

COMPOSICIÓN CURABLE PARA SUSTRATOS ALCALINOS

Campo Técnico

La invención se refiere a composiciones curables a base de poliuretano o SMP que son adecuadas para su uso en sustratos alcalinos como, en particular, hormigón fresco (verde) o mortero de cemento, especialmente como adhesivo, sellador o revestimiento.

Estado de la técnica

Las composiciones curables a base de poliuretanos o polímeros modificados con silano (SMP, por sus siglas en inglés) se utilizan a menudo como adhesivos, selladores o revestimientos en el sector de la construcción. Los sustratos típicos para la aplicación de tales productos se originan a partir de materiales de construcción unidos a cemento, cal o silicato, tales como hormigón o mortero de cemento. Cuando estos materiales de construcción han sido procesados recientemente y los sustratos en forma de cimientos, paredes, soleras, revoques, etc., están todavía frescos, tienen una superficie marcadamente alcalina con valores de pH de 10 o más, ya que los hidróxidos presentes en ellos aún no han sido carbonatados. El hormigón fresco también se conoce como "joven" o "verde" o "húmedo". Para proteger la composición curable del contacto con la superficie alcalina, puede dejarse envejecer suficientemente o bien pretratarse antes de la aplicación de la composición, por ejemplo mediante neutralización por medio de un fluato, por ejemplo un fluoridosilicato, o sellando por medio de una imprimación, por ejemplo un revestimiento de resina epoxi. En la práctica, sin embargo, esto no se hace con frecuencia para ahorrar tiempo y dinero. En la capa límite, pueden producirse reacciones de hidrólisis de los constituyentes de la composición curable en condiciones alcalinas, lo que puede dar como resultado emisiones de olores molestos. Entre los compuestos sensibles se encuentran en particular los plastificantes que están presentes en la mayoría de las composiciones de este tipo, que son típicamente ésteres dicarboxílicos de alcoholes grasos tales como ftalato de diisodecilo (DIDP), ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo (DINCH) o di (2-etilhexil) adipato (DOA). Su hidrólisis conduce a la liberación de los alcoholes grasos, que tienen un olor muy desagradable y migran a la estructura porosa de los sustratos y de allí se evaporan o se lavan al medio ambiente y provocan un olor a humedad durante un largo período de tiempo. Esta molestia por olores de larga duración se observa especialmente en el caso de la unión de parquet sobre solera en cemento fresco mediante adhesivos elásticos de poliuretano o SMP.

Compendio de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición curable para uso en sustratos alcalinos que sea adecuada como adhesivo, sellador o revestimiento en el sector de la construcción, y que supere las desventajas de la técnica anterior.

Este objeto se logra mediante la composición curable como se describe en la reivindicación

5 1. La composición curable comprende al menos un poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados como plastificante. Este último se puede preparar a partir de productos que se pueden obtener fácilmente con un método simple, tiene buena compatibilidad en la composición, tiene una alta acción elastificante y, en el caso de cualquier reacción de hidrólisis sobre el sustrato alcalino, libera el poliéter hidroxifuncional original, que es neutro
10 en olor y no ejerce ningún efecto molesto adicional. El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados promueve una buena estabilidad al almacenamiento y procesabilidad de la composición curable y no tiene tendencia a migrar o separarse, lo que significa que no causa superficies pegajosas ni formación de manchas en los sustratos. La composición curable es estable al almacenamiento, fácil de manipular y muy elástica después del curado, y no
15 muestra ninguna tendencia a separarse o migrar. Permite la unión, sellado o revestimiento elástico de sustratos alcalinos, como, en particular, hormigón fresco o verde o mortero de cemento, sin que se produzcan olores molestos provocados por la hidrólisis del plastificante. Por lo tanto, mediante el uso de la invención también es posible unir o sellar o revestir de manera confiable y permanente sustratos que tienen superficies altamente alcalinas, en cuyo
20 caso la unión adhesiva obtenida no causa emisiones de olores molestos y es muy resistente a los efectos de migración.

Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Las modalidades particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Formas de poner en práctica la invención

La presente invención proporciona el uso de una composición curable que comprende al menos un poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados como plastificante sobre al menos un sustrato alcalino que tiene un pH de al menos 10 cuando se humedece con agua.

Una "composición curable" se refiere a una composición que contiene macromoléculas polimerizables que, mediante reacciones de reticulación de sus grupos reactivos, pueden curar o alcanzar un estado de resistencia mecánica elevada.

"Poliéter" se refiere a una molécula o un grupo de moléculas oligoméricas y/o poliméricas que consisten principalmente en unidades de alquilenoxi repetidas.

Un "grupo hidroxilo bloqueado" se refiere a un grupo hidroxilo convertido por reacción química en un grupo que no reacciona con los grupos isocianato.

"Plastificante" se refiere a sustancias no volátiles que no se incorporan químicamente al polímero durante el curado y ejercen un efecto plastificante sobre el polímero curado.

Un "grupo silano" se refiere a un grupo sililo unido a un radical orgánico y que tiene de uno a tres, especialmente dos o tres, radicales alcoxi hidrolizables en el átomo de silicio.

5 "Silano" se refiere tanto a organoalcoxisilanos que llevan de uno a tres sustituyentes orgánicos en cada grupo silano como a tetraalcoxisilanos. Los silanos que portan uno o más grupos hidroxilo, isocianato, amino o mercapto además del grupo silano en un radical orgánico se denominan "hidroxisilano", "isocianatosilano", "aminosilano" y "mercaptosilano", respectivamente.

10 Los nombres de sustancias que comienzan con "poli", tales como poliamina, poliol o poliisocianato, hacen referencia a sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales que aparecen en su nombre por molécula.

"Peso molecular" hace referencia a la masa molar (en g/mol) de una molécula o un residuo molecular. "Peso molecular promedio" se refiere al peso molecular promedio en número
15 (M_n) de una mezcla polidispersa de moléculas oligoméricas o poliméricas o residuos de moléculas. Normalmente se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) frente a poliestireno como estándar.

Una composición curable denominada "estable al almacenamiento" o "almacenable" es aquella que se puede almacenar a temperatura ambiente en un recipiente adecuado durante
20 un período prolongado, típicamente durante al menos 3 meses hasta 6 meses o más, sin que este almacenamiento resulte en cambio alguno en su aplicación o propiedades de uso en una medida relevante para su uso.

"Temperatura ambiente" hace referencia a una temperatura de 23 °C.

25 Más particularmente, el pH del sustrato alcalino humedecido con agua se determina con papel indicador de pH.

El sustrato alcalino es preferiblemente un sustrato fresco, todavía no completamente carbonatado, basado en cemento, cal (hidróxido de calcio) y/o silicato (vidrio soluble).

30

Más preferiblemente, el sustrato alcalino es un hormigón fresco, mortero de cemento fresco, mortero de cal fresco o una pintura de silicato o cal fresca.

Un hormigón se denomina "fresco" durante el tiempo que todavía dé una reacción alcalina
35 con un pH de 10 o más. El período de tiempo durante el cual un hormigón aún está fresco depende de su tiempo de fraguado y de la temperatura ambiente. El período de tiempo

típicamente varía dentro del intervalo de 1 a 10 días. El hormigón fresco también se conoce como "joven" o "verde" o "húmedo".

5 La composición curable comprende al menos un poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados como plastificante.

10 El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados está esencialmente libre de grupos hidroxilo no bloqueados. En la presente se entiende que por "esencialmente libre de" es que el 95 %, preferiblemente el 99 %, especialmente el 99,9 %, con la mayor preferencia el 100 %, de los grupos hidroxilo presentes están bloqueados.

15 El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados está presente como plastificante en la composición curable. Por lo tanto, preferiblemente está libre de grupos reactivos que entran en reacciones de reticulación con la humedad o con los ingredientes presentes en la composición. Está especialmente libre de grupos isocianato y grupos silano.

El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados es especialmente líquido a temperatura ambiente.

20 El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados tiene preferiblemente una viscosidad a 20 °C en el intervalo de 30 a 5000 mPa·s, más preferiblemente 40 a 2000 mPa·s, especialmente preferiblemente 50 a 1000 mPas, en particular 50 a 500 mPas. La viscosidad se determina aquí con un viscosímetro cono-placa que tiene un diámetro de cono de 25 mm, un ángulo de cono de 1°, una distancia entre la punta del cono y la placa de 0,05 mm, a una velocidad de
25 cizallamiento de 10 s⁻¹. Tal poliéter es fácil de manipular y permite composiciones que tienen alta elasticidad.

Los grupos hidroxilo bloqueados se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en grupos acetal, éster, acetoéster, carbonato y uretano.

30 Estos grupos acetal, éster, acetoéster, carbonato o uretano tienen preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono.

Se da especial preferencia a los grupos éster o uretano. Los grupos hidroxilo se pueden convertir en estos grupos de una manera particularmente sencilla.

35 Se da una preferencia muy particular a un grupo éster, especialmente un grupo éster que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

El más preferido es un grupo acetato. Un poliéter con grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos acetato es de baja viscosidad, se puede obtener de una manera muy

particularmente sencilla y es particularmente económico. Si se hidroliza sobre el sustrato alcalino, se liberan el poliéter y el acetato hidroxifuncionales de olor neutro, siendo este último no volátil en el medio alcalino y sin olor significativo.

- 5 También se prefiere un grupo uretano, especialmente un grupo feniluretano o un grupo p-toluenosulfoniluretano. Un poliéter que tiene tales grupos hidroxilo bloqueados tiene una viscosidad manejable y se puede preparar de una manera particularmente sencilla.

Un grupo acetal preferido es un grupo 1-(isobutoxi)etoxi o tetrahidropiran-2-oxi o un grupo
10 tetrahidrofuran-2-oxi, especialmente un grupo 1-(isobutoxi)etoxi.

Un grupo acetoéster preferido es un grupo acetoacetato.

Un grupo carbonato preferido es un grupo carbonato de metilo.

Estos son de baja viscosidad y se pueden obtener a partir de materias primas económicas.

