprox. 32 átomos de carbono o sus mezclas, éster parcial del ácido fosfórico y sus sales alcalinas y de amonio.

45 En un modo de ejecución preferente de la invención se emplean como emulgantes aniónicos alquil- y alcarilfosfatos con de aprox. 8 a aprox. 22 átomos de carbono en el radical orgánico, alquiléter- o alcariléterfosfatos con de aprox. 8 a aprox. 22 átomos de carbono en el radical alquil- y/o alcaril y de 1 a aprox. 40 unidades de EO.

50 Ejemplos de emulgantes no-iónicos son polivinilalcohol, que presenta aún del 5 a aprox. el 50%, por ejemplo, de aprox. el 8 a aprox. el 20% de unidades de acetato y un grado de polimerización de aprox. 200 a aprox. 5.000; 55 alquilpoliglicoléteres, preferentemente aquellos con de aprox. 8 a aprox. 40 unidades de EO y radicales alquílicos con de aprox. 8 a aprox. 20 átomos de carbono; alquilarilpoliglicoléteres, preferentemente aquellos con de aprox. 8 a aprox. 40 unidades de EO y de aprox. 8 a aprox. 20 átomos de carbono en los radicales alquílicos o arílicos, copolímeros 60 en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO), preferentemente aquellos con de aprox. 8 a aprox. 40 unidades de EO y/o de PO, productos de adición de alquilaminas con radicales alquílicos de aprox. 8 a aprox. 22 átomos de carbono con óxido de etileno u óxido de propileno, ácidos grasos y resinosos con de aprox. 6 a aprox. 32 átomos de carbono; alquilpoliglicósidos con radicales alquílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con una media de aprox. 8 a aprox. 24 átomos de carbono y un radical oligoglicósido con de aprox. 1 a aprox. 10 unidades de hexosa o pentosa de media o mezclas de dos o más de estos, sustancias naturales y sus derivados como lecitina, lanolina, sarcosina, celulosa, alquiléter de celulosa y carboxialquilcelulosas, cuyos grupos alquílicos presentan, en cada 65 caso, de 1 a aprox. 4 átomos de carbono, organo(poli)siloxanos lineales conteniendo grupos polares, particularmente aquellos con grupos alcoxi con hasta aprox. 24 átomos de carbono y hasta aprox. 40 grupos EO o PO.

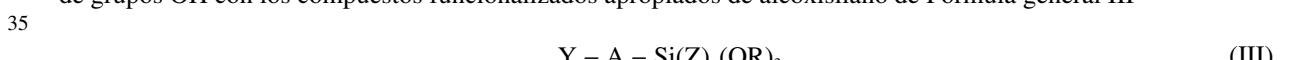
Ejemplos de emulgentes catiónicos son las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias con de aprox. 8 a aprox. 24 átomos de carbono con ácido acético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácidos fosfóricos, sales cuaternarias de alquil- y alquilbenzolamonio, particularmente aquellas, cuyos grupos alquílicos presentan de aprox. 6 a aprox. 24 átomos de carbono, particularmente los haluros, sulfatos, fosfatos o acetatos, o mezclas de dos o más de estos, sales de alquilpiridinio, alquilimidazolinio o alquilogazolidinio, particularmente aquellas, cuya cadena alquílica presenta hasta aprox. 18 átomos de carbono, por ejemplo, los haluros, sulfatos, fosfatos o acetatos, o una mezcla de dos o más de estos.

Ejemplos de emulgentes anfolíticos son los aminoácidos sustituidos de cadena larga como N-alquil-di(aminoethyl) glicina o las sales del ácido N-alquil-2-aminopropiónico, betáinas, como las sales de N-(3-acilamidopropil)-N,N-dimetilamonio con un radical acílico C₈₋₁₈- o alquilimidazolobetainas.

En un modo de ejecución preferente de la presente invención se emplean los siguientes emulgentes: las sales alcalinas, particularmente la sal sódica de los eteresulfatos de alcoholes grasos C_{12/14}-, eteresulfatos de alquilfenol, particularmente sus sales alcalinas o de amonio, Na-n-dodecilsulfato, sulfonato dipotásico del ácido oleico (C₁₈), Na-n-alquil-(C₁₀C₁₃)-benzolsulfonato, Na-2-etylhexilsulfato, NH₄-laurilsulfato (C_{8/14}), Na-laurilsulfato (C_{12/14}), Na-laurilsulfato (C_{21/16}), Na-laurilsulfato (C_{12/18}), Na-cetilestearilsulfato (C_{16/18}), Na-oleilcetilsulfato (C_{16/18}), nonilfenoletoxilatos, octilfenoletoxilatos, etoxilatos de alcohol graso C_{12/14}-, oleilcetiletoxitolato, etoxilatos de alcohol graso C_{16/18}-, cetilesteariletoxitolato, triglicerídos etoxilados, sorbitanmonolaurato, sorbitanmonooleato, sorbitan-20EO-monooleato, sorbitan-20EO-monoestearato, sal di-sódica del monoéster sulfosuccínico, sal di-sódica del sulfosuccinato de alcohol graso, sal sódica de dialquilsulfosuccinato o di-Na-sulfosuccinato o mezclas de dos o más de estos. Se pueden emplear asimismo mezclas de tensoactivos aniónicos y no-iónicos, mezclas de tensoactivos no-iónicos, alquilariléter-fosfatos y sus ésteres ácidos, sal amónica del ácido dihidroxisteárico, iso-eicosanol, arilpoliglicoléter, glicerinmonostearato.

