

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 987**

51 Int. Cl.:

C08G 77/26 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2018 PCT/US2018/029546**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018 WO18200796**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2018 E 18791856 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024 EP 3615593**

54 Título: **Polímeros modificados con silano con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

26.04.2017 US 201762490091 P
13.04.2018 US 201862657135 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SUEN, WU;
EODICE, ANDREA KEYS;
MECKEL-JONAS, CLAUDIA y
KLEIN, JOHANN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 983 987 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

Polímeros modificados con silano con propiedades mejoradas

5 Campo

La exposición se refiere a composiciones curables basadas en una combinación de polímero modificado con silano y aditivo funcional de silano, a su fabricación y a su uso.

10 Breve descripción de la tecnología relacionada

Los adhesivos y sellantes monocomponente de curado por humedad han desempeñado durante años un papel importante en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano que presentan grupos isocianatos libres y los adhesivos y sellantes tradicionales de resina de silicona basados en estructuras de esqueleto de dimetilpolisiloxano, los polímeros con terminación silano recientemente también han estado utilizándose cada vez más. Los adhesivos y sellantes basados en polímeros con terminación silano presentan la ventaja, en comparación con los adhesivos y sellantes de poliuretano, de estar libres de grupos isocianatos, en particular de diisocianatos monoméricos; también destacan por un amplio espectro de adhesión a una pluralidad de sustratos sin pretratamiento superficial utilizando imprimadores.

Los polímeros con terminación de silano son sistemas de polímeros que comprenden una esqueleto de polímero orgánico, por ejemplo poliuretano o poliéter y grupos sililalcoxi reactivos y reticulables. Los polímeros con terminación silano son diferentes de las resinas de silicona en que no poseen enlaces de siloxano (-Si-O-Si-) en el esqueleto. En presencia de humedad atmosférica, estos polímeros con terminación sililalcoxi son capaces, a temperatura ambiente, de reticulación y curado para formar, dependiendo de la concentración de grupos de alcoxisililo y su configuración, polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente ancha (elastómeros), o sistemas altamente reticulados (termoendurecibles).

Los métodos para la fabricación de algunos polímeros con terminación silano se describen en la patente U.S. n.º 3.971.751 A, en el documento n.º EP-A-70475, en las patentes U.S. n.º 6.124.387 A, n.º 5.990.257 A, n.º 4.960.844 A, n.º 3.979.344 A, n.º 3.632.557 A, n.º 7307134, n.º 8772421 y en los documentos n.º EP-A-601021, n.º EP-A-370464, n.º EP-A-397 036, n.º EP-A-0931800, n.º EP-A-153940 y n.º US2009/030145 A1.

Los polímeros con terminación silano una vez curados presentan una resistencia aceptable para muchas aplicaciones de adhesión. Sin embargo, existe una demanda continua de adhesivos y sellantes a base de polímeros con terminación silano que presenten una resistencia todavía mayor una vez curados. Sin embargo, el aumento de la resistencia de una composición curada normalmente resulta en la disminución de la flexibilidad y la elongación de dicha composición curada. Resultaría deseable proporcionar adhesivos y sellantes a base de polímeros con terminación silano que presenten una mayor resistencia y una mayor flexibilidad una vez curados.

40 Descripción resumida

Una realización es una composición curable por humedad que comprende un polímero modificado con silano y un aditivo funcional con silano. En una variación, el aditivo funcional con silano comprende de manera ventajosa un esqueleto lineal, es decir, ningún átomo colgante excepto H unido a los átomos del esqueleto. En otra variación, el aditivo funcional con silano es el producto de reacción de un isocianatosilano y un poliol que presenta un esqueleto lineal de óxido de polietileno y segmentos colgantes lineales de óxido de polietileno. Ventajosamente el poliol presenta una funcionalidad OH de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4. Ventajosamente, el poliol presenta una buena miscibilidad en agua. En la totalidad de dichas realizaciones, el polímero modificado con silano y el aditivo funcional con silano son estructuralmente diferentes.

Otra realización comprende una composición curable por humedad que comprende un polímero modificado por silano y un aditivo funcional con silano con heteroátomo electronegativo en la molécula. En una variación, el aditivo funcional con silano es el producto de la reacción de un aminosilano y un oligómero con funcionalidad isocianato que presenta una funcionalidad (f) igual o superior a 2. En la totalidad de dichas realizaciones, el polímero modificado con silano y el aditivo funcional con silano son estructuralmente diferentes.

Añadir el aditivo funcional con silano con estas estructuras a una composición de polímero modificado con silano curable por humedad proporciona productos de reacción curados de esa composición curable por humedad con la combinación de una resistencia a la tracción mejorada y una elongación incrementada en comparación con una composición curable por humedad preparada con polímero modificado con silano solo o una composición curable por humedad preparada con polímero modificado con silano y un aditivo diferente. Lo anterior resulta inesperado, ya que los aditivos que mejoran la resistencia curada de los productos de reacción de una composición de polímero modificado con silano curable por humedad habitualmente resultan en una disminución de la elongación y la elasticidad de dichos productos de reacción. Lo anterior también resulta inesperado, ya que los aditivos que mejoran la elongación y la

elasticidad de los productos de reacción de una composición de polímero modificado con silano curable por humedad típicamente resultan en una disminución de la resistencia curada de esos productos de reacción.