- 15 Las unidades de repetición presentes en el poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados son preferiblemente grupos 1,2-etilenoxi, 1,2-propilenoxi, 1,3-propilenoxi, 1,2-butilenoxi o 1,4-butilenoxi, especialmente grupos 1,2-propilenoxi.

Preferiblemente, de 70 % a 100 % en peso, especialmente de 80 % a 100 % en peso, de las
20 unidades de repetición consisten en grupos 1,2-propilenoxi, y de 0 % a 30 % en peso, especialmente de 0 % a 20 % en peso, de las unidades de repetición consisten en grupos 1,2-etilenoxi.

Más preferiblemente, las unidades de repetición consisten enteramente en grupos 1,2-propilenoxi.

- 25 Tales poliéteres están fácilmente disponibles, son hidrófobos y, por lo tanto, son particularmente adecuados como constituyente de composiciones curables que tienen baja absorción de agua y buena estabilidad.

El poliéter con grupos hidroxilo bloqueados preferiblemente tiene un peso molecular promedio
30 M_n en el intervalo de 600 a de 10 000 g/mol, más preferiblemente de 700 a 5000 g/mol, especialmente 800 a 2500 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a poliestireno como estándar con tetrahidrofurano como fase móvil, detector de índice de refracción y evaluación a partir de 200 g/mol.

Tales poliéteres que tienen grupos hidroxilo bloqueados tienen una viscosidad que es fácil de
35 manipular y no provocan efectos de migración, emisiones u olor en las composiciones curables.

El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados se deriva preferiblemente de al menos un poliéter hidroxifuncional seleccionado del grupo que consiste en

- polioxipropilen monooles iniciados con alcohol, especialmente iniciados con n-butanol, que tienen un índice de OH en el intervalo de 25 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente de 50 a 80 mg de KOH/g,
- polioxipropilen dioles que tienen un índice de OH en el intervalo de 12 a 155 mg de KOH/g, preferiblemente de 22 a 125 mg de KOH/g, especialmente de 45 a 125 mg de KOH/g,
- polioxipropilen trioles iniciados con trimetilolpropano o especialmente iniciados con glicerol, opcionalmente terminados con óxido de etileno, que tienen una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a 3 y un índice de OH en el intervalo de 22 a 230 mg de KOH/g, preferiblemente de 56 a 165 mg de KOH/g, y
- polioxipropilen polioles iniciados con alcohol de azúcar que tienen una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 3 a 6, especialmente con treitol, eritritol, xilitol, manitol o sorbitol como molécula de inicio. Dicho poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados está disponible comercialmente como Sanflex® SPX-80 (de Sanyo Chem. Ind.).

Entre estos, se da preferencia a los polioxipropilen monooles o polioxipropilen dioles iniciados con alcohol, especialmente iniciados con n-butanol.

Se da especial preferencia a los polioxipropilen dioles. Estos son particularmente económicos.

Los poliéteres preferidos que tienen grupos hidroxilo bloqueados se pueden preparar a partir de productos fácilmente disponibles con un método simple, son de baja viscosidad y permiten composiciones curables que tienen buena estabilidad al almacenamiento, facilidad de manejo y alta selectividad y elasticidad en el estado curado sin ninguna tendencia a los efectos de migración, emisión u olor.

El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados se obtiene especialmente por reacción de al menos un poliéter hidroxifuncional con al menos un agente de bloqueo adecuado para grupos hidroxilo.

Para la reacción, el agente de bloqueo se utiliza al menos estequiométricamente con respecto a los grupos hidroxilo, de modo que los grupos hidroxilo están esencialmente bloqueados por completo y el poliéter obtenido está, por tanto, esencialmente libre de grupos hidroxilo. Para el bloqueo se utilizan métodos habituales para los respectivos grupos reactivos, opcionalmente con uso adicional de catalizadores o disolventes. Si la reacción de bloqueo forma productos de eliminación, estos se eliminan de la mezcla de reacción mediante un método adecuado, especialmente mediante destilación.

Los agentes de bloqueo adecuados son compuestos nucleofílicos que entran en una reacción de adición o sustitución con grupos hidroxilo.

5 Son especialmente adecuados los viniléteres, ácidos carboxílicos, cloruros de carbonilo, ésteres carboxílicos o anhídridos carboxílicos, diceteno, 2,2,5-trimetil-4H-1,3-dioxin-4-ona, acetoacetatos de alquilo, carbonatos de dialquilo, monoisocianatos, (met)acrilamidas, metilenmalonatos o cianoacrilatos.

10 Se prefieren los éteres vinílicos tales como, en particular, metil vinil éter, etil vinil éter, isopropil vinil éter, butil vinil éter, isobutil vinil éter, isopropenil metil éter, isopropenil etil éter, 2,3-dihidrofurano o 3,4-dihidro-2H-pirano, más preferiblemente éter isobutilvinílico, 2,3-dihidrofurano o 3,4-dihidro-2H-pirano, con formación de grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos acetal. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de ácido como catalizador, especialmente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o un ácido
15 sulfónico, opcionalmente en forma de una resina de intercambio iónico ácida.

Se da preferencia a los ácidos carboxílicos, cloruros de carbonilo, ésteres carboxílicos o anhídridos carboxílicos, con formación de grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos éster. Entre estos, se da preferencia a los anhídridos carboxílicos o ésteres carboxílicos,
20 especialmente el anhídrido acético.

En el caso del anhídrido acético como agente de bloqueo, la reacción libera ácido acético, con formación de grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos acetato.

En el caso del acetato de isopropenilo como agente de bloqueo, la reacción libera acetona, igualmente con formación de grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos acetato.

25

Se da preferencia además a diceteno, 2,2,5-trimetil-4H-1,3-dioxin-4-ona o acetoacetatos de alquilo impedidos estéricamente tales como, en particular, acetoacetato de terc-butilo, con formación de grupos hidroxilo bloqueados en el forma de grupos acetoéster.

30 Se da preferencia además a los carbonatos de dialquilo, especialmente carbonato de dimetilo, con formación de grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos carbonato, especialmente grupos carbonato de metilo.

Se prefieren además los monoisocianatos, con formación de grupos hidroxilo bloqueados en
35 forma de grupos uretano. Se da preferencia al isocianato de fenilo o isocianato de p-toluensulfonilo.

Los poliéteres hidroxifuncionales adecuados son especialmente aquellos que tienen una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1 a 6 y un peso molecular promedio en el intervalo de 500 a 10 000 g/mol, más preferiblemente 600 a 5000 g/mol, especialmente 700 a 2500 g/mol.

5

Se da preferencia a los polioxipropilen monooles que tienen un índice de OH en el intervalo de 25 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente de 50 a 80 mg de KOH/g, especialmente polioxipropilen monooles iniciados con alcohol, especialmente iniciados con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol,

10

alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol palmitílico, alcohol alílico, ciclohexanol, alcohol bencílico o fenol. Entre estos, se da preferencia a los polioxipropilen monooles iniciados con alcohol alquílico, especialmente iniciados con metanol, etanol o n-butanol. Se da especial preferencia a los polioxipropilen monooles iniciados con n-butanol que tienen un peso molecular promedio en el intervalo de 650 a 2000 g/mol, especialmente de 700 a 1500 g/mol.

15

Los polioxipropilen monooles iniciados con n-butanol están disponibles comercialmente, por ejemplo como Synalox® 100-20B, Synalox® 100-40B o Synalox® 100-85B (todos de DowDuPont Inc.).

Se da preferencia adicional a polioxipropilen dioles que tienen un índice de OH en el intervalo de 12 a 155 mg de KOH/g, preferiblemente de 22 a 125 mg de KOH/g, especialmente de 45

20

a 125 mg de KOH/g.

Se da preferencia adicional a polioxipropilen trioles iniciados con trimetilolpropano o especialmente con glicerol, opcionalmente terminados con óxido de etileno, que tienen una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 2,2 a 3 y un índice de OH en el intervalo de 22 a 230 mg de KOH/g, preferiblemente de 56 a 165 mg de KOH/g.

25

Se da preferencia adicional a polioxipropilen polioles iniciados con alcohol de azúcar que tienen una funcionalidad OH promedio de la menos 3, especialmente en el intervalo de 3 a 6, especialmente con treitol, eritritol, xilitol, manitol o sorbitol como molécula de inicio.

La composición curable comprende preferiblemente al menos un polímero curable que tiene fracciones de unidades estructurales de poliéter, especialmente principalmente unidades estructurales de polioxipropileno. El poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados es particularmente compatible en una composición curable de este tipo y apenas muestra tendencia a separarse o migrar.

30

La composición curable comprende preferiblemente al menos un polímero que contiene grupos isocianato y/o silano.

35

La composición curable comprende preferiblemente al menos un polímero que contiene grupos isocianato y/o silano.

El polímero que contiene grupos isocianato y/o silano tiene preferiblemente un peso molecular promedio en el intervalo de 1000 a 30 000 g/mol, especialmente 2000 a 20 000 g/mol. Preferiblemente es líquido a temperatura ambiente.

- 5 En una modalidad preferida, la composición contiene al menos un polímero que contiene grupos isocianato. Tal composición también se denomina "composición de poliuretano".

Un polímero adecuado que contiene grupos isocianato se obtiene especialmente a partir de la reacción de al menos un poliol con una cantidad superestoequiométrica de al menos un diisocianato. La reacción se lleva a cabo preferiblemente con exclusión de humedad a una temperatura en el intervalo de 20 a 160 °C, especialmente 40 a 140 °C, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados.

La relación NCO/OH está preferiblemente en el intervalo de 1,3/1 a 10/1. El diisocianato monomérico que queda en la mezcla de reacción después de la reacción de los grupos OH se puede eliminar, especialmente mediante destilación.

Si el exceso de diisocianato monomérico se elimina mediante destilación, la relación NCO/OH en la reacción está preferiblemente en el intervalo de 4/1 a 7/1, y el polímero resultante que contiene grupos isocianato, después de la destilación, contiene preferiblemente no más de 0,5 % en peso, más preferiblemente no más de 0,3 % en peso, de diisocianato monomérico. El diisocianato monomérico se elimina especialmente mediante destilación de recorrido corto a presión reducida.