En otro modo de ejecución preferente de la presente invención se emplea como polímero orgánico un poliéster o un policarbonato. Como poliésteres o como policarbonatos resultan apropiados todos los poliésteres o policarbonatos con un peso molecular de al menos aprox. 200 g/mol. La elaboración de estos poliésteres y policarbonatos es conocida por el experto.

En un modo de ejecución preferente de la presente invención se emplea como polímero orgánico un poliéster o una mezcla de dos o más poliésteres o una mezcla de uno o varios poliésteres y un poliéter o una mezcla de dos o más poliéteres. Los poliésteres apropiados se pueden por ejemplo, mediante reacción de poliésterpolioles portadores de grupos OH con los compuestos funcionalizados apropiados de alcoxisilano de Fórmula general III



donde Y representa un radical con al menos un grupo funcional reactivo con grupos OH, por ejemplo, al menos un grupo NCO, grupo haluro, grupo oxirano, grupo anhídrido ácido o grupo haluro ácido, y A, Z, R y n representan los grupos y valores citados ya anteriormente.

Los poliésterpolioles apropiados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con dioles o polioles mayores o una mezcla de dioles y polioles mayores o un exceso de dioles o polioles mayores o su mezcla, así como mediante apertura del anillo de ésteres epoxidados, por ejemplo, de ésteres epoxidados de ácido graso, con alcoholes. También los policaprolactonodioles, por ejemplo, pueden producirse a partir de ϵ -caprolactona y los dioles o polioles mayores resultan apropiados como poliésterpolioles. En el contexto de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, poliésterpolioles, obtenibles a partir de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular como los ácidos succínico, glutárico, adípico, isoftálico, tereftálico o ftálico, o una mezcla de dos o más de estos, con un exceso de dioles alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de aprox. 2 a aprox. 12 átomos de carbono. Si fuera necesario, en la elaboración de los poliésterpolioles puede haber incluso una pequeña fracción de alcoholes de calidad superior; entre ellos cuentan, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, pentae-ritrita o alcoholes de azúcar, como sorbita, mannita o glucosa.

55 En el contexto de un modo de ejecución preferente de la presente invención, los poliésterpolioles apropiados son esencialmente lineales y tienen, por ejemplo, un peso molecular de aprox. 1.000 a aprox. 50.000, así como un índice de OH de aprox. 10 a aprox. 200, por ejemplo, de aprox. 20 a aprox. 80. Son poliésterpolioles comerciales apropiados, por ejemplo, Desmophen-2020-E, Desmophen-C-200, Baycoll-AD-2052 (Fabricante: Bayer AG) o Ravecarb-106 o -107(Fabricante: Fab. Enichem), o mezclas de dos o más de estos.

60 Son compuestos de alcoxisilano apropiados de Fórmula general III, por ejemplo, Cl-(CH₂)₃-Si(O-CH₂-CH₃)₃, Cl-CH(CH₃)-CH₂-Si(OC₃)₃, Cl-(CH₂)₃-Si(O-CH₃)₃, Cl-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-Si(OCH₃), (OCN-C₂H₄)₂N-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃, OCN-(C₂H₄-O)₃-C₂H₄-N(CH₃)-(CH₂)₃-Si(O-C₄H₉)₃, Br-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(O-CH₃)₃, Br-(CH₂)₃-Si(O-CH₃)₃, Cl-CH(C₂H₅)-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, Cl-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₅)₃, Br-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₅)₃, OCN-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₆)₃, Cl-CH₂-CH₂-O-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, (OCN-C₂H₄)₂-N-(CH₂)₃-Si(O-C₂H₅)₃ o Cl-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(O-C₂H₅)₃; o compuestos, que presenten en la posición adecuada, por ejemplo, un grupo oxirano o anhídrido como el anhídrido (3-trietoxisililpropil)succínico.

Asimismo apropiados son los correspondientes compuestos de alcoxisilano de Fórmula general III, que tengan más de un grupo funcional reactivo frente a los grupos OH. Por ejemplo, OCN-CH₂-CH(NCO)-(CH₂)₃-Si(OCH₂-CH₃)₃, OCN-CH-(CH₂NCO)-CH₂-Si(OCH₃)₃, Cl-CH₂-CH(Cl)-(CH₂)₃-Si(O-CH₂-CH₃)₃, Cl-CH-(CH₂Cl)-CH₂-Si(OCH₃)₃, Cl-CH₂-Cl-(Cl)-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃, (Cl-C₂H₄)₂N-(CH₂)₃-Si(O-CH₃)₃, Cl-CH(C₂H₄Cl)-CH₂-Si(OCH₂H₅)₃; o compuestos, que presenten en la posición adecuada, por ejemplo, un grupo oxirano o anhídrido.