5 Las composiciones curables por humedad de dicha exposición requieren poco o ningún catalizador metálico para lograr un estado de curación deseado y las propiedades físicas correspondientes a la composición curada. Lo anterior permite reducir o eliminar el catalizador metálico, por ejemplo, el catalizador de organoestaño, que disminuye el riesgo ambiental.

10 Los compuestos dados a conocer incluyen todos y cada uno de los isómeros y estereoisómeros. En general, a menos que se indique explícitamente lo contrario, los materiales y procedimientos dados a conocer pueden formularse alternativamente para comprender, consistir, o consistir esencialmente en, cualesquiera componentes apropiado, partes o etapas apropiados dados a conocer en la presente memoria. Los materiales y procedimientos dados a conocer podrían, adicional o alternativamente, formularse de manera que queden desprovistos o sustancialmente libres de cualesquiera componentes, materiales, ingredientes, adyuvantes, fracciones, especies y etapas utilizados en las composiciones de la técnica anterior o que de otro modo no resultan necesarios para conseguir la función y/u objetivo de la presente exposición.

20 En donde se usa el término "aproximadamente" en la presente memoria se hace referencia a que la cantidad o condición que modifica puede variar un poco más allá de la cantidad indicada, siempre y cuando se cumpla la función y/u objetivo de la exposición. El experto en la materia entiende que rara vez hay tiempo para explorar completamente el alcance de cualquier área y espera que el resultado expuesto podría extenderse, por lo menos en cierta medida, más allá de uno o más de los límites dados a conocer. Posteriormente, gracias al beneficio de la presente exposición y entendiendo el concepto y las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria, un experto habitual en la materia podrá, sin esfuerzo inventivo, explorar más allá de los límites dados a conocer y, cuando encuentre realizaciones que no presentan ninguna característica inesperada, esas realizaciones estarán comprendidas dentro del significado del término "aproximadamente" tal como se usa en la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 es una representación de un esquema de reacción para preparar el aditivo con funcionalidad silano dado a conocer.

Descripción detallada

35 Tal como se utiliza en la presente memoria para cada una de las diversas realizaciones, se aplican las siguientes definiciones:

A menos que se defina específicamente lo contrario, "aciloxi" se refiere a la fórmula general -O-CO-alquilo.

40 A menos que se defina específicamente lo contrario, el término "alcoxi" se refiere a la fórmula general -O-alquilo.

A menos que se defina específicamente lo contrario, el término "alquilo" se refiere a un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que presenta de 1 a aproximadamente 9 átomos de carbono, incluyendo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo, ciclooctilo, vinilo y alilo. A menos que se defina específicamente lo contrario, un grupo alquilo puede estar sustituido o no sustituido.

45 A menos que se defina específicamente lo contrario, el término "composición" se refiere a una mezcla de por lo menos dos ingredientes.

50 A menos que se defina específicamente lo contrario, el término "curable" significa que, bajo la influencia de condiciones externas, en particular bajo la influencia de la humedad presente en el medio ambiente y/o suministrada para el propósito, la composición puede pasar de un estado relativamente flexible, que posee opcionalmente ductilidad plástica, a un estado más duro. En general, la reticulación puede tener lugar por medio de influencias químicas y/o físicas, es decir, además de la humedad ya mencionada, por ejemplo, mediante el suministro de energía en forma de calor, luz u otra radiación electromagnética, pero también simplemente poniendo la composición en contacto con el aire o un componente reactivo.

55 A menos que se defina específicamente lo contrario, "poliéter" significa un polímero en el que las unidades orgánicas repetidas comprenden funcionalidades éter C-O-C en la cadena principal. Los polímeros que presentan grupos de éteres laterales, tales como éteres de celulosa, éteres de almidón y polímeros de éter vinílico, así como poliacetales tales como el polioximetileno (POM) no están incluidos en los poliéteres.

60 A menos que se defina específicamente lo contrario, "poliisocianato" significa un compuesto que presenta por lo menos dos grupos de isocianato -NCO. Dicho compuesto podría ser un polímero, aunque ello no es cierto necesariamente, y por el contrario frecuentemente es un compuesto de bajo peso molecular.

65 A menos que se defina específicamente lo contrario, "éster de ácido poli(meta)acrílico" significa un polímero basado

en ésteres de ácido (meta)acrílico, que por lo tanto presenta como unidad repetida el motivo estructural $-\text{CH}_2-\text{CR}^a(\text{COOR}^b)-$, donde R^a denota un átomo de hidrógeno (éster de ácido acrílico) o un grupo metilo (éster de ácido metacrílico) y R^b denota residuos de alquilo lineales, residuos de alquilo ramificados, residuos de alquilo cíclicos y/o residuos de alquilo que comprenden sustituyentes funcionales, por ejemplo, residuos metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxietilo.