Si no se elimina un exceso de diisocianato monomérico del polímero, la relación NCO/OH en la reacción está preferiblemente en el intervalo de 1,3/1 a 2,5/1.

El polímero resultante tiene preferiblemente un contenido de grupos isocianato en el intervalo de 0,5 % a 10 % en peso, especialmente 1 % a 5 % en peso, más preferiblemente 1 % a 3 % en peso, y un peso molecular promedio en el intervalo de 1500 a 20 000 g/mol, especialmente 2000 a 15 000 g/mol.

El polímero se prepara opcionalmente con el uso adicional de plastificantes o disolventes, en cuyo caso los plastificantes o disolventes utilizados no contienen ningún grupo reactivo frente a isocianatos.

Se da preferencia a los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, especialmente hexametileno 1,6-diisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforona diisocianato o IPDI), perhidro(difenilmetano 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato) (H₁₂MDI), difenilmetano 4,4'-diisocianato, con o sin fracciones de difenilmetano 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato (MDI), o 2,4-diisocianato de tolileno o mezclas de los mismos con 2,6-diisocianato de tolileno (TDI).

Se da preferencia particular a HDI, IPDI, MDI o TDI, o mezclas de los mismos.

Los polioles adecuados son polioles comerciales o mezclas de los mismos, especialmente

- poliéter polioles, especialmente polioxialquilendioles y/o polioxialquilentrioles, especialmente productos de polimerización de óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno u óxido 1,2 o 2,3-butileno u oxetano o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, cuando estos puedan ser polimerizado con la ayuda de una molécula de inicio que tiene dos o tres átomos de hidrógeno activo, especialmente una molécula de inicio como agua, amoníaco o un compuesto que tiene múltiples grupos OH o NH, por ejemplo etano-1,2-diol, propano-1,2- o -1,3-diol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los isoméricos dipropilenglicoles o tripropilenglicoles, los isoméricos butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos, ciclohexano-1,3- o -1,4-dimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerol o anilina, o mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Asimismo, son adecuados los poliéter polioles con partículas de polímero dispersas en los mismos, especialmente aquellos con partículas de estireno/acrilonitrilo (SAN) o partículas de poliurea o polihidrazodicarbonamida (PHD).

Los poliéter polioles preferidos son polioxipropilen dioles o polioxipropilen trioles, o lo que se denominan polioxipropilen dioles o trioles terminados en óxido de etileno (con caperuza OE o con punta de OE). Estos últimos son polioxietilen/polioxipropilen polioles mixtos que se obtienen especialmente porque los polioxipropilen dioles o trioles, al finalizar la reacción de polipropoxilación, se alcoxilan adicionalmente con óxido de etileno y por tanto tienen grupos hidroxilo primarios.

Los poliéter polioles preferidos tienen un nivel de insaturación de menos de 0,02 meq/g, especialmente menos de 0,01 meq/g.

- Poliéster polioles, también denominados oligoesteres, preparados mediante procedimientos conocidos, especialmente la policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas o la policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes di o polihídricos. Se prefieren los poliéster dioles de la reacción de alcoholes dihidricos, como, en particular, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilopropano o mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente, con ácidos dicarboxílicos orgánicos o los anhídridos o ésteres de los mismos, tales como, en particular, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido

ciclohexano-1,3-dicarboxílico o ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico o mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, o poliéster polioles formados a partir de lactonas tales como, en particular, ϵ -caprolactona. Se da especial preferencia a los poliéster polioles formados a partir de ácido adípico o ácido sebácico o ácido dodecanodicarboxílico y hexanodiol o neopentilglicol.

- Policarbonato polioles obtenibles por reacción, por ejemplo, de los alcoholes mencionados anteriormente, usados para formar los poliéster polioles, con dialquilcarbonatos, diarilcarbonatos o fosgeno.
- Copolímeros de bloque que llevan al menos dos grupos OH y que tienen al menos dos bloques diferentes con estructura de poliéter, poliéster y/o policarbonato del tipo descrito anteriormente, especialmente poliéter poliéster polioles.
- Poliacrilato o polimetacrilato polioles.
- Grasas o aceites polihidroxifuncionales, por ejemplo grasas y aceites naturales, especialmente aceite de ricino; o polioles obtenidos por modificación química de grasas y aceites naturales, llamados polioles oleoquímicos, por ejemplo los epoxi poliésteres o epoxi poliéteres obtenidos por epoxidación de aceites insaturados y posterior apertura del anillo con ácidos carboxílicos o alcoholes, o polioles obtenidos por hidroformilación e hidrogenación de aceites insaturados; o polioles obtenidos a partir de grasas y aceites naturales mediante procesos de degradación, tales como alcoholisis u ozonólisis, y posterior enlace químico, por ejemplo mediante transesterificación o dimerización, de los productos de degradación o derivados de los mismos así obtenidos. Productos de degradación adecuados de grasas y aceites naturales son en particular ácidos grasos y alcoholes grasos y también ésteres de ácidos grasos, en particular los ésteres metílicos (FAME), que pueden derivatizarse en ésteres de hidroxiaácidos grasos, por ejemplo mediante hidroformilación e hidrogenación.
- Polioles de polihidrocarburos, también denominados oligohidrocarbonoles, tales como, en particular, poliolefinas polihidroxifuncionales, poliisobutilenos, poliisoprenos; copolímeros de etileno/propileno, etileno/butileno o etileno/propileno/dieno polihidroxifuncionales, como los producidos, por ejemplo, por Kraton Polymers; polímeros polihidroxifuncionales de dienos, especialmente de 1,3-butadieno, que también pueden prepararse especialmente a partir de polimerización aniónica; copolímeros polihidroxifuncionales de dienos, como 1,3-butadieno, o mezclas de dieno y monómeros vinílicos, como estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, isobutileno o isopreno, especialmente copolímeros de acrilonitrilo/butadieno polihidroxifuncionales, como se pueden preparar, en particular, a partir de epóxidos o amino alcoholes y copolímeros de acrilonitrilo/butadieno terminados en carboxilo (disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre Hypro®

CTBN o CTBNX o ETBN de Emerald Performance Materials); o polímeros o copolímeros de dienos polihidroxifuncionales hidrogenados.

También son especialmente adecuadas las mezclas de polioles.

- 5 Se da preferencia a los poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, poli(met)acrilato polioles o polibutadieno polioles.

Son especialmente preferidos los poliéter polioles, poliéster polioles, especialmente poliéster polioles alifáticos, o policarbonato polioles, especialmente policarbonato polioles alifáticos.

Son especialmente preferidos los poliéter polioles, especialmente polioxialquilen polioles.

- 10 Los más preferidos son los polioxipropilen di o trioles o polioxipropilen di o trioles terminados en óxido de etileno.

Se da preferencia a los polioles que tienen un peso molecular promedio en el intervalo de 400 a 20 000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 15 000 g/mol.

- 15 Se da preferencia a los polioles que tienen una funcionalidad OH promedio en el intervalo de 1,6 a 3.

Se da preferencia a los polioles que son líquidos a temperatura ambiente.

- En la preparación de un polímero que contiene grupos isocianato, también es posible utilizar adicionalmente fracciones de alcoholes di- o polifuncionales, especialmente etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2-metilpropano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,5-diol, 3-metilpentano-1,5-diol, neopentilglicol, dibromoneopentilglicol, hexano-1,2-diol, hexano-1,6-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,2-diol, octano-1,8-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexano-1,3- o -1,4-dimetanol, bisfenol A etoxilado, bisfenol A propoxilado, ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes dímeros de ácidos grasos, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerol, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, tales como especialmente xilitol, sorbitol o manitol, o azúcares tales como, en particular, sacarosa o derivados alcoxilados de los alcoholes mencionados o mezclas de los alcoholes mencionados.

30

El polímero que contiene grupos isocianato tiene preferiblemente un peso molecular promedio en el intervalo de 1500 a 20 000 g/mol, especialmente 2000 a 15 000 g/mol.

- 35 Además de un polímero que contiene grupos isocianato, la composición puede comprender al menos un isocianato oligomérico o una forma de MDI que es líquida a temperatura ambiente.

Isocianatos oligoméricos adecuados son especialmente HDI biurets como Desmodur® N 100 o N 3200 (de Covestro AG), Tolonate HDB® o HDB-LV (de Vencorex Holding SAS) o Duranate® 24A-100 (de Asahi Kasei Corp.); HDI isocianuratos tales como Desmodur® N 3300, N 3600 o N 3790 BA (todos de Covestro AG), Tolonate® HDT, HDT-LV o HDT-LV2 (de Vencorex Holding SAS), Duranate® TPA-100 o THA-100 (de Asahi Kasei Corp.) o Coronate® HX (de Tosoh Corp.); HDI uretdionas como Desmodur® N 3400 (de Covestro AG); HDI iminooxadiazindionas como Desmodur® XP 2410 (de Covestro AG); HDI alofanatos como Desmodur® VP LS 2102 (de Covestro AG); IPDI isocianuratos, por ejemplo en solución como Desmodur® Z 4470 (de Covestro AG) o en forma sólida como Vestanat® T1890/100 (de Evonik Industries AG); TDI oligómeros como Desmodur® IL (de Covestro AG); o isocianuratos mixtos a base de TDI/HDI, como Desmodur® HL (de Covestro AG).

Una forma de MDI que es líquida a temperatura ambiente es 4,4'-MDI licuado por modificación química parcial, especialmente carbodiimidización o formación de uretonimina o formación de aductos con polioles, o es una mezcla de 4,4'-MDI con otros isómeros de MDI (2,4'-MDI y/o 2,2'-MDI), y/o con oligómeros de MDI y/u homólogos de MDI (MDI polimérico o PMDI), que se ha producido de forma selectiva por mezcla o resultados del proceso de producción.

En una modalidad preferida de la invención, la composición curable comprende, además de al menos un polímero que contiene grupos isocianato, al menos un agente de curado latente. Tales composiciones de poliuretano son particularmente menos propensas a formar ampollas durante el curado.

Los agentes de curado latentes preferidos son cetiminas, aldiminas u oxazolidinas, especialmente oxazolidinas o aldiminas, con la mayor preferencia aldiminas.