Los poliésteres o policarbonatos conteniendo grupos silano se transforman, en un modo de ejecución preferente de la presente invención, en las dispersiones mediante dispersión en agua. Cuando los poliésteres o policarbonatos no presentan ningún grupo que se disocie en agua, o sea, no sean solubles o "autodispersantes", resulta favorable, que 10 haya uno de los emulgentes citados ya anteriormente, o una mezcla de dos o más de los emulgentes citados en el agua.

En otro modo de ejecución preferente se emplean poliésteres como polímeros orgánicos. A los poliésteres apropiados en el contexto de la presente invención pertenecen los aductos de óxido de alquíleno de los compuestos iniciadores apropiados, por ejemplo, agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita, mannita o glucosa o polisacáridos mayores. En el contexto de un modo de ejecución preferente de la invención se emplean poliésteres, obtenidos por poliadición de óxido de etileno u óxido de propileno o su mezcla a los compuestos iniciadores citados, particularmente los aductos de óxido de propileno. Los poliésteres apropiados se describen, por ejemplo, en la EP-B 0 184 829 y en los documentos allí citados, que, siempre que refieren a poliésteres, son componente de la revelación del presente texto.

20 Los poliésteres tienen, en un modo de ejecución preferente de la invención, un peso molecular de aprox. 300 a aprox. 80.000. En el contexto de un modo de ejecución preferente de la invención, se emplean poliésteres con una viscosidad (23°C, tipo DVU-E, husillo 9) de aprox. 0,5 a aprox. 30 Pa*s y un valor del pH de aprox. 5 a aprox. 9. Los poliésteres empleados preferentemente presentan, en un rango de temperatura de aprox. 0°C a aprox. 80°C, una viscosidad de aprox. 0,1 a aprox. 120 Pa*s.

30 Los poliésteres silan-terminados se elaboran correspondientemente mediante reacción de los poliéterpolioles con silanos funcionalizados apropiados. Son silanos apropiados, por ejemplo, los compuestos de alcoxisilano de Fórmula general III citados ya anteriormente. La compañía Kaneka, por ejemplo, comercializa poliésteres silan-terminados apropiados bajo el nombre polímero MS®.

Asimismo apropiados en el contexto de la presente invención son los poliésteres con grupos amino (por ejemplo, jeffamina) y los grupos silil con una funcionalidad de aprox. 2 a aprox. 6 y un peso molecular de aprox. 500 a aprox. 50.000, por ejemplo, de aprox. 1000 a aprox. 20.000.

35 En otro modo de ejecución preferente de la invención se emplean poliamidas como polímeros orgánicos. Las poliamidas se pueden elaborar de manera conocida mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas. Son ácidos dicarboxílicos apropiados, por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos ya citados en el contexto de este texto, apropiados para la elaboración de poliésteres, particularmente los ácidos grasos diméricos. En un modo de ejecución preferente de la presente invención se emplean poliamidas, obtenidas mediante reacción de ácidos grasos diméricos o sus alquilésteres con alcoholes con de 1 a aprox. 6 átomos de carbono y alquilendiaminas, particularmente alquilendiaminas con de 2 a aprox. 10 átomos de carbono.

45 El equipamiento de las poliamidas con los grupos alcoxisilano apropiados se lleva a cabo de la forma descrita ya anteriormente para los poliésteres o poliésteres.

En otro modo de ejecución preferente de la presente invención se emplean ésteres del ácido poliacrílico o polimetacrílico como polímeros orgánicos. Los ésteres del ácido poliacrílico o polimetacrílico se pueden obtener de una manera conocida por el experto mediante polimerización radical de los ésteres del ácido acrílico o metacrílico apropiados. Son ésteres apropiados del ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo, los metilésteres, etilésteres, propilésteres, butilésteres, pentilésteres, hexilésteres, heptilésteres, octilésteres, nonilésteres o decilésteres. La introducción de grupos alcoxisilano en el polímero orgánico puede ocurrir, por ejemplo, polimerizando un alcoxisilano correspondientemente funcionalizado en la cadena polimérica, tal y como se describe, por ejemplo, en la EP-A 0 818 496, cuya revelación se considera como componente del presente texto. Sin embargo, resulta asimismo posible, funcionalizar correspondientemente los polímeros orgánicos antes de la introducción de los grupos alcoxisilano y, a continuación, transformarlos en una reacción análoga a la polimérica con un alcoxisilano correspondientemente funcionalizado, por ejemplo, un alcoxisilano de Fórmula general III. Esto puede ocurrir, por ejemplo, polimerizando en el polímero orgánico un determinado porcentaje de ésteres hidroxifuncionalizados de los ésteres acrílico o metacrílico. Son monómeros apropiados para este propósito, por ejemplo, los hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxibutil-, hidroxipentil-, hidroxihexil-, hidroxihexil- o hidroxioctil-éster de los ácidos acrílico o metacrílico.

60 La reacción de injerto es asimismo apropiada para la funcionalización de ésteres de poliacrilato o de polimetacrilato con grupos silil. Se entiende por reacciones de injerto aquellas reacciones, en las que se forman polímeros por injerto. Los polímeros por injerto se originan, por ejemplo, cuando se hacen reaccionar, de manera radicalmente iniciada, compuestos olefínicamente insaturados en presencia de polímeros prefabricados, que sirven al mismo tiempo como macroiniciadores y, por tanto, como sustratos de injerto. La iniciación puede efectuarse, por ejemplo, mediante descomposición química o térmica de grupos peróxido o diazo en la cadena polimérica de los sustratos de injerto, así como mediante el influjo de la irradiación.