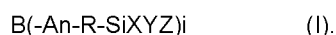
A menos que se defina específicamente lo contrario, "poliol" significa un compuesto que con presenta por lo menos dos grupos OH, independientemente de si el compuesto contiene otros grupos funcionales. Sin embargo, un poliol utilizado de acuerdo con la presente invención contiene preferentemente solo grupos OH como grupos funcionales o, si hay otros grupos funcionales, ninguno de estos otros grupos funcionales es reactivo por lo menos con los isocianatos en las condiciones prevalentes durante la reacción del poliol o polioles y poliisocianato o poliisocianatos.

A menos que se defina específicamente lo contrario, "poliuretano" significa un polímero que presenta por lo menos dos grupos de uretano $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ en la cadena principal.

A menos que se encuentre específicamente limitado, el término "sustituido" significa sustituido por al menos un grupo sustituyente descrito posteriormente en cualquier posición o posiciones posibles. Los grupos sustituyentes de las fracciones anteriores útiles en los compuestos dados a conocer son aquellos grupos que no disminuyen significativamente el efecto deseado del compuesto dado a conocer. Entre los grupos sustituyentes que no disminuyen significativamente la actividad del compuesto dado a conocer se incluyen, por ejemplo, H, halógeno, alquilo, alcohol y alcoxi. A menos que se limite específicamente en sentido contrario, un grupo sustituyente puede estar en cualquier posición posible o en cualesquiera posiciones posibles si está sustituido múltiplemente.

Las composiciones curables dadas a conocer comprenden polímero modificado con silano, aditivo funcional de silano y opcionalmente uno o más aditivos. El polímero modificado con silano y el aditivo funcional de silano presentan diferentes estructuras químicas. En presencia de humedad del aire o de agua, el polímero modificado con silano, que posee una pluralidad de grupos hidrolizables de sililalcoxi, es capaz de entrecruzarse a temperatura ambiente a un estado curado irreversible.

En una realización, el polímero modificado con silano preferentemente presenta la estructura mostrada en la Fórmula general I:



B es un esqueleto orgánico. B no es un esqueleto de siloxano. B se puede seleccionar de poliuretano, poliéter, poliéster, éster de ácido poli(meta)acrílico, poliacrilamida, polimetacrilamida, éster de polivinilo, poliolefina, resina alquídica, resina de fenol, polímero de vinilo, copolímero de estireno-butadieno, así como copolímeros de una o más de los esqueletos anteriormente indicados. Las propiedades importantes del polímero modificado con silano y la composición curable, tales como, por ejemplo, la viscosidad y la elasticidad, pero también la resistencia ambiental, pueden verse influenciadas por la elección y la forma física específica de las clases de polímeros utilizados para el esqueleto.

Los poliuretanos, poliéteres y poliésteres, especialmente poliuretanos y poliéteres, se emplean preferentemente para la estructura del esqueleto B. Los poliéteres que están basados en óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno resultan particularmente preferentemente debido a consideraciones de disponibilidad y debido a sus excelentes propiedades elásticas.

B resulta particularmente preferentemente un poliéter. Los poliéteres presentan una estructura flexible y elástica, con la que se pueden producir composiciones con excelentes propiedades elásticas. Los poliéteres no solo presentan un esqueleto que es flexible, sino simultáneamente resistente. De esta manera, por ejemplo, los poliéteres no son atacados o descompuestos por el agua y las bacterias, en contraste con, por ejemplo, los poliésteres.

El peso molecular medio en número, M_n , del poliéter en el que se basa el esqueleto B preferentemente es de entre 2000 y 100.000 g/mol (daltons), especialmente preferentemente de al menos 6000 g/mol y, en particular, de por lo menos 8000 g/mol. Los pesos moleculares promedio en número de por lo menos 2000 g/mol resultan ventajosos para los poliéteres de la presente invención, ya que las composiciones basadas en poliéteres con un peso molecular tan pequeño presentan propiedades de formación de película significativas. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número, M_n , del poliéter es de entre 4000 y 100.000, preferentemente de entre 8000 y 50.000, particularmente preferentemente de entre 10.000 y 30.000 y en particular de entre 10.000 y 25.000 g/mol. Dichos pesos moleculares resultan particularmente ventajosos, ya que las composiciones correspondientes presentan una relación equilibrada de viscosidad (facilidad de procesamiento), resistencia y elasticidad.

Se pueden lograr propiedades viscoelásticas particularmente ventajosas si se utilizan poliéteres que presentan una distribución de pesos moleculares estrecha y, por lo tanto, baja polidispersidad. Estos pueden producirse, por ejemplo, mediante la llamada catálisis de cianuro de doble metal (catálisis DMC, por sus siglas en inglés). Los poliéteres

producidos de esta manera se distinguen por una distribución de pesos moleculares particularmente estrecha, por un peso molecular medio-alto y por un número muy bajo de enlaces dobles en los extremos de las cadenas de polímeros.