Se da preferencia a una aldimina de fórmula $A-\left[N=B\right]_y$ donde y es 2 o 3, A es un radical orgánico que tiene de 2 a 23 átomos de carbono y B es un radical orgánico que tiene de 6 a 30 átomos de carbono.

A es preferiblemente un radical alquileo que tiene opcionalmente componentes cíclicos o un radical polioxialquileo di- o trivalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, especialmente 1,6-hexileno, (1,5,5-trimetilciclohexan-1-il)metano-1,3 o α,ω -polioxipropileno que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 170 a 300 g/mol o tris(ω -polioxipropileno) iniciado con trimetilolpropano que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 330 a 500 g/mol.

B es preferiblemente un radical orgánico que tiene de 7 a 22 átomos de carbono, especialmente 2,2-dimetil-3-acetoxipropilideno, 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropilideno, 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propilideno, bencilideno o bencilideno sustituido con alquilo,

especialmente 4-decilbencilideno, 4-undecilbencilideno, 4-dodecilbencilideno, 4-tridecilbencilideno o 4-tetradecilbencilideno, en el que los radicales 4-alquilo son principalmente ramificados.

Más preferiblemente, B es un radical que tiene al menos 15 átomos de carbono, especialmente 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropilideno o bencilideno sustituido con alquilo. Tal aldimina es inodora.

Una aldimina de fórmula $A-\left[N=B\right]_y$ se obtiene especialmente por reacción de una amina de fórmula $A-(NH_2)_y$ con un aldehído de fórmula $O=B$, con eliminación del agua de condensación.

Las aminas $A-(NH_2)_y$ preferidas son di- o triaminas primarias alifáticas o cicloalifáticas, especialmente hexametileno-1,6-diamina, isoforesdiamina, α,ω -polioxipropilendiaminas que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 350 g/mol, especialmente Jeffamine® D-230 (de Huntsman Corp.), o tris(ω -polioxipropilenoamina) iniciado con trimetilolpropano, especialmente Jeffamine® T-403 (de Huntsman Corp.).

Los aldehídos $O=B$ preferidos son ésteres aldólicos de ácidos carboxílicos, especialmente 2,2-dimetil-3-acetoxipropanal, 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-(N-morfolino)propanal, benzaldehído, o benzaldehídos sustituidos por radicales alquilo, especialmente 4-decilbenzaldehído, 4-undecilbenzaldehído, 4-dodecilbenzaldehído, 4-tridecilbenzaldehído o 4-tetradecilbenzaldehído, en los que los radicales 4-alquilo son principalmente ramificados, y mezclas de estos benzaldehídos sustituidos por radicales alquilo.

En contacto con la humedad, el agente de curado latente libera grupos amino y posiblemente grupos hidroxilo, que reaccionan con isocianatos y actúan como reticulantes. Esto libera un aldehído o cetona.

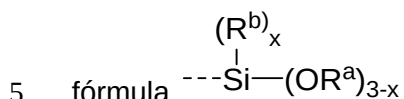
En el caso de los aldehídos preferidos de fórmula $O=B$ en la que B es un radical de cadena larga, especialmente un radical que tiene 15 o más átomos de carbono, esto no causa ningún problema de olor y permanece en la composición después del curado, donde tiene buena compatibilidad y actúa como un plastificante adicional.

En comparación con la reacción directa del agua con isocianatos, la reticulación mediante agentes de curado latentes tiene la ventaja de que no se libera CO_2 , lo que reduce en gran medida la tendencia a formar ampollas durante el curado.

En una modalidad preferida adicional, la composición curable contiene al menos un polímero orgánico que contiene grupos silano. Dicho polímero también se denomina "polímero

modificado con silano" (SMP) y, por lo tanto, dicha composición también se denomina composición SMP.

El polímero orgánico que contiene grupos silano tiene preferiblemente grupos silano de la



donde

R^a es un radical hidrocarbilo monovalente, lineal o ramificado, que tiene 1 a 5 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo,

10 R^b es un radical hidrocarbilo monovalente, lineal o ramificado, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, especialmente metilo, y

x tiene un valor de 0 o 1 o 2, preferiblemente 0 o 1, especialmente 0.

Los grupos metoxisilano tienen aquí la ventaja de que son particularmente reactivos. Los grupos etoxisilano tienen la ventaja de que son toxicológicamente ventajosos y particularmente estables al almacenamiento.

Se da especial preferencia a los grupos trimetoxisilano, grupos dimetoximetilsilano o grupos trietoxisilano.

Los más preferidos son los grupos trimetoxisilano o grupos trietoxisilano.

20 Un polímero orgánico preferido que contiene grupos silano es una poliolefina o un poliéster o una poliamida o un poli(met)acrilato o un poliéter o una forma mixta de estos polímeros. Los grupos silano pueden estar en posiciones colgantes en la cadena o en posiciones terminales y están unidos al polímero orgánico a través de un átomo de carbono.

25 Más preferiblemente, el polímero orgánico que contiene grupos silano es un poliéter que contiene grupos silano.

"Poliéteres que contienen grupos silano" se refiere a polímeros orgánicos que contienen al menos un grupo silano, en los que la cadena de polímero tiene principalmente unidades poliéter, especialmente unidades 1,2-oxipropileno. Además de las unidades poliéter, también es posible especialmente que haya grupos uretano, grupos urea, grupos tiouretano, grupos éster o grupos amida.

35 El poliéter que contiene grupos silano contiene preferiblemente al menos 50 % en peso, especialmente al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, de unidades de 1,2-oxipropileno.

Los expertos en la técnica conocen procesos para preparar poliéteres adecuados que contienen grupos silano.

5 En un proceso preferido, los poliéteres que contienen grupos silano se pueden obtener a partir de la reacción de poliéteres que contienen grupos alilo con hidrosilanos, opcionalmente con extensión de cadena usando diisocianatos, por ejemplo.

En un procedimiento preferido adicional, los poliéteres que contienen grupos silano se pueden obtener a partir de la copolimerización de óxidos de alquileo y epoxisilanos, opcionalmente con extensión de cadena, por ejemplo con diisocianatos.

10 En un proceso preferido adicional, los poliéteres que contienen grupos silano se pueden obtener a partir de la reacción de poliéter polioles con isocianatosilanos, opcionalmente con extensión de cadena usando diisocianatos.

En un proceso preferido adicional, los poliéteres que contienen grupos silano se pueden obtener a partir de la reacción de poliéteres que contienen grupos isocianato con
15 aminosilanos, hidroxisilanos o mercaptosilanos. Se prefieren particularmente los poliéteres que contienen grupos silano de este proceso. Este proceso permite el uso de una multitud de materiales de partida económicos fácilmente disponibles comercialmente mediante los cuales se pueden obtener diferentes propiedades del polímero, especialmente alta extensibilidad, alta resistencia, bajo módulo de elasticidad, baja temperatura de transición vítrea o alta
20 resistencia a la intemperie.

Más preferiblemente, el poliéter que contiene grupos silano se puede obtener a partir de la reacción de poliéteres que contienen grupos isocianato con aminosilanos y/o hidroxisilanos y/o mercaptosilanos.

25

Los poliéteres adecuados que contienen grupos isocianato se obtienen especialmente a partir de la reacción de poliéter polioles, especialmente polioxialquilen dioles o polioxialquilen trioles, preferiblemente polioxipropilen dioles o polioxipropilen trioles, con una cantidad superestoequiométrica de diisocianatos.

30 Es preferible cuando la reacción entre el diisocianato y el poliéter polioliol se lleva a cabo con exclusión de humedad a una temperatura de 50 °C a 160 °C, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados, en donde el diisocianato se ha dosificado de tal manera que los grupos isocianato de los mismos están presentes en un exceso estequiométrico con respecto a los grupos hidroxilo del polioliol. En particular, el exceso de diisocianato se elige para dejar,
35 después de la reacción de todos los grupos hidroxilo, un contenido de grupos isocianato libres de 0,1 % al 5 % en peso, preferiblemente de 0,2 % a 4 % en peso, más preferiblemente de 0,3 % a 3 % en peso, basado en el polímero total.

Los diisocianatos preferidos son los ya mencionados anteriormente. Se da preferencia particular a IPDI o TDI. El más preferido es IPDI. De esta manera se obtienen poliéteres que contienen grupos silano con una resistencia a la luz particularmente buena.

Especialmente adecuados como poliéter polioles son los polioxiopropilendioles que tienen un grado de insaturación inferior a 0,02 meq/g, especialmente inferior a 0,01 meq/g, y un peso molecular promedio en el intervalo de 400 a 25 000 g/mol, especialmente 1000 a 20 000 g/mol.

Además de los poliéter polioles, también es posible utilizar proporciones de otros polioles, especialmente poliacrilato polioles, y también dioles o trioles de bajo peso molecular.

Los aminosilanos adecuados para la reacción con un poliéter que contiene grupos isocianato son los aminosilanos primarios y especialmente los secundarios. Se da preferencia al 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-amino-3-metilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, aductos formados a partir de aminosilanos primarios tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano o N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y aceptores de Michael tales como acrilonitrilo, ésteres (met)acrílicos, (met)acrilamidas, diésteres maléicos o fumáricos, diésteres citracónicos o diésteres itacónicos, especialmente N-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccinato de dimetilo o dietilo. Asimismo, son adecuados los análogos de los aminosilanos citados con grupos etoxi en lugar de los grupos metoxi en el silicio.

Los hidroxisilanos adecuados para la reacción con un poliéter que contiene grupos isocianato se obtienen especialmente a partir de la adición de aminosilanos sobre lactonas o sobre carbonatos cíclicos o sobre lactidas.

Los hidroxisilanos preferidos que se obtienen de esta manera son N-(3-trietoxisililpropil)-2-hidroxiopropanamida, N-(3-trietoxisililpropil)-2-hidroxiopropanamida, N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxi-pentanamida, N-(3-trietoxisililpropil)-4-hidroxi-octanamida, N-(3-trietoxisililpropil)-5-hidroxidecanamida o N-(3-trietoxisililpropil)-2-hidroxi-propil carbamato.

Se pueden obtener otros hidroxisilanos adecuados mediante la adición de aminosilanos sobre epóxidos o mediante la adición de aminas sobre epoxisilanos.