Los compuestos utilizados en el contexto de la presente invención como ésteres de poliacrilato o polimetacrilato con grupos silil presentan un peso molecular de al menos aprox. 200, por ejemplo, al menos aprox. 300 o al menos aprox. 500. En un modo de ejecución preferente de la presente invención se emplean ésteres de poliacrilato o polimetacrilato con grupos silil, con un peso molecular de menos de aprox. 1000, junto con uno o varios de los polímeros portadores de grupos silil descritos en el contexto del presente texto.

Asimismo apropiadas en el contexto de la presente invención son las poliolefinas como polietileno, presentando al menos uno, por ejemplo, dos o más grupos silil.

10 Como derivados silílicos olefínicamente insaturados sirven particularmente los trialcoxivinilsilanos.

Los polímeros portadores de grupos silil citados se pueden emplear en las preparaciones en solitario o como mezcla de dos o más de estos.

15 La elaboración de dispersiones de los polímeros orgánicos citados puede realizarse, por ejemplo, mediante la apropiada dispersión de los polímeros en agua, hasta alcanzar el contenido en cuerpos sólidos deseado. Es asimismo posible, en determinados sistemas, por ejemplo, en las dispersiones de acrilato o metacrilato, efectuar la elaboración de los polímeros en el contexto de una polimerización por emulsión o por dispersión y elevar el contenido en cuerpos sólidos de la dispersión resultante mediante reducción de la fase continua hasta el valor deseado de al menos aprox. 20 un 60% en peso.

25 Otros orgánicos polímeros apropiados son, por ejemplo, polibutadienos, tal y como pueden obtenerse mediante polimerización de butadieno. Una funcionalización de los butadienos con grupos alcoxisilano puede realizarse por los métodos ya citados en el caso de los poliacrilatos y polimetacrilatos, por ejemplo, mediante reacción de injerto.

En el contexto de otro modo de ejecución preferente de la presente invención, se emplean como polímeros orgánicos derivados de materiales grasos, particularmente de ésteres de ácido graso, tal y como se han descrito ya anteriormente.

30 Los materiales grasos con grupos silil, tal y como sie se emplean en las dispersiones, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de silanos con materiales grasos insaturados, por ejemplo, con aceite de colza, aceite de soja, aceite de lino, metiléster del ácido graso de colza. Los materiales grasos apropiados, así como un procedimiento apropiado para su elaboración, se describen, por ejemplo, en la DE-A 42 09 325, cuya revelación se aplica como componente del presente texto. Los materiales grasos con grupos silil pueden obtenerse además mediante reacción 35 de materiales grasos correspondientemente funcionalizados como aceite de ricino, triglicéridos injertados con anhídrido maleico (MSA) o triglicéridos epoxidados con un compuesto funcionalizado apropiado de Fórmulas generales II ó III.

40 En el contexto de otro modo de ejecución preferente de la presente invención se emplean polisiloxanos como polímeros orgánicos. Los polisiloxanos apropiados se describen, por ejemplo, en la DE-A 36 37 836 o en la DEC 195 07 416, cuyas revelaciones se consideran, en cada caso, como componente de la revelación del presente texto.

45 Son ejemplos de polímeros conteniendo grupos silano apropiados conforme a la invención y comercializados: Desmoseal LS 2237 (Fab. Bayer AG) o WITTON WSP-725 (Fabricante: Witton Chemical Co. Ltd.) KANEKA S 203, KANEKA MAX 450, KANEKA MAX 500, HANSE CHEMISTRY Polímero ST 50, HANSE CHEMISTRY Polímero OM 53, WITTON 627 o WITTON 725/80.

50 En un modo de ejecución preferente de la invención, la dispersión contiene más de aprox. el 60% en peso de polímero portador de grupos silano, por ejemplo, al menos aprox. un 65, al menos aprox. un 70, al menos aprox. un 75 o al menos aprox. un 80% en peso. En casos particulares, el contenido en polímeros portadores de grupos silano puede encontrarse también por encima de los valores citados, por ejemplo, a, al menos, aprox. el 85 ó 90% en peso.

55 Los polímeros orgánicos citados anteriormente se emplean en dispersiones, que además del polímero conteniendo grupos silano contienen incluso al menos otro polímero orgánico o una mezcla de dos o más polímeros orgánicos adicionales. Una de estas dispersiones poliméricas presenta la ventaja frente a las dispersiones poliméricas habituales, de que ya una baja fracción de polímeros alcoxílicos silan-terminados confiere una resistencia al agua claramente mejorada a los recubrimientos superficiales, pegados o sellados.

60 En un modo de ejecución preferente de la invención se emplea como primer polímero orgánico un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliéteres, ésteres poliacrílicos, ésteres polimetacrílicos, poliestirolo, polibutadieno, polietileno, ésteres polivinílicos, copolímeros de etileno/α-olefina, copolímeros de estirol/butadieno o copolímeros de etileno/vinilacetato, tal y como se han descrito ya anteriormente.