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

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

15 La relación M_w/M_n (polidispersidad) indica la anchura de la distribución de pesos moleculares y, por lo tanto, de los diferentes grados de polimerización de las cadenas individuales en polímeros polidispersos. Para muchos polímeros y policondensados, se aplica un valor de polidispersidad de aproximadamente 2. La monodispersidad estricta existiría con un valor de 1. Una baja polidispersidad, por ejemplo inferior a 1,5, indica una distribución de pesos moleculares comparativamente estrecha, y por lo tanto, la expresión específica de propiedades asociadas al peso molecular, tales como, por ejemplo, la viscosidad. En particular, por lo tanto, en el contexto de la presente invención, el poliéter en el que está basado el polímero A presenta una polidispersidad (M_w/M_n) inferior a 1,3.

20 En realizaciones preferentes, B puede ser un poliuretano que puede obtenerse mediante la reacción de por lo menos i) un poliol o una mezcla de dos o más polioles y ii) un poliisocianato o una mezcla de dos o más poliisocianatos.

25 Los polioles adecuados para preparar el esqueleto de poliuretano B son preferentemente poliéter poliol. Las descripciones anteriores sobre el peso molecular y la polidispersidad del poliéter se aplican al poliéter poliol. El poliéter poliol es preferentemente un óxido de polialquileno, particularmente preferentemente óxido de polietileno y/o óxido de polipropileno. En realizaciones preferentes, se utiliza un poliéter o una mezcla de dos poliéteres.

30 Los polioles que se utilizan de acuerdo con la invención presentan un valor de OH preferentemente de entre 5 y 15 y, más preferentemente, de aproximadamente 10. El contenido en porcentaje de grupos de OH primarios debe ser inferior a 20 %, basado en todos los grupos de OH, y preferentemente inferior a 15 %. En una realización particularmente ventajosa, el valor ácido de los poliéteres utilizados es inferior a aproximadamente 0,1, preferentemente inferior a 0,05 y, más preferentemente, inferior a 0,02.

35 Además de los poliéteres, la mezcla de poliol puede contener otros polioles. Por ejemplo, puede contener polioles de poliéster con un peso molecular de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 30.000.

40 Entre los poliisocianatos adecuados para preparar el esqueleto de poliuretano B se incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI, por sus siglas en inglés), ciclobután-1,3-diisocianato, ciclohexán-1,3 y -1,4-diisocianato, bis(2-isocianatoetil)fumarato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, diisocianato de hexahidro-1,3- o -1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, naftalén-1,5-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de de xilileno (XDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI, por sus siglas en inglés), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4 o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés), y las mezclas isoméricas de los mismos. También resultan adecuados los derivados cicloalquílicos parcial o completamente hidrogenados del MDI, por ejemplo, MDI completamente hidrogenado (H_{12} -MDI), diisocianatos de difenilmetano sustituidos por alquilo, por ejemplo diisocianato de mono-, di-, tri- o tetra-alquildifenilmetano y los derivados cicloalquilo parcial o completamente hidrogenados de los mismos, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, ácido ftálico-éster bis-isocianatoetílico, 1-clorometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,4- o -2,6-diisocianato, diisocianato de 3,3'-bis-clorometil éter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre, tales como los que pueden obtenerse mediante la reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo, diisocianatos de ácidos grasos dímeros, o mezclas de dos o más de los diisocianatos nombrados. El poliisocianato es preferentemente IPDI, TDI o MDI.

50 Otros poliisocianatos adecuados son isocianatos con una funcionalidad de tres o más que se pueden obtener, por ejemplo, por oligomerización de diisocianatos, más particularmente por oligomerización de los isocianatos mencionados anteriormente. Son ejemplos de tales triisocianatos e isocianatos superiores son los triisocianuratos de HDI o IPDI o mezclas de los mismos o triisocianuratos mixtos de los mismos y poliisocianato de polifenilmetileno obtenibles por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

65 Existe preferentemente un exceso estequiométrico de los grupos NCO de los poliisocianatos con respecto a los grupos hidroxilo de los polioles, "los polioles" y "los poliisocianatos" en cada caso también comprenden la presencia de un solo poliol y/o solo un poliisocianato. Este exceso estequiométrico debe existir en las condiciones del proceso; es decir, no es suficiente cuando el exceso está nominalmente presente, pero una parte de los grupos NCO de los poliisocianatos

reacciona con reactivos distintos de los grupos OH de los polioles, por ejemplo con alcoholes monofuncionales, de modo que hay una escasez *de facto* de grupos NCO de los poliisocianatos con respecto a los grupos OH de los polioles. La relación entre el número de grupos OH de los polioles y el número de grupos NCO de los poliisocianatos es particularmente de entre 1:3 y 1:1,1, en particular de entre 1:2,5 y 1:1,5.