Los hidroxisilanos preferidos que se obtienen de esta manera son 2-morfolino-4(5)-(2-trimetoxisililetil) ciclohexan-1-ol, 2-morfolino-4(5)-(2-trietoxisililetil)ciclohexan-1-ol o 1-morfolino-3-(3-(trietoxisilil)propoxi) propan-2-ol.

Los mercaptosilanos adecuados para la reacción con un poliéter que contiene grupos isocianato son especialmente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano.

- 5 Otros poliéteres adecuados que contienen grupos silano son productos disponibles comercialmente, especialmente los siguientes: MS Polymer™ (de Kaneka Corp.; especialmente los productos S203H, S303H, S227, S810, MA903 y S943); MS Polymer™ or Silyl™ (de Kaneka Corp.; especialmente los productos SAT010, SAT030, SAT200, SAX350, SAX400, SAX725, MAX450, MAX951); Excestar® (de Asahi Glass Co. Ltd.; especialmente
10 los productos S2410, S2420, S3430, S3630); SPUR+* (de Momentive Performance Materials Inc.; especialmente los productos 1010LM, 1015LM, 1050MM); Vorasil™ (de DowDuPont Inc.; especialmente los productos 602 y 604); Desmoseal® (de Covestro AG; especialmente los productos S XP 2458, S XP 2636, S XP 2749, S XP 2774 y S XP 2821), TEGOPAC® (de Evonik Industries AG; especialmente los productos Seal 100, Bond 150, Bond 250), Polymer
15 ST (de Hanse Chemie AG/Evonik Industries AG, especialmente los productos 47, 48, 61, 61LV, 77, 80, 81); Geniosil® STP (de Wacker Chemie AG; especialmente los productos E10, E15, E30, E35).

- Más preferiblemente, el poliéter que contiene grupos silano se obtiene a partir de la reacción
20 de al menos un poliéter que contiene grupos isocianato con al menos un aminosilano y/o hidroxisilano y/o mercaptosilano.

- Preferiblemente, el aminosilano y/o hidroxisilano y/o mercaptosilano aquí se selecciona del grupo que consiste en dimetil N-(3-trimetoxisililpropil)aminosuccinato, dietil N-(3-
25 trimetoxisililpropil)aminosuccinato, dimetil N-(3-trietoxisililpropil)aminosuccinato, dietil N-(3-trietoxisililpropil)aminosuccinato, N-(3-trimetoxisililpropil)-2-hidroxipropanamida, N-(3-trietoxisililpropil)-2-hidroxipropanamida, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltriethoxisilano.

- 30 Las modalidades preferidas del polímero orgánico que contiene grupos silano permiten composiciones que tienen buena estabilidad al almacenamiento, curado rápido y propiedades mecánicas particularmente buenas, especialmente alta elasticidad y extensibilidad junto con buena resistencia y alta estabilidad térmica.

- 35 La composición curable preferiblemente comprende adicionalmente uno o más constituyentes adicionales, especialmente seleccionados del grupo que consiste en cargas, promotores de adhesión, desecantes, espesantes y catalizadores.

Cargas adecuadas son especialmente carbonatos de calcio triturados o precipitados, opcionalmente recubiertos con ácidos grasos, especialmente estearatos, baritas, harinas de cuarzo, arenas de cuarzo, dolomitas, wollastonitas, caolines calcinados, silicatos en láminas, como mica o talco, zeolitas, hidróxidos de aluminio, hidróxidos de magnesio, sílices, incluidas sílices finamente divididas de procesos de pirólisis, cementos, yesos, cenizas volantes, negros de humo producidos industrialmente, grafito, polvos metálicos, por ejemplo de aluminio, cobre, hierro, plata o acero, polvos de PVC o perlas huecas.

Se da preferencia a los carbonatos de calcio que opcionalmente se han recubierto con ácidos grasos, especialmente estearatos, caolines calcinados o negros de humo producidos industrialmente.

En una modalidad preferida, la composición comprende al menos una carga a base de carbonato cálcico. Esto es especialmente ventajoso en el caso de poliéteres que tienen grupos hidroxilo bloqueados en forma de grupos éster, como grupos acetato en particular, ya que los ácidos liberados de los mismos por hidrólisis, como el ácido acético en particular, están unidos por el carbonato de calcio y, por lo tanto, no provocan emisiones de olores.

La composición contiene preferiblemente de 5 % a 50 % en peso, especialmente de 10 % a 40 % en peso, de cargas a base de carbonato cálcico.

Promotores de adhesión adecuados son especialmente aminosilanos tales como, en particular, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropildimetoximetilsilano, N-(2-aminoetil)-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina o sus análogos con etoxi en lugar de grupos metoxi, y también N-fenil-, N-ciclohexil- o N-alquilaminosilanos, mercaptosilanos, epoxisilanos, (met)acrilosilanos, anhídridosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos o iminosilanos, formas oligoméricas de estos silanos, aductos formados a partir de aminosilanos primarios con epoxisilanos o (met)acrilosilanos o anhídridosilanos, alquilsilsesquioxanos aminofuncionales, especialmente metilsilsesquioxanos aminofuncionales o propilsilsesquioxanos aminofuncionales, o titanatos.

Especialmente adecuados como promotores de adherencia para una composición que contiene grupos isocianato son los epoxisilanos tales como, en particular, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano o 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, (met)acrilosilanos, anhídridosilanos, carbamatosilanos, alquilsilanos o iminosilanos, o formas oligoméricas de estos silanos.

Desecantes adecuados para composiciones que comprenden polímeros que contienen grupos silano son especialmente tetraetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano u organoalcóxidosilanos que tienen un grupo funcional en la posición α con respecto al grupo silano, especialmente N- (metildimetoxisililmetil)-O-metilcarbamato, (metacrilooiloximetil)silanos, metoximetilsilanos, ésteres ortofórmicos, óxido de calcio o polvos de tamices moleculares.

Desecantes adecuados para composiciones que contienen grupos isocianato son especialmente polvos de tamices moleculares, óxido de calcio, isocianatos altamente reactivos tales como isocianato de p-tosilo, diisocianatos monoméricos o ésteres ortofórmicos.

Espesantes adecuados son especialmente ureas, silicatos laminares tales como bentonitas, derivados de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, poliuretanos o sílices de pirólisis.

Un espesante preferido es una pasta que se puede untar a temperatura ambiente y que contiene de 10 % a 25 % en peso de compuestos de urea y de 75 % a 90 % en peso de los poliéteres descritos anteriormente que tienen grupos hidroxilo bloqueados. Dicha pasta se produce especialmente haciendo reaccionar un diisocianato, especialmente 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y una monoamina, especialmente n-butilamina, en el poliéter que tiene grupos hidroxilo bloqueados.

Los catalizadores adecuados son catalizadores para la reticulación de grupos silano, especialmente catalizadores metálicos tales como, en particular, compuestos de estaño, titanio, circonio, aluminio o zinc y/o compuestos de nitrógeno. Se da preferencia a compuestos de diorganoestaño(IV) tales como, en particular, diacetato de dibutilestaño(IV), dilaurato de dibutilestaño(IV), dineodecanoato de dibutilestaño(IV), bis(acetilacetato) de dibutilestaño(IV) o dilaurato de dioctilestaño(IV) y también complejos de titanio(IV) o circonio(IV) o aluminio(III) o zinc(II) con, en particular, ligandos alcoxi, carboxilato, 1,3-dicetonato, 1,3-cetoesterato o 1,3-cetoamidato, especialmente organotitanatos y también aminas, amidinas tales como, en particular, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 6-dibutilamino-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 6-dibutilamino-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, N,N'-di-n-hexilacetamidina (DHA), 2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 2,5,5-trimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, N-(3-trimetoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, 1-(3-dimetilaminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1-(3-aminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina o sus productos de reacción, o guanidinas tales como, en particular, 1-butilguanidina, 1,1-dimetilguanidina, 1,3-dimetilguanidina,

1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 2-(3- (trimetoxisilil)propil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(3-(metildimetoxisilil)propil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 2-(3-(triethoxisilil)propil)-1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-ciclohexil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1-fenilguanidina, 1-(o-tolil)guanidina (OTG), 1,3-difenilguanidina, 1,3-di(o-tolil)guanidina, 2-guanidinobencimidazol o guanidinas de la reacción de monoaminas, poliaminas o aminosilanos con carbodiimidas, especialmente dicitclohexilcarbodiimida o diisopropilcarbodiimida, y biguanidas o imidazoles.

Se da preferencia a organotitanatos, especialmente bis(etilacetoacetato)diisobutoxititanio(IV) (disponible comercialmente, por ejemplo, como Tyzor® IBAY de Dorf ketal), bis(etilacetoacetato)diisopropoxititanio(IV) (disponible comercialmente, por ejemplo, como Tyzor® DC de Dorf Ketal), bis(acetilacetato)diisopropoxititanio(IV), bis(acetilacetato)diisobutoxititanio(IV), tris (oxietil)aminaisopropoxititanio(IV), bis[tris(oxietil)amina]diisopropoxititanio(IV), bis(2-etilhexano-1,3-dioxi)titanio(IV), tris[2-((2-aminoetil)amino)etoxi]etoxititanio(IV), bis(neopentil(dialil)oxi)dietoxititanio(IV), tetra(isopropoxi)titanato, tetra(n-butoxi) titanato, tetra(2-etilhexiloxi)titanato o polibutilo titanato, especialmente bis(etilacetoacetato)diisobutoxititanio(IV) o bis(etilacetoacetato)diisopropoxititanio(IV).

Se da preferencia además a amidinas o guanidinas, especialmente DBU, 1-(3-dimetilaminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina, 1-(3-aminopropil)-2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina o productos de reacción de los mismos, o guanidinas de la reacción de monoaminas, poliaminas o aminosilanos con dicitclohexilcarbodiimida o diisopropilcarbodiimida.

Se da preferencia además a combinaciones de estos catalizadores, especialmente combinaciones de al menos un organotitanato y al menos una amidina o guanidina.