65 En otro modo de ejecución preferente de la presente invención, la fracción total de polímeros orgánicos en la dispersión es de al menos aprox. el 60% en peso. En otro modo de ejecución preferente de la invención, la fracción de polímeros alcoxílicos silan-terminados suma al menos aprox. el 2% en peso, relativo al contenido total de polímeros de la dispersión. La fracción puede ser también mayor, por ejemplo, de al menos aprox. el 5 o aprox. el 10% en peso, al

menos aprox. el 20% en peso, al menos aprox. el 30% en peso o al menos aprox. el 40% en peso o mayor. La fracción del primer polímero orgánico, relativo a la fracción total de polímeros orgánicos en la dispersión es de aprox. el 1 a aprox. el 99% en peso.

5 La elaboración de las dispersiones se lleva a cabo generalmente mediante introducción de los polímeros orgánicos portadores de grupos alcoxisilil en agua como fase continua, o mediante la adición de agua a los polímeros orgánicos portadores de grupos alcoxisilil apropiados o a la mezcla de dos o más polímeros, portando al menos uno de los polímeros un grupo alcoxisilil.

10 En el contexto de un modo de ejecución preferente de la invención, los polímeros portadores de grupos silil pueden emplearse mezclados con uno o varios polímeros hidrosolubles iónicos o no-iónicos. Ejemplos de estos polímeros son los poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, polivinilalcohol, así como celulosa, almidón soluble y sus derivados. Resultan apropiados, por ejemplo, los éteres no-ionogénicos de la celulosa, por ejemplo, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y similares. Por otra parte, los derivados de la celulosa pueden 15 estar alcoxilados, por ejemplo, con un grado de alcoxilación de aprox. 0,05 a 100.

Como derivados hidrosolubles del almidón sirven todos los tipos naturales de almidón correspondientemente modificados, por ejemplo, almidón de papas, maíz, trigo, arroz y similares, siendo especialmente apropiados los derivados a base de almidón de papas y/o maíz.

20 Resulta asimismo apropiado el polivinilalcohol, si fuera necesario, co polimerizado con monómeros etilénicamente insaturados adicionales, por ejemplo, con vinilacetato. Cuando se co-polimericen monómeros insolubles en agua como comonómeros, su cantidad estará limitada en el copolímero porque el copolímero resultante tiene que ser además hidrosoluble.

25 Resultan asimismo apropiadas las proteínas hidrosolubles, tal y como se obtienen, por ejemplo, mediante la hidrólisis parcial de fibras vegetales o animales contenido proteínas. Resultan además especialmente apropiadas la caseina, proteína de soja, así como sus derivados hidrosolubles.

30 Durante la introducción de compuestos portadores de grupos alcoxisilil en agua, se lleva a cabo generalmente una hidrólisis esencialmente total de los grupos alcoxisilil a grupos hidroxisilil. En consecuencia, en las dispersiones conformes a la invención no hay ningún y/o esencialmente ningún grupo alcoxisilano más. Si fuera necesario, puede ocurrir en la dispersión, a continuación de la hidrólisis y en pequeña medida, una condensación de los grupos hidroxisilil, en estrecha cercanía espacial entre ellos. Una condensación de este tipo puede cumplirse o bien entre grupos hidroxisilil de diferentes moléculas de polímero o entre grupos hidroxisilil de la misma molécula polimérica.

35 Las propiedades de hidrólisis y condensación de los diferentes grupos alcoxisilano se describen, por ejemplo, en "Silane Coupling Agents", 2^a Ed., Plenum Press, Nueva York, 1991, pág. 55 y siguientes, considerándose la revelación de este documento como componente de la revelación del presente texto.

40 Adicionalmente a los componentes citados, las dispersiones poliméricas pueden contener aún uno o varios aditivos.

Como aditivos sirven, por ejemplo, estabilizadores, antiespumantes, antioxidianos, fotoestabilizadores, distribuidores de pigmentos, materiales de relleno, silanos de bajo peso molecular como adhesivo, resinas, ceras, fijadores, 45 reguladores del pH, plastificantes, colorantes, colorantes indicadores, microbiozidas y similares.

Como silanos de bajo peso molecular sirven compuestos con un peso molecular de menos de aprox. 200, con uno o varios grupos silano. Los silanos de bajo peso molecular se pueden introducir en la preparación conforme a la invención o bien antes de la emulsión del prepolímeros en agua o tras la emulsión, por ejemplo, como emulsión de 50 silanos de bajo peso molecular en agua.

La preparación puede contener, hasta aprox. un 20% en peso de fijadores habituales. Resultan apropiados como fijador, por ejemplo, resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona-indeno, resinas petroquímicas alifáticas y resinas de fenol modificadas. Resultan apropiadas, en el contexto de la presente invención, por ejemplo, las resinas hidrocarbonadas, tal y como se obtienen por polimerización de terpenos, principalmente a- o b-pineno, dipenteno o limoneno. La polimerización de estos monómeros se lleva a cabo generalmente catiónicamente con iniciación con catalizadores de Friedel-Crafts. A las resinas de terpeno pertenecen, por ejemplo, también los copolímeros a base de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, estirol, α -metilestirol, isopreno y similares. Las resinas citadas se emplean, por ejemplo, como fijador para autoadhesivos y materiales de recubrimiento. Son asimismo apropiadas las resinas 55 de terpeno-fenol, elaboradas por adición catalizada ácidamente de fenoles a terpenos o colofonio. Las resinas de terpeno-fenol son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y aceites y pueden mezclarse con otras resinas, ceras y cauchos. Asimismo apropiadas, en el contexto de la presente invención, como aditivo en el sentido citado 60 anteriormente, son las resinas de colofonio y sus derivados, por ejemplo, sus ésteres o alcoholes.