A es un grupo de enlace divalente que une el esqueleto B al grupo R. Preferentemente, A comprende por lo menos un heteroátomo. Por ejemplo, el grupo de enlace divalente A puede formarse, por ejemplo, durante la producción del polímero con terminación alquilosilano y/o aciloxisilano, por ejemplo, en forma de un grupo amida o uretano mediante la reacción de un poliéter que está funcionalizado con grupos hidroxilo con un isocianatosilano. El grupo de enlace divalente puede ser capaz o incapaz de diferenciarse de las características estructurales observadas en el esqueleto del polímero subyacente. Este último es el caso, por ejemplo, si es idéntico a los puntos de enlace de las unidades repetidas del esqueleto del polímero.

El grupo de enlace divalente A en la fórmula general (i) es preferentemente un átomo de oxígeno o un grupo -NR", donde R" se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, y residuos de alquilo o arilo con 1 a 12 átomos de carbono, o es un grupo amida, carbamato, uretano, urea, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, carbonato, sulfonato o sulfonato sustituido o sin sustituir. Particularmente preferidos como grupo de enlace A son los grupos uretano y urea, que se pueden obtener mediante la reacción de determinados grupos funcionales de un prepolímero con un organosilano que porta un grupo funcional adicional. Los grupos de uretano se pueden formar, por ejemplo, cuando el esqueleto del polímero comprende grupos hidroxilo terminales y se utilizan isocianatosilanos como un componente adicional, o a la inversa, cuando un polímero que presenta grupos isocianato terminales se hace reaccionar con un alcoxisilano que comprende grupos hidroxilo terminales. Del mismo modo, se pueden obtener grupos urea si se utiliza un grupo amino primario o secundario terminal, ya sea en el silano o en el polímero, que reacciona con un grupo isocianato terminal que está presente en el reactivo respectivo. Lo anterior significa que un aminosilano se hace reaccionar con un polímero que presenta grupos isocianatos terminales o un polímero que está sustituido terminalmente con un grupo amino se hace reaccionar con un isocianatosilano. Los grupos uretano y urea aumentan ventajosamente la resistencia de las cadenas de polímero y del polímero reticulado total.

R es un residuo hidrocarburo divalente que presenta entre 1 y 12 átomos de carbono. El residuo hidrocarburo puede ser un residuo alquileo lineal, ramificado o cíclico. El residuo hidrocarburo puede estar saturado o insaturado. El residuo hidrocarburo puede estar sustituido o no sustituido. R es preferentemente un residuo hidrocarburo divalente que presenta entre 1 y 6 átomos de carbono. La velocidad de curado de la composición puede estar influenciada por la longitud de los residuos hidrocarburo que forman uno de los enlaces de unión o el enlace de unión entre el esqueleto del polímero y el residuo sililo. Particularmente preferentemente, R es un grupo metileno, etileno o n-propileno, en particular un residuo metileno o n-propileno.

Los compuestos con terminación sililalcoxi que presentan un grupo metileno como enlace de unión a el esqueleto del polímero (los denominados "alfa-silanos") presentan una reactividad particularmente alta del grupo sililo terminal, lo que lleva a tiempos de fraguado reducidos y, por lo tanto, a un curado muy rápido de las formulaciones basadas en estos polímeros. En general, un alargamiento de la cadena de hidrocarburos de unión conduce a una menor reactividad de los polímeros. En particular, los "gamma-silanos", que comprenden el residuo de propileno no ramificado como enlace de unión, presentan una relación equilibrada entre la reactividad necesaria (tiempos de curado aceptables) y el curado retardado (tiempo de ensamblaje abierto, posibilidad de correcciones después de la unión). Mediante la combinación cuidadosa de bloques de construcción con terminación alfa- y gamma-alquilsilano, por lo tanto, puede influirse sobre la velocidad de curado de los sistemas de la manera deseada. En el contexto de la presente invención, R es preferentemente un grupo n-propileno.

SiXYZ es un grupo sililalcoxi.

Los sustituyentes X, Y y Z se seleccionan, independientemente unos de otros, de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, y grupos aciloxi C₁ a C₈, donde por lo menos uno de los sustituyentes X, Y, Z en ellos debe ser un grupo hidrolizable. Preferentemente el grupo hidrolizable es un grupo alcoxi C₁ a C₈ o un grupo aciloxi C₁ a C₈. Los sustituyentes X, Y y Z están directamente unidos al átomo de Si o dos de los sustituyentes X, Y, Z forman un anillo junto con el átomo de Si al que están unidos. En realizaciones preferentes, X, Y y Z son sustituyentes directamente unidos al átomo de Si. Como grupos hidrolizables, se seleccionan preferentemente los grupos alcoxi, en particular grupos metoxi, etoxi, i-propiloxi e i-butiloxi. Lo anterior resulta ventajoso, ya que no se liberan sustancias que irriten las membranas mucosas durante el curado de composiciones que comprenden grupos alcoxi. Los alcoholes formados por hidrólisis de los residuos son inofensivos en las cantidades liberadas, y se evaporan. Por lo tanto, estas composiciones resultan especialmente adecuadas para el sector del bricolaje. Sin embargo, los grupos aciloxi, tales como un grupo acetoxi -O-CO-CH₃, también se pueden utilizar como grupos hidrolizables.