Los catalizadores adecuados también son catalizadores para la aceleración de la reacción de grupos isocianato, especialmente compuestos de organoestaño(IV), tales como especialmente diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, diacetato de dioctilestaño, dialurato de dioctilestaño o diacetilacetato de dioctilestaño, complejos de bismuto(III) o circonio(IV), especialmente con ligandos seleccionados entre alcóxidos, carboxilatos, 1,3-dicetonatos, oxinatos, 1,3-cetoesteratos y 1,3-cetoamidatos, o compuestos que contienen grupos amino terciarios, tales como especialmente éter 2,2'-dimorfolinodietílico (DMDEE).

Los catalizadores adecuados son también catalizadores para la hidrólisis de agentes de curado latentes, especialmente ácidos carboxílicos, tales como ácido 2-etilhexanoico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido neodecanoico, ácido benzoico, ácido salicílico o ácido 2-nitrobenzoico, anhídridos carboxílicos orgánicos, ésteres de sililo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos orgánicos, ésteres sulfónicos, otros ácidos orgánicos o inorgánicos o mezclas de los ácidos o ésteres mencionados anteriormente. Se prefieren los ácidos carboxílicos aromáticos como el ácido benzoico, el ácido 2-nitrobenzoico o especialmente el ácido salicílico.

- 10 La composición curable puede contener adiciones adicionales, especialmente:
- pigmentos inorgánicos u orgánicos, especialmente dióxido de titanio, óxidos de cromo u óxidos de hierro;
 - plastificantes adicionales;
 - fibras, en especial fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras metálicas, fibras cerámicas o
 - 15 fibras poliméricas tales como fibras de poliamida o fibras de polietileno, o fibras naturales, tales como de lana, celulosa, cáñamo o sisal;
 - nanorrellenos como nanotubos de carbono o grafeno;
 - tintes;
 - otros catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato y/o grupos silano, especialmente sales, jabones o complejos de estaño(II), hierro, aluminio, molibdeno, dioxomolibdeno o potasio, especialmente lactato de aluminio, oleato de aluminio o acetato de potasio; compuestos que contienen grupos amino terciarios, especialmente N-etildiisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametilalquilendiaminas, pentametilalquilentriaminas y sus homólogos superiores, bis(N,N-dietilaminoetil) adipato, tris(3-
 - 25 dimetilaminopropil)amina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), N-alquilmorfolinas, N,N'-dimetilpiperazina; compuestos nitrogenados aromáticos, tales como 4-dimetilaminopiridina, N-metilimidazol, N-vinilimidazol o 1,2-dimetilimidazol; compuestos orgánicos de amonio, tales como hidróxido de benciltrimetilamonio o aminas terciarias alcoxiladas; y los llamados catalizadores de "acción retardada", que son modificaciones de catalizadores de amina o metales conocidos;
 - 30 - disolventes, especialmente acetona, acetato de metilo, acetato de terc-butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, 3-etoxipropionato de etilo, éter diisopropílico, éter dietílico de dietilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter mono-2-etilhexílico de etilenglicol, acetales como propilal, butilal, 2-etilhexilal, dioxolano, glicerol formal o 2,5,7,10-tetraoxaundecano (TOU), tolueno, xileno, heptano, octano, nafta,
 - 35 aguarrás, éter de petróleo o gasolina, especialmente los grados Solvesso™ (de

ExxonMobil Chemical Co.) y carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, butirolactona, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, p-clorobenzotrifluoruro o benzotrifluoruro;

- resinas, grasas o aceites naturales, tales como colofonia, goma laca, aceite de linaza, aceite de ricino o aceite de soja;
- 5 - polímeros no reactivos, especialmente homo o copolímeros de monómeros insaturados, especialmente del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo o (met)acrilatos de alquilo, especialmente polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutilenos, copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA) o poli- α -olefinas atácticas (APAO);
- 10 - sustancias retardantes de llama, especialmente las cargas de hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio ya mencionadas, y también especialmente ésteres de ácido fosfórico orgánico, como especialmente fosfato de trietilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenil cresilo, fosfato de isodecil difenilo, tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfato, tris(2-cloroetil) fosfato, tris(2-etilhexil) fosfato, tris (cloroisopropil) fosfato, tris
- 15 (cloropropil) fosfato, trifenilfosfato isopropilado, mono-, bis- o tris(isopropilfenil) fosfatos de diferentes grados de isopropilación, bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis (difenilfosfato) de bisfenol A o polifosfatos de amonio;
- aditivos, en especial agentes humectantes, agentes niveladores, antiespumantes, desaireadores, estabilizadores contra la oxidación, calor, radiación de luz o UV, o biocidas;
- 20 u otras sustancias utilizadas habitualmente en composiciones curables.

Puede ser aconsejable secar química o físicamente determinadas sustancias antes de mezclarlas con la composición.

- La composición curable está preferiblemente libre en gran parte de plastificantes que
- 25 contienen ésteres de alcoholes grasos. Está especialmente libre de ftalatos. Contiene preferiblemente menos de 2 % en peso, más preferiblemente menos de 1 % en peso, especialmente menos de 0,5 % en peso, de ftalatos.

- La composición curable contiene preferiblemente de 10 % a 40 % en peso de poliéteres que
- 30 tienen grupos hidroxilo bloqueados.

Una composición curable preferida comprende

- 10 % a 50 % en peso de polímero que contiene grupos isocianato y/o silano,
- 20 % a 60 % en peso de cargas y
- 35 - 10 % a 40 % en peso de poliéter con grupos hidroxilo bloqueados.

La composición curable se produce especialmente con exclusión de la humedad y se almacena a temperatura ambiente en recipientes herméticos a la humedad. Un recipiente hermético a la humedad adecuado consiste especialmente en un metal y/o plástico opcionalmente revestido, y es especialmente un bidón, una caja de transporte, un barril de transporte, un cubo, un bote, una lata, una bolsa, una bolsa tubular, un cartucho o un tubo.

La composición curable puede estar en forma de composición de un componente o en forma de composición de múltiples componentes, especialmente de dos componentes.

Una composición denominada composición de "un componente" es aquella en la que todos los constituyentes de la composición están en el mismo recipiente, que es estable al almacenamiento per se y que es curable con humedad.

Una composición denominada composición de "dos componentes" es aquella en la que los constituyentes de la composición están en dos componentes diferentes que se almacenan en recipientes separados y no se mezclan entre sí hasta poco antes o durante la aplicación de la composición.

La composición curable es preferiblemente una composición de curado por humedad de un componente. Con un embalaje y almacenamiento adecuados, es estable al almacenamiento, normalmente durante varios meses, hasta un año o más.

La composición curable, en el uso de la invención, se aplica a al menos un sustrato alcalino. El sustrato puede haber sido pretratado antes de la aplicación, especialmente mediante métodos de limpieza o la aplicación de un activador o imprimador, en cuyo caso cualquier activador o imprimador aplicado típicamente no sella completamente la superficie del sustrato, de modo que todavía da una reacción alcalina, al menos en algunas partes.

Tras la aplicación de la composición, comienza el proceso de curado. Esto da como resultado la composición curada.

En el caso de una composición de curado por humedad de un componente, se aplica como tal y luego comienza a curarse bajo la influencia de la humedad o el agua. Para acelerar el curado, un componente acelerador que contiene o libera agua y/o un catalizador se puede mezclar en la composición en la aplicación, o la composición, después de la aplicación del mismo, se puede poner en contacto con dicho componente acelerador.

En el caso de una composición de dos componentes, se aplica después de la mezcla de los dos componentes y comienza a curarse por reacción interna, pudiendo completar el curado

por la acción de la humedad externa. Los dos componentes se pueden mezclar de forma continua o por tandas con mezcladores dinámicos o mezcladores estáticos.

5 Durante el curado, los grupos isocianato presentes reaccionan bajo la influencia de la humedad entre sí y/o con otros grupos reactivos adicionales presentes en la composición, especialmente grupos hidroxilo o grupos amino. Además, los grupos isocianato presentes reaccionan con grupos reactivos hidrolizantes de cualquier agente de curado latente presente. Los grupos de silano presentes reaccionan entre sí bajo la influencia de la humedad durante el curado. Pueden hidrolizarse en contacto con la humedad para obtener grupos
10 silanol (grupos Si-OH). Los grupos silano presentes pueden condensarse con los grupos silanol presentes para obtener grupos siloxano (grupos Si-O-Si).

La humedad requerida para el curado de una composición de curado por humedad entra preferiblemente en la composición a través de la difusión del aire (humedad del aire). En el
15 proceso, se forma una capa sólida de composición curada (piel) sobre las superficies de la composición que entran en contacto con el aire. El curado continúa en la dirección de difusión desde el exterior hacia el interior, la piel se vuelve cada vez más gruesa y finalmente abarca toda la composición aplicada. La humedad también puede penetrar en la composición adicionalmente o completamente a partir de uno o más sustratos a los que se ha aplicado la
20 composición y/o puede provenir de un componente acelerador que se mezcla en la composición en la aplicación o se pone en contacto con ella después de la aplicación, por ejemplo, mediante pintura o pulverización.

La composición curable se aplica preferiblemente a temperatura ambiente, especialmente en
25 el intervalo de aproximadamente -10 a 50 °C, preferiblemente en el intervalo de -5 a 45 °C, especialmente de 0 a 40 °C.

Preferiblemente, la composición también se cura a temperatura ambiente.

La composición curable se puede formular de tal manera que tenga una consistencia pastosa
30 con un alto límite de elasticidad, especialmente para su uso como adhesivo o sellador. Tal composición se puede aplicar con espátula o bajo presión por medio de un dispositivo adecuado, por ejemplo por medio de una pistola de cartucho o una bomba de bidones o un robot de aplicación, en donde la composición se descarga especialmente en forma de una perla que tiene esencialmente un área de sección transversal redonda o triangular. El espesor
35 de capa de la composición aplicada está especialmente en el intervalo de 0,5 a 50 mm, preferiblemente de 1 a 30 mm.

La composición curable también se puede formular de manera que sea fluida y "autonivelante" o solo ligeramente tixotrópica, especialmente para su uso como compuesto sellador o revestimiento. Tal composición se puede aplicar vertiéndola o con una espátula. En forma de revestimiento, se puede distribuir luego sobre un área para dar el espesor de

5 capa deseado, por ejemplo mediante un rodillo, una rasqueta, una llana dentada o una escobilla de goma. En una operación, se aplica típicamente un espesor de capa en el intervalo de 0,5 a 5 mm, especialmente de 1 a 3 mm.