65 Como regulador del pH resultan apropiados, en principio, todos los ácidos y bases inorgánicos y orgánicos, que no afecten perjudicialmente a la estabilidad de la dispersión polimérica conforme a la invención. Para el ajuste de un valor básico del pH (valor del pH > 7) resulta apropiado, por ejemplo, hidrogenocarbonato sódico, el ajuste de un valor ácido del pH (valor del pH < 7) se efectúa, en el contexto de un modo de ejecución preferente, con ácido p-

toluolsulfónico. La dispersión polimérica contiene el regulador del pH, si fuera necesario, en una cantidad de hasta aprox. un 5% en peso, por ejemplo, de aprox. el 0,05 a aprox. el 3% en peso o de aprox. el 0,1 a aprox. el 2% en peso, relativo a toda la dispersión.

5 Resultan apropiados como plastificante, por ejemplo, los ésteres como éster abiético, adípico, azelaico, benzoico, butírico, acético, ésteres de ácidos grasos mayores con de aprox. 8 a aprox. 44 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos portadores de grupos OH o epoxidados, ésteres de ácidos grasos y grasas, éster glicólico, éster fosfórico, éster ftálico, alcoholes lineales o ramificados conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono, éster propiónico, éster sebácico, éster sulfónico, éster tiobutírico, éster trimelítico, éster cítrico, así como los ésteres a base de nitrocelulosa y polivinilacetato, así como mezclas de dos o más de estos. Resultan especialmente apropiados los ésteres asimétricos de ácidos dicarboxílicos alifáticos difuncionales, por ejemplo, el producto de esterificación del monooctilester del ácido adípico con 2-etylhexanol (Edenol DOA, Fab. Henkel, Düsseldorf).

10 15 Resultan asimismo apropiados como plastificante los éteres puros o mixtos de alcoholes C_{4-16} - monofuncionales, lineales o ramificados, o mezclas de dos o más éteres diferentes de estos alcoholes, por ejemplo, dioctileter (comercializado como Cetiol OE, Fab. Henkel, Düsseldorf).

20 En otro modo de ejecución preferente se emplean polietilenglicos sellados por grupos terminales como plastificante. Por ejemplo, di- C_{1-4} -alquiléter de polietilen- o polipropilenglicol, particularmente los dimetil- o dietiléteres de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de estos.

25 Los diuretanos son asimismo apropiados, en el contexto de la presente invención, como plastificante. Los diuretanos se pueden elaborar, por ejemplo, mediante reacción de dioles con grupos OH terminales con isocianatos monofuncionales, seleccionándose la estequiometría de forma que se liberen esencialmente todos los grupos OH libres. Si fuera necesario, a continuación, puede extraerse el isocianato en exceso de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación. Otro método para la elaboración de diuretanos consiste en la reacción de alcoholes monofuncionales con diisocianatos, liberándose la mayor cantidad posible en de grupos NCO.

30 35 Para la elaboración de los diuretanos a base de dioles se pueden emplear dioles con de 2 a aprox. 22 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, dibutanodiol, hexanodiol, octanodiol o mezclas técnicas de alcoholes hidroxigrasos con aprox. 14 átomos de carbono, particularmente hidroxiestearilalcohol. Se prefieren las mezclas de dioles lineales, particularmente aquellas, que contienen polipropilenglicol con un peso molecular medio (M_n) de aprox. 1.000 a aprox. 6.000 en concentraciones superiores a aprox. el 50% en peso, particularmente superiores a aprox. el 70% en peso. Se prefieren muy especialmente los diuretanos basados exclusivamente en propilenoglicol con pesos moleculares medios iguales o diferentes de aprox. 1.000 a aprox. 4.000. Los grupos OH libres de las mezclas de dioles reaccionan esencialmente todos con monoisocianatos aromáticos o alifáticos o sus mezclas. Son monoisocianatos preferentes el fenilisocianato o tolulenilisocianato o sus mezclas.