En realizaciones preferentes, X es preferentemente un grupo alquilo e Y y Z son, cada uno independientemente, un grupo alcoxi, o X, Y y Z son, cada uno independientemente, un grupo alcoxi. En general, los polímeros que comprenden grupos silil di- o trialcoxi presentan puntos de unión altamente reactivos que permiten un curado rápido, altos grados de reticulación y, por lo tanto, buenas resistencias finales. La ventaja particular de los grupos sililalcoxi radica en el hecho de que, después del curado, las composiciones correspondientes son más elásticas, más suaves y más flexibles.

que los sistemas que comprenden grupos sililtrialcoxi. Por lo tanto, resultan adecuados en particular para su uso como sellantes. Además, escinden todavía menos alcohol durante el curado y, por lo tanto, resultan de especial interés cuando se debe reducirse la cantidad de alcohol liberado.

5 Con los grupos sililtrialcoxi, por otro lado, se puede lograr un mayor grado de reticulación, lo que resulta particularmente ventajoso si se desea un material más duro y fuerte después del curado. Además, los grupos sililtrialcoxi son más reactivos y, por lo tanto, se entrecruzan más rápidamente, reduciendo de esta manera la cantidad de catalizador requerido, y presentan ventajas en el "flujo en frío" (la estabilidad dimensional de un adhesivo correspondiente bajo la influencia de fuerzas y posiblemente de temperatura).

10 En particular, preferentemente, los sustituyentes X, Y y Z en la fórmula general (I) se seleccionan, cada uno independientemente, de grupo hidroxilo, metilo, etilo, metoxi o etoxi, en donde por lo menos uno de los sustituyentes es un grupo hidroxilo, o un grupo metoxi o etoxi, preferentemente un grupo metoxi. Los grupos metoxi y etoxi debido a que son grupos hidrolizables comparativamente pequeños con bajo volumen estérico, resultan muy reactivos y por lo tanto permiten un curado rápido, incluso utilizando poco catalizador. Por lo tanto, resultan de especial interés para los sistemas en los que es deseable un curado rápido, tales como, por ejemplo, en adhesivos con los que se requiere una alta adherencia inicial.

20 También se abren posibilidades de configuración interesantes mediante las combinaciones de los dos grupos. Si, por ejemplo, se selecciona metoxi para X y etoxi para Y dentro del mismo grupo sililalcoxi, la reactividad deseada de los grupos terminales de sililo puede ajustarse de manera particularmente fina si los grupos sililo que transportan exclusivamente grupos metoxi se consideran excesivamente reactivos y los grupos sililo que transportan grupos etoxi no son lo suficientemente reactivos para el uso previsto.

25 Además de los grupos metoxi y etoxi, evidentemente también resulta posible utilizar residuos más grandes como grupos hidrolizables, que por naturaleza muestran menor reactividad. Lo anterior resulta de particular interés si también se va a conseguir un curado retardado a partir de la configuración de los grupos alcoxi.

30 I es un número entero entre 1 y 6. En las realizaciones más preferentes, I es mayor que 2. De esta manera, cada cadena de polímero comprende por lo menos dos puntos de unión en los que se puede completar la condensación de los polímeros, escindiendo los residuos hidrolizados en presencia de humedad atmosférica. De esta manera, se consigue una reticulabilidad regular y rápida para que se puedan obtener enlaces de buena resistencia. Además, a partir de la cantidad y estructura de los grupos hidrolizables (por ejemplo, mediante el uso de grupos silil di- o trialcoxi, grupos metoxi o residuos más largos) puede controlarse la configuración de la red que puede conseguirse como sistema de cadena larga (termoplásticos), como red tridimensional de malla relativamente ancha (elastómeros) o como sistema altamente reticulado (termoendurecibles), de modo que puede influirse de esta manera sobre, entre otros, la elasticidad, la flexibilidad y la resistencia al calor de las composiciones reticuladas finales.

35 n es 0 o 1, es decir, el grupo de enlace divalente A une el esqueleto de polímero al grupo R cuando n=1 o el esqueleto de polímero se une o enlaza directamente al grupo R cuando n=0.

40 Según una realización particularmente preferente, el polímero modificado con silano presenta un esqueleto B seleccionado de poliéter o poliuretano, el grupo de enlace A es un grupo uretano o urea, R es n-propileno, y el polímero modificado con silano presenta preferentemente dos grupos terminales que poseen grupos silil di- o trimetoxi, por ejemplo grupos di- o trimetoxisilpropilo y grupos di- o trimetoxisilmetilo.

45 El peso molecular del polímero modificado con silano es preferentemente de entre 4.000 y 100.000, ventajosamente de entre 6.000 y 50.000, y particularmente preferentemente de entre 8000 y 20.000. A menos que se indique lo contrario, se entiende por peso molecular medio el peso molecular medio en número, Mn. Los pesos moleculares mencionados anteriormente resultan particularmente ventajosos, ya que las composiciones correspondientes poseen una relación equilibrada entre viscosidad (facilidad de procesamiento), resistencia y elasticidad.