La composición curable es estable al almacenamiento, fácil de manipular y muy elástica

10 después del curado, y no muestra ninguna tendencia a separarse o migrar. Permite la unión, sellado o revestimiento elástico de sustratos alcalinos, como, en particular, hormigón fresco o verde o mortero de cemento, sin que se produzcan olores molestos provocados por la hidrólisis del plastificante.

La invención proporciona además un método de unión, sellado o revestimiento, que comprende las etapas de

- (i) proporcionar la composición curable como se describe anteriormente,
- (ii) proporcionar al menos un sustrato alcalino como se describe anteriormente,
- (iii) poner en contacto la composición curable con el sustrato alcalino,
- 20 (iv) curar la composición.

En el caso de una composición de dos o varios componentes, los componentes se mezclan antes de la etapa (iii).

La etapa (iii) puede efectuarse aplicando la composición curable al sustrato alcalino.

Además, la etapa (iii) se puede efectuar aplicando la composición curable a cualquier sustrato y luego poniendo en contacto la composición aplicada con el sustrato alcalino.

La composición se puede aplicar entre dos o más sustratos, o se puede poner en contacto

30 con otros sustratos después de la aplicación a un primer sustrato. En este caso, al menos uno de los sustratos con los que está en contacto la composición aplicada es un sustrato alcalino como se describió anteriormente.

Sustratos adicionales que pueden estar en contacto con la composición son especialmente:

- 35 - vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, solera de cemento, fibrocemento, especialmente placas de fibrocemento, ladrillo, teja, yeso, especialmente placas de yeso o solera de anhídrido, o piedra natural, como granito o mármol;

- compuestos de reparación o nivelación a base de PCC (mortero de cemento modificado con polímeros) o ECC (mortero de cemento modificado con resina epoxi);
- metales o aleaciones como aluminio, cobre, hierro, acero, metales no ferrosos, incluso metales o aleaciones con acabado superficial como metales galvanizados o cromados;
- 5 - asfalto o betún;
- cuero, textiles, papel, madera, materiales de madera unidos con resinas, por ejemplo, resinas fenólicas, melamina o epoxídicas, compuestos de resina/textiles u otros materiales conocidos como compuestos de polímeros;
- plásticos, como PVC rígido y flexible, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliamida,
- 10 PMMA, ABS, SAN, resinas epoxi, resinas fenólicas, PUR, POM, TPO, PE, PP, EPM o EPDM, en cada caso sin tratar o con tratamiento superficial, por ejemplo mediante plasma, corona o llamas;
- plásticos reforzados con fibra tales como plásticos reforzados con fibra de carbono (CFP, por sus siglas en inglés), plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFP, por sus siglas en
- 15 inglés) y compuestos de moldeo de láminas (SMC, por sus siglas en inglés);
- espumas aislantes, especialmente de EPS, XPS, PUR, PIR, lana de roca, lana de vidrio o espuma de vidrio;
- sustratos revestidos o pintados, especialmente baldosas pintadas, hormigón revestido, metales o aleaciones revestidos en polvo o chapas metálicas pintadas.
- 20 Si es necesario, los sustratos se pueden pretratar antes de la aplicación, especialmente mediante métodos de limpieza físicos y/o químicos o la aplicación de un activador o una imprimación.

Es posible unir y/o sellar sustratos idénticos o diferentes.

25

La aplicación entre múltiples sustratos es típica, especialmente en el caso de un sellador para juntas, mientras que la aplicación a un primer sustrato y luego el contacto con un segundo sustrato es típica de un adhesivo. Un adhesivo de este tipo también puede tener una función de sellado.

- 30 Normalmente, un revestimiento se aplica solo a un sustrato, aunque también hay casos posibles en los que un revestimiento está en contacto con otros sustratos, por ejemplo, en las regiones del borde.

La composición curable, dependiendo de su uso, es preferiblemente un adhesivo o sellador o revestimiento.

35

El adhesivo, sellador o revestimiento curado es preferiblemente elástico.

Como adhesivo, la composición es especialmente adecuada para aplicaciones de pegado y sellado en la industria de la construcción sobre sustratos alcalinos, especialmente para pegado de parquet sobre solera de cemento fresco o para pegado de componentes sobre hormigón fresco.

- 5 Como sellador, la composición es especialmente adecuada para el sellado de juntas, uniones o cavidades de sustratos alcalinos en la construcción, especialmente para el sellado de juntas de dilatación o uniones de conexión entre componentes.

- Como revestimiento, la composición es especialmente adecuada para la protección de sustratos alcalinos, especialmente suelos o paredes, especialmente como revestimiento de balcones, terrazas, espacios abiertos, puentes, niveles de aparcamiento, o para el sellado de cubiertas, especialmente cubiertas planas o áreas de cubiertas ligeramente inclinadas o cubiertas de jardines, o en el interior de edificios para sellar el agua, por ejemplo, debajo de tejas o placas de cerámica en unidades de plomería o cocinas, o como revestimiento de pisos en cocinas, edificios industriales o espacios de fabricación, o como sellante en tanques de recolección, canales, pozos, silos, cisternas o plantas de tratamiento de aguas residuales.

El método de unión, sellado o revestimiento proporciona un artículo.

Por lo tanto, la invención proporciona además un artículo unido, sellado o revestido con la composición descrita.

- 20 El artículo es especialmente una estructura construida por encima o por debajo del suelo o parte del mismo, especialmente un puente, un techo, una escalera, un suelo o una fachada, o un componente instalable del mismo.

- Más preferiblemente, el artículo es un suelo de parquet adherido a una solera de hormigón o mortero de cemento, que se ha adherido a la solera todavía fresca y, por tanto, alcalina. El uso de un adhesivo que no libere ningún producto de escisión intensamente oloroso en el medio alcalino es particularmente importante aquí, ya que el adhesivo se aplica en interiores sobre un área comparativamente grande, lo que significa que las emisiones de olor que se producen son particularmente intensas, prolongadas, duraderas y problemáticas.

30

El método de unión, sellado o revestimiento proporciona una unión adhesiva.

- Por lo tanto, la invención proporciona además una unión adhesiva que comprende la composición curada como se describe anteriormente y al menos un sustrato que se adhiere a la composición, cuya superficie era alcalina en el momento de ponerse en contacto con la composición, como se describe anteriormente.

35

La composición curada comprende preferiblemente

- 10 % a 50 % en peso de polímero curado,
- 20 % a 60 % en peso de cargas y
- 10 % a 40 % en peso de poliéter con grupos hidroxilo bloqueados.

- 5 La composición curada en la unión adhesiva de la invención tiene preferiblemente un espesor de capa en el intervalo de 0,5 a 50 mm, preferiblemente de 1 a 30 mm.

La unión adhesiva es parte del artículo unido, sellado o revestido con la composición.

- 10 El uso de la invención permite la unión, sellado o revestimiento elástico de sustratos alcalinos, como, en particular, hormigón fresco o verde o mortero de cemento, sin que se produzcan olores molestos provocados por la hidrólisis de plastificantes, como ocurre típicamente en el caso de plastificantes habituales como DIDP o DINCH.

15 Ejemplos

A continuación se citan ejemplos prácticos, que están destinados a dilucidar la invención descrita. La invención, por supuesto, no se limita a estos ejemplos prácticos descritos.

"Condiciones climáticas estándar" ("SCC", por sus siglas en inglés) hace referencia a una temperatura de 23 ± 1 °C y una humedad relativa del aire de 50 ± 5 %.

- 20 A menos que se indique lo contrario, los productos químicos utilizados fueron de Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Preparación de poliéteres que tienen grupos hidroxilo bloqueados:

- 25 La **viscosidad** se midió en un viscosímetro de placa cónica Rheotec RC30 termorregulado (diámetro del cono 25 mm, ángulo del cono 1°, distancia de la placa de la punta del cono 0,05 mm, velocidad de cizallamiento 10 s^{-1}).

- 30 Los **espectros infrarrojos** (FT-IR) se midieron como películas sin diluir en un instrumento Nicolet iS5 FT-IR de Thermo Scientific equipado con una unidad de medición ATR horizontal con un cristal de diamante. Las bandas de absorción se expresan en números de onda (cm^{-1}).

Los **espectros de ^1H NMR** se midieron en un espectrómetro del tipo Bruker Ascend 400 a 400,14 MHz; los desplazamientos químicos δ se expresan en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS). No se hizo distinción entre patrones de acoplamiento verdadero y pseudoacoplamiento.

35

Poliéter-1: monool de PPG acetilado iniciado con n-butanol con un peso molecular promedio de aproximadamente 800 g/mol

120,00 g de monool de polioxipropileno iniciado con n-butanol (Synalox[®] 100-20B, peso molecular medio de aproximadamente 750 g/mol; de DowDuPont Inc.) y 18,74 g de anhídrido acético se cargaron inicialmente en un matraz de fondo redondo con accesorio de destilación en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se agitó bajo una suave corriente de nitrógeno a 130 °C, con recogida de ácido acético como destilado. Posteriormente, los constituyentes volátiles se eliminaron de la mezcla de reacción a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvo un líquido transparente e incoloro que tenía una viscosidad de 75 mPa·s a 20 °C.

FT-IR: 2970, 2931, 2867, 1738, 1454, 1372, 1345, 1296, 1241, 1098, 1014, 959, 925, 866, 827.

¹H NMR (CDCl₃): 5,02 (hept., 1 H, CH₂(CH₃)CH-OAc), 3,75 – 3,34 (2 x m, aproximadamente 39 H, OCH₂CH(CH₃)O), 3,33 – 3,28 (m, 2 H, CH₃CH₂CH₂CH₂O), 2,04 (s, 3 H, O(CO)CH₃), 1,55 (quint., 2 H, CH₃CH₂CH₂CH₂O), 1,36 (sext., 2 H, CH₃CH₂CH₂CH₂O), 1,22 (d, 3 H, CH₂(CH₃)CH-OAc), 1,17 – 1,10 (m, aproximadamente 36 H, OCH₂CH(CH₃)O), 0,91 (t, 3 H, CH₃CH₂CH₂CH₂O).