40 45 Para la elaboración de los diuretanos a base de diisocianatos se emplean diisocianatos aromáticos o alifáticos o sus mezclas. Resultan apropiados como diisocianatos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, los isocianatos, tal y como se indicaron anteriormente como apropiados para la elaboración del poliuretano conforme a la invención, preferentemente toluiylenidisocianato (TDI). Los grupos NCO libres de los diisocianatos reaccionan de manera esencialmente íntegra con alcoholes monofuncionales, preferentemente alcoholes monofuncionales lineales o mezclas de dos o más alcoholes monofuncionales diferentes. Resultan especialmente apropiadas las mezclas de alcoholes monofuncionales lineales. Son monoalcoholes apropiados, por ejemplo, monoalcoholes con de 1 a aprox. 24 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, los isómeros de posición del propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol o dodecanol, particularmente los 1-hidroxicompuestos respectivos, así como las mezclas de dos o más de estos. Asimismo apropiadas son las llamadas "mezclas técnicas" de alcoholes y ésteres de polialquilenglicol sellados por grupos terminales. Resultan especialmente apropiadas las mezclas alcohólicas, que contengan monoalquiléter de polipropilenglicol con un peso molecular medio (M_n) de aprox. 200 a aprox. 2.000 en una cantidad de más de aprox. el 50% en peso, preferentemente más de aprox. el 70% en peso, relativo a la mezcla alcohólica. Se prefieren especialmente los diuretanos a base de diisocianatos, cuyos grupos NCO libres se han hecho reaccionar totalmente por medio de monoalquiléteres de polipropilenglicol con un peso molecular medio de aprox. 500 a aprox. 2.000.

55 La preparación contiene los plastificantes citados generalmente en una cantidad tal, que la viscosidad de la preparación en la dispersión sea, como máximo, de aprox. 200.000 mPas (Brookfield RVT, husillo 7, 2,5 rpm) a una temperatura de aprox. 1°C a aprox. 140°C, particularmente de aprox. 20°C a aprox. 99°C, por ejemplo, a aprox. 23°C. En el contexto de la presente invención, resultan apropiados como plastificante, por ejemplo, todos los componentes apropiados utilizados en la elaboración de los polímeros silan-terminados.

60 La preparación puede contener además hasta aprox. un 7% en peso, particularmente hasta aprox. el 5% en peso de antioxidantes.

65 La preparación puede contener además hasta aprox. un 5% en peso de catalizador para el control de la velocidad de endurecimiento o curado. Resultan apropiados como catalizadores, por ejemplo, los compuestos metalorgánicos como los compuestos de hierro o estaño, particularmente los compuestos 1,3-dicarbonílicos del hierro o del estaño 2- y/o 4-valente, particularmente los carboxilatos de Sn(II) y/o los dicarboxilatos de dialquil-Sn-(IV) o los

ES 2 306 529 T3

dialcoxilatos apropiados, por ejemplo, dilaurato dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, diacetato dioctilestánnico, maleato dibutilestánnico, octoato de estaño(II), fenolato de estaño(II) o los acetilacetonatos del estaño 2- y/o, 4-valente.

5 La preparación puede contener hasta aprox. un 30% en peso, por ejemplo, hasta aprox. el 20% en peso, de materiales de relleno. Resultan apropiados como materiales de relleno, por ejemplo, los compuestos inorgánicos inertes en presencia de isocianatos y silanos como tiza, cal en polvo, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirogénico, zeolitas, bentonitas, sustancias minerales molidas, esferas de vidrio, harina de vidrio, fibras de vidrio y fibras de fibra corta así como otros materiales inorgánicos de relleno conocidos por el experto, así como materiales orgánicos de relleno, particularmente fibras de vidrio de fibra corta o esferas huecas de plástico.

Si fuera necesario, se pueden emplear materiales de relleno, que confieran tixotropía a la preparación, por ejemplo, plásticos hinchables como el PVC.

15 La preparación puede contener hasta aprox. un 2% en peso, preferentemente aprox. el 1% en peso de estabilizadores UV. Resultan especialmente apropiadas como estabilizadores UV los llamados fotoestabilizadores de aminas impedidas o Hindered Amine Light Stabilizers (HALS). En el contexto de la presente invención se prefiere el empleo de un estabilizador UV, que porte un grupo silano y se incorpore durante la reticulación y/o curado al producto final.

20 Para esto, resultan especialmente apropiados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (Fab. Great Lakes, EE.UU).

La elaboración de las preparaciones puede realizarse de diversas maneras. Generalmente basta dispersar el polímero portador de grupos silíl, durante o después de su elaboración, si fuera necesario, junto con otros polímeros orgánicos, si fuera necesario junto con un disolvente, en la cantidad deseada de agua.

Si el polímero portador de grupos silíl es, sin embargo, un poliuretano, se prefiere, en el contexto de la presente invención, dispersar primero un prepolímero portador de grupos NCO en agua y transformar, a continuación, un epoxisilano o un aminosilano apropiado en la dispersión con el prepolímero.

30 Las dispersiones poliméricas resultan apropiadas para amplios campos de aplicación en el ámbito de los recubrimientos superficiales, adhesivos y sellantes. Las preparaciones son especialmente apropiadas, por ejemplo, como adhesivo de contacto, adhesivo 1K, adhesivo 2K, adhesivo de montaje, adhesivo de atomizado, pasador adhesivo, material sellante, particularmente masa sellante de juntas, y para el sellado de superficies, como masa de empastado o para la elaboración de piezas de moldeo.

Los poliuretanos o las preparaciones son apropiados, por ejemplo, como adhesivo para plásticos, metales, espejo, cristal, cerámica, bases minerales, madera, cuero, tejidos, papel, cartón y goma, pudiendo adherirse los materiales, en cada caso, con ellos mismos o arbitrariamente entre ellos.