50 En el contexto de la presente invención, la relación Mw/Mn del polímero modificado con silano es preferentemente inferior a 1,7 y más preferentemente inferior a 1,5.

55 Los polímeros adecuados para su uso como polímero modificado con silano se describen en numerosas patentes y están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Momentive Performance Material con el nombre comercial SPUR+, de Kaneka Corporation con el nombre comercial MS POLYMER y SLYL POLYMER, de Dow Chemical con el nombre comercial Vorasil, de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil, de Risun Polymer Inc. bajo el nombre comercial Risun, y de Bayer MaterialScience bajo el nombre comercial Baycoll.

60 En una realización, el aditivo funcional de silano incluye un esqueleto que comprende grupos repetidos de óxido de polietileno y grupos funcionales silalcoxi. Ventajosamente, el esqueleto consiste en grupos repetidos de óxido de polietileno; o tanto óxido de polietileno como óxido de politetrametileno. En la presente realización, el aditivo funcional de silano puede ser el producto de la reacción de un isocianatosilano y un polioli que presenta el esqueleto lineal del polialquileño y una funcionalidad de 3 o superior.. Ventajosamente, el polioli presenta una buena miscibilidad en agua. Dicho aditivo funcional de silano comprende un compuesto que presenta un esqueleto miscible en agua y una

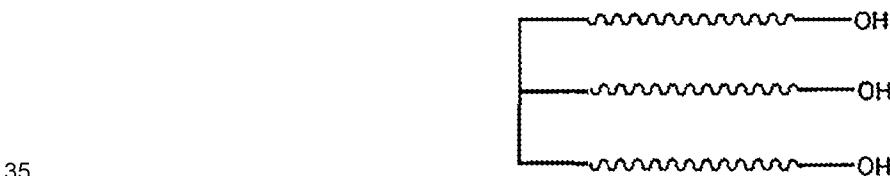
5 pluralidad de grupos terminales sililcoxi unidos al esqueleto. Los grupos preferentes de sililcoxi presentan la estructura -SiXYZ, donde X, Y y Z son tal como se ha indicado anteriormente. Preferentemente X, Y y Z se seleccionan independientemente de los grupos de hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, en donde por lo menos uno de los sustituyentes X, Y, Z, y preferentemente por lo menos dos o la totalidad de los tres sustituyentes, deben ser un grupo hidrolizable. Preferentemente el grupo hidrolizable es un alcoxi de C₁ a C₈. El grupo sililalcoxi puede estar unido al esqueleto por la estructura -A_n-R-, donde A, n y R son tal como se ha indicado anteriormente. El aditivo funcional silano necesariamente presentará una estructura diferente del polímero modificado con silano.

10 El aditivo funcional de silano presenta un peso molecular Mn de entre aproximadamente 400 y aproximadamente 100.000 g/mol y preferentemente de entre 600 y 10.000 g/mol. Los aditivos funcionales de silano que presenten un peso molecular inferior a 2.000 g/mol resultan deseables, ya que normalmente son líquidos a temperatura ambiente y las composiciones que comprenden estos aditivos funcionales de silano pueden ser pastosas o semisólidas y no sólidas a temperatura ambiente.

15 La estructura del poliol o polioles miscibles en agua utilizados en la presente realización del aditivo funcional de silano es inesperadamente importante. Las composiciones adhesivas compuestas por aditivos funcionales de silano que presentan grupos repetidos de óxido de polietileno u óxido de politetrametileno y grupos funcionales de silalcoxi proporcionan una mayor resistencia y flexibilidad en comparación con la misma composición adhesiva, pero utilizando aditivos funcionales de silano derivados de un poliéter que presenta grupos de esqueleto colgantes de poliol de poliéter, tales como un esqueleto de óxido de polipropileno. Por esta razón, los aditivos funcionales de silano que presentan un esqueleto no lineal con grupos colgantes en el esqueleto, tales como un esqueleto de óxido de polipropileno, no resultan eficaces y no forman parte de la presente invención. Entre los ejemplos de polioles útiles se incluyen polietilenglicol, politetrametilenglicol y algunos polioles de policarbonato.

25 El poliol miscible en agua utilizado para formar el aditivo funcional de silano puede presentar un peso molecular (PM) de entre 400 y 100.000 y una funcionalidad OH de 2 o superior. Preferentemente el poliol miscible en agua es polietilenglicol con un peso molecular (PM) de entre 600 y 2000, una funcionalidad OH de entre 2 y 4 y es líquido a temperatura ambiente.

30 Un poliol miscible en agua útil para la presente realización de un aditivo funcional de silano es un triol (funcionalidad OH de aproximadamente 3) que comprende 3 cadenas de polietilenglicol, tales como el triol que se muestra esquemáticamente después con cada cadena terminada en un grupo de OH primario. Este poliol está disponible como, por ejemplo, ADIANSOL GO 2280T, disponible de Arkema Inc.