Poliéter-2: Diol PPG diacetilado con peso molecular promedio de aproximadamente 1100 g/mol

80,00 g de diol de polioxipropileno (Voranol[®] P 1010, índice de OH 110 mg KOH/g; de DowDuPont Inc.) y 18,74 g de anhídrido acético se convierten como se describe para **Poliéter-1**. Se obtuvo un líquido transparente e incoloro que tenía una viscosidad de 145 mPa·s a 20 °C.

Poliéter-3: Diol PPG diacetilado con peso molecular promedio de aproximadamente 2100 g/mol

160,00 g de diol de polioxipropileno (Voranol[®] 2000 L, índice de OH 56 mg KOH/g; de DowDuPont Inc.) y 18,74 g de anhídrido acético se convierten como se describe para **Poliéter-1**. Se obtuvo un líquido transparente e incoloro que tenía una viscosidad de 400 mPa·s a 20 °C.

Preparación de otros materiales de partida:

Polímero P1:

3080 g de diol de polioxipropileno (Acclaim[®] 4200, de Covestro AG; índice de OH 28,5 mg KOH/g), 1540 g de triol polioxipropilenopolioxietileno (Caradol[®] MD34-02, de Shell Chemicals Co.; índice de OH 35,0 mg KOH/g) y 385 g de diisocianato de tolieno (Desmodur[®] T 80 P, Covestro AG) se hicieron reaccionar a 80 °C mediante un método conocido para obtener un

polímero de poliuretano terminado en NCO que es líquido a temperatura ambiente y tiene un contenido de grupos isocianato libres de 1,50 % en peso.

Aldimina-1: N,N'-Bis(2,2-dimetil-3-lauroiloxipropiliden)-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina

Se cargaron inicialmente 598 g (2,1 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal en un matraz de fondo redondo en una atmósfera de nitrógeno. Después, se añadió 170,3 g (1 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Vestamin® IPD, de Evonik Industries AG) con buena agitación, a continuación, los componentes volátiles se eliminaron a 80 °C y una presión reducida de 10 mbar. Se obtuvieron 732 g de un líquido incoloro con un contenido de amina de 2,73 mmol N/g, correspondiente a un peso equivalente de aldimina calculado de 367 g/mol.

Agente tixotrópico T-1:

Un mezclador de vacío se cargó inicialmente con 300 g de **poliéter-1** y 48 g 4,4'-diisocianato de difenil metileno (Desmodur® 44 MC L, de Covestro AG) y se calentó ligeramente, y después se añadió 27 g de n-butilamina lentamente gota a gota con agitación vigorosa. La pasta resultante se agitó durante una hora más a presión reducida mientras se enfriaba. Se obtuvo una pasta blanca, finamente dividida, homogénea y untable.

Agente tixotrópico T-2:

Preparado como se describe para el agente tixotrópico **T-1**, excepto que se usaron 300 g de **poliéter-2** en lugar de **poliéter-1**. Se obtuvo una pasta blanca, finamente dividida, homogénea y untable.

Agente tixotrópico T-3:

Preparado como se describe para el agente tixotrópico **T-1**, excepto que se usaron 300 g de ftalato de diisodecilo (Palatinol® 10-P, de BASF SE) en lugar de **poliéter-1**. Se obtuvo una pasta blanca, finamente dividida, homogénea y untable.

Agente tixotrópico T-4:

Preparado como se describe para el agente tixotrópico **T-1**, excepto que se usaron 300 g de diisononilo ciclohexano-1,2-dicarboxilato (Hexamoll® DINCH, de BASF SE) en lugar de **poliéter-1**. Se obtuvo una pasta blanca, finamente dividida, homogénea y untable.

Producción de prismas de mortero:

Se produjo una mezcla seca con 1300 partes en peso (PW, por sus siglas en inglés) de arena de cuarzo de 0 a 1 mm, 200 PW de piedra caliza molida (sin quemar) y 900 PW de cemento

Portland CEM I 42,5N. Por separado, se mezcló 400 PW de agua con 6,3 PW de Sika® ViscoCrete®-3082 (retardante/plastificante; de Sika Schweiz AG), y esta mezcla se mezcló bien con la mezcla seca en una mezcladora mecánica durante 3 min. El mortero obtenido se vertió en varios moldes de 80 x 40 x 40 mm, se cubrió con una película plástica y se almacenó en condiciones climáticas estándar.

Después de 24 horas, la película de plástico se retiró y se curó, pero se sacaron de los moldes prismas de mortero aún frescos, se cepillaron por fuera con un cepillo de acero y se les quitó el polvo. Las composiciones curables como se describe a continuación se aplicaron inmediatamente a los prismas de mortero frescos (verdes) así preparados.

Producción de composiciones curables (de un componente):

Composiciones Z1 a Z5

Para cada composición, los ingredientes que se especifican en la tabla 1 se mezclaron en las cantidades indicadas (en partes en peso) por medio de un mezclador centrífugo (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) con exclusión de humedad a 3000 rpm por un minuto.

Cada composición se probó de la siguiente manera:

Como medida del tiempo abierto, se determinó el tiempo de formación de piel (**ST**, por sus siglas en inglés). Para ello, se aplicaron unos pocos gramos de la composición sobre cartón con un espesor de capa de aproximadamente 2 mm y, en condiciones climáticas estándar, se determinó el primer período de tiempo después del cual ya no quedaron residuos en una pipeta de LDPE utilizada para golpear suavemente la superficie de la composición.

La dureza A se determinó según DIN 53505 en muestras de prueba curadas en condiciones climáticas estándar durante 14 días.

Para determinar las propiedades mecánicas, la composición se aplicó a una película recubierta de PTFE para obtener una película de 2 mm de espesor, la película se almacenó en condiciones climáticas estándar durante 14 días y unas mancuernas de 75 mm de longitud con una longitud de barra de 30 mm y un ancho de barra de 4 mm se perforaron de la película y se probaron de acuerdo con DIN EN 53504 a una velocidad de deformación de 200 mm/minuto para medir la **Resistencia a la tracción** (fuerza de rotura), **Elongación de ruptura**, **Módulo de elasticidad 5 %** (al 0,5 % -5 % de alargamiento) y **Módulo de elasticidad 25 %** (al 0,5 % -25 % de alargamiento).

La apariencia se evaluó visualmente en las películas producidas. "Agradable" se utilizó para describir una película no pegajosa sin ampollas.

El olor se evaluó oliendo por la nariz a una distancia de 2 cm de las películas recién producidas. "No" significa que no se percibe ningún olor.

Los resultados se presentan en la tabla 1.

Las composiciones marcadas (Ref.) no contienen ningún poliéter de la invención que tenga grupos hidroxilo bloqueados.

Composición	Z1	Z2	Z3	Z4 (Ref.)	Z5 (Ref.)
Polímero P1	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00
Aldimina-1	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
Poliéter-1	14,00	-	-	-	-
Poliéter-2	-	14,00	-	-	-
Poliéter-3	-	-	14,00	-	-
DIDP ¹	-	-	-	14,00	-
DINCH ²	-	-	-	-	14,00
Agente tixotrópico	T-1 20,00	T-2 20,00	T-1 20,00	T-3 20,00	T-4 20,00
Tiza ³	33,89	33,89	33,89	33,89	33,89
Solución de ácido salicílico ⁴	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Dilaurato de dibutilestaño	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
ST [min]	25	25	25	25	25
Dureza A	10	16	14	15	15
Resistencia a la tracción [MPa]	1,14	1,37	n.d.	1,29	1,10
Elongación de ruptura [%]	809	784	n.d.	918	840
Módulo de elasticidad 5 %	0,52	0,54	n.d.	0,86	0,73
Módulo de elasticidad 25 %	0,26	0,45	n.d.	0,47	0,55
Apariencia	agradable	agradable	agradable	agradable	agradable
Olor	no	no	no	no	no

Tabla 1: Composición (en partes en peso) y propiedades de **Z1** a **Z5**. "n.d." significa "no determinado"

¹ ftalato de diisodecilo (Palatinol® 10-P, de BASF SE)

² diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato (Hexamoll® DINCH, de BASF SE)

³ Omyacarb® 5-GU (de Omya AG)

⁴ 5 % en peso en adipato de di(2-etilhexilo)

Uso de las composiciones curables sobre mortero fresco:

Ejemplos 1 a 5

Cada una de las composiciones **Z1** a **Z5**, producidas como se describe anteriormente, se aplicó a dos de los prismas de mortero frescos (verdes) preparados como se describe

5 anteriormente en un espesor de capa de 2 mm sobre un área de 30 x 80 mm. El primer prisma revestido de esta manera se almacenó en una lata de aluminio cerrada en un horno de circulación de aire a 80 °C durante 24 h, y luego se evaluó el desarrollo de olores. Estos resultados están etiquetados como "(1d 80 °C)". El segundo prisma revestido se almacenó en una lata de aluminio cerrada en condiciones climáticas estándar durante 7 días y luego se

10 probó igualmente para determinar el desarrollo de olores. Estos resultados están etiquetados como "(7d SCC)". **El desarrollo de olor** se determinó abriendo con cuidado la lata de aluminio en condiciones climáticas estándar y detectando inmediatamente cualquier olor oliendo por la nariz en el espacio superior de la lata de aluminio y de la composición. "No" significa que no se percibe ningún olor. "Leve" se refiere a un ligero olor típico de la

15 composición en estado cálido como olor intrínseco. "Claro" se refiere a un olor a humedad claramente perceptible. "Fuerte" se refiere a un fuerte olor a humedad.

Los resultados se presentan en la tabla 2.

Los ejemplos etiquetados (Ref.) son ejemplos comparativos.

Ejemplo	1	2	3	4 (Ref.)	5 (Ref.)
Composición	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Formación de olores					
(7d SCC)	no	no	no	claro	claro
(1d 80 °C)	leve	leve	leve	fuerte	fuerte

Tabla 2: Propiedades (formación de olor) de las composiciones **Z1** a **Z5** sobre mortero fresco (verde).