40 Los poliuretanos o las preparaciones sirven además, por ejemplo, como sellante para plásticos, metales, espejo, cristal, cerámica, bases minerales, madera, cuero, tejidos, papel, cartón y goma, pudiendo sellarse los materiales, en cada caso, con ellos mismos o arbitrariamente entre ellos.

45 Los poliuretanos o las preparaciones sirven además, por ejemplo, como agente de recubrimiento superficial para superficies de plástico, metal, cristal, cerámica, materiales minerales, madera, cuero, tejidos, papel, cartón y goma.

Los poliuretanos o las preparaciones son además apropiados para la elaboración de piezas de moldeo de cualquier forma espacial.

50 Otro campo de aplicación de los poliuretanos o las preparaciones es el empleo como masilla para agujeros para tacos o masilla para empastado de fisuras.

55 La Invención se explica a continuación mediante los ejemplos. Todas las descripciones porcentuales se refieren, mientras no se indique lo contrario, al porcentaje en peso (% en peso).

60

65

ES 2 306 529 T3

Ejemplo de Fórmula 1

5 Poliuretano silil-terminado, elaborado por reacción del 89 % en peso de 74 %
Pluriol P 4000 (Fabricante: Fab. Bayer AG), 6,5 % en peso de Desmodur T
100 (Fabricante: Fab. Bayer AG) y 4,5 % en peso de Dynasilan AMMO
10 (Fabricante: Fab. Sivento)

15 Emulgente Disponil AAP 43 (Fabricante: Fab. Henkel) 2 %
Agua con 1 % de carbonato sódico 24 %
Cuerpos sólidos: 75 %
pH: 9,0

20 Tipo: se aplica agua al prepolímero
Temperatura de elaboración: 25 - 35 °C

Ejemplo de Fórmula 2

25 Poliuretano silil-terminado, elaborado por reacción del 95 % en peso de 74 %
Acclaim DP-8200 (Fabricante: Fab. Arco Chemicals) y 5 % en peso de
Silquest Y-5187) (Fabricante: Fab. WITCO)

30 Emulgente Disponil AAP 43 2 %
Agua con 1 % de ácido p-toluolsulfónico 24 %
Cuerpos sólidos: 75 %
35 pH: 5,0

40 Tipo: se aplica agua al prepolímero
Temperatura de elaboración: 45 - 50 °C

Ejemplo de Fórmula 3

50 Polímero MS ® Kaneka-Silil MAX 450 74 %
Emulgente Disponil AAP 43 2 %
55 Agua con 1 % de ácido p-toluolsulfónico 24 %
Cuerpos sólidos: 75 %
60 pH: 5,0

65 Tipo: se aplica agua al prepolímero
Temperatura de elaboración: 30 - 40 °C

ES 2 306 529 T3

Ejemplo de Fórmula 4

5	Poliuretano silil-terminado, elaborado por reacción del 95 % en peso de Acclaim DP-12200 (Fabricante: Fab. Arco Chemicals) y 5 % en peso de Silquest Y-5187	74 %
10	Emulgente Disponil AAP 43	2 %
	Agua con 1 % de ácido p-toluolsulfónico	24 %
15	Cuerpos sólidos: 75 %	

Elaboración de Todas las Emulsiones

El respectivo polímero se mezcló con el emulgente, y se mezcló, a continuación, agua con un disolvente con agitación. La temperatura alcanzó además menos de 100°C.

20 Todas las emulsiones tenían una consistencia cremosa y secaron transparentes.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Empleo de una dispersión polimérica, conteniendo agua, al menos un primer polímero orgánico libre de grupos iónicos y al menos un grupo de Fórmula general I



- 10 donde A representa CH_2 o un radical alquílico lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono o un radical arílico con de aprox. 6 a aprox. 18 átomos de carbono o un radical arílenalquílico con de aprox. 7 a aprox. 19 átomos de carbono, Z representa CH_3 , O-CH_3 o un radical alcoxílico o alcoxílico lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 2 a aprox. 12 átomos de carbono y n vale 0, 1, ó 2, o presenta un producto de condensación de al menos dos de estos grupos y otro polímero orgánico o una mezcla de dos o más polímeros orgánicos adicionales, como material sellante.

15

2. Empleo acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque como primer polímero orgánico se emplea un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliéteres, ésteres poliacrílicos, ésteres polimetacrílicos, poliestirol, polibutadienos, polietileno, ésteres polivinílicos, copolímeros de etileno/α-olefina, copolímeros de estirol/butadieno o copolímeros de etileno/vinilacetato.

3. Empleo acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque como primer polímero orgánico se emplea un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliésteres, poliamidas, poliéteres, ésteres poliacrílicos, ésteres polimetaacrílicos, poliestirol, polibutadieno, polietileno, ésteres polivinílicos, copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de estirol/butadieno o copolímeros de etileno/vinilacetato.

4. Empleo conforme a al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque como polímero orgánico adicional o como mezcla de dos o más polímeros orgánicos adicionales hay un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliamidas, poliéteres, poliésteres, ésteres polivinílicos, ésteres poliacrílicos, ésteres polimetacrílicos o copolímeros de estirol/butadieno o una mezcla de dos o más de los polímeros citados contenido.

5. Empleo conforme a al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la fracción de polímeros orgánicos es de al menos el 60% en peso.

35

40

45

50

55

60

65