40 Entre otros polietilenglicoles útiles se incluyen polietilenglicol de grados 250, 500, 1000, 1500, 2050, etc., de SIGMA-ALDRICH; etoxilato de trimetilolpropano (PM 170, 450 y 1014) y etoxilato de glicerol (PM 500 y 1000) de SIGMA-ALDRICH y Adiansol TO 211, TO 230 y TO 2200, disponibles de Arkema Group. Entre otros polioles de policarbonato útiles se incluyen Eternacoll UM 90, Eternacoll UH-200 de UBE, y el copolímero de policarbonato NODG-LIQ de Covestro, etc.

45 Entre los isocianatosilanos útiles para la reacción con el poliol con el esqueleto hidrofílica se incluyen isocianato de metildimetoxisilmetilo, isocianato de etildimetoxisilmetilo, isocianato de metildietoxisilmetilo, isocianato de etildietoxisilmetilo, isocianato de metildimetoxisililetilo, isocianato de etildimetoxisililetilo, isocianato de metilo, isocianato de etildimetoxisililetilo, isocianato de metildietoxisililetilo, isocianato de etildietoxisililetilo, isocianato de metildimetoxisilpropilo, isocianato de etildimetoxisilpropilo, isocianato de metildietoxisilpropilo, isocianato de metildimetoxisilbutilo, isocianato de etildimetoxisilbutilo, isocianato de metildietoxisilbutilo, isocianato de dietildietoxisilbutilbutilo, isocianato de etildietoxisilbutilo, isocianato de metildimetoxisilpentilo, isocianato de etildimetoxisilpentilo, isocianato de metildietoxisilpentilo, isocianato de metildietoxisilpentilo, isocianato de etildietoxisilpentilo, isocianato de metildimetoxisilhexilo, isocianato de etildimetoxisilhexilo, isocianato de metildietoxisilhexilo, isocianato de etildietoxisilhexilo, isocianato de metildietoxisilhexilo, isocianato de etildietoxisilhexilo, isocianato de trietoxisilmetilo, isocianato de trietoxisilmetilo, isocianato de trietoxisililetilo, isocianato de trietoxisililetilo, isocianato de trietoxisilpropilo (por ejemplo, GF 40, Wacker company), isocianato de trietoxisilbutilato, isocianato de trietoxianato de tributilbutilpropilato, trietietietietietilocianato, trianato, isocianato de trimetoxisilpentilo, isocianato de trietoxisilpentilo, isocianato de trimetoxisilhexilo, isocianato de trietoxisilhexilo y mezclas de los mismos. Entre los isocianatosilanos preferentes se incluyen isocianatopropiltrimetoxisilano e isocianatopropiltri-etoxisilano.

60 El aditivo funcional de silano se prepara mediante la reacción del isocianatosilano o isocianatosilanos con el poliol seleccionado con mezcla bajo condiciones que excluyen la humedad. Los catalizadores se pueden utilizar para modificar la velocidad de reacción según se desee. Habitualmente, resulta útil una temperatura de reacción

comprendida en el intervalo de entre 150 y 190 °F durante un tiempo de entre 0,5 y 1,5 horas. La figura 1 muestra un esquema para esta reacción. Los isocianatosilanos se utilizan en una cantidad estequiométrica por lo menos con respecto a los grupos hidroxilo del poliol hidrofílico, aunque resulta preferente un ligero exceso estequiométrico del isocianatosilano con respecto a los grupos hidroxilo del poliol.

5 No se necesita ningún catalizador para una reacción eficaz del polietilenglicol y el isocianatosilano. Sin embargo, los catalizadores pueden resultar opcionalmente útiles para acelerar la reacción del poliol o polioles hidrofílicos con el isocianatosilano o isocianatosilanos para formar un aditivo funcional de silano. Entre los catalizadores útiles se incluyen catalizadores de organoestaño, tales como dilaurato de dioctilestaño (DOTL, por sus siglas en inglés), dilaurato de dibutilestaño (DBTL, por sus siglas en inglés), etc. El catalizador opcional también puede incluir otro tipo de catalizadores. Entre los catalizadores de ejemplo se incluyen compuestos de bismuto, alcóxidos de titanio, aminas terciarias, complejos de circonio, quelatos de aluminio y otros compuestos organometálicos basados en Zn, Co, Ni, y Fe y similares. Se pueden utilizar mezclas de catalizadores.

15 Los catalizadores se pueden utilizar en cantidades de entre 0 y 3,0 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de aditivo funcional de silano.

En otra realización, el aditivo funcional de silano comprende una o más aminas terciarias en la molécula. En la presente realización, el aditivo funcional de silano puede ser el producto de la reacción de un oligómero funcional de isocianato y de un sililalcoxi con funcionalidad hidroxilo o amino.

20 El oligómero funcional de isocianato es el producto de la reacción de un poliol de poliéter y un exceso estequiométrico de isocianato monomérico. Entre los poliisocianatos útiles se incluyen diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés), 1,4-diisocianatobenceno (PPDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI) 1,5-diisocianato de naftaleno, 1,3-diisocianato de xileno, diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de metilén-diciclohexilo o MDI hidrogenado (HMDI, por sus siglas en inglés) y diisocianato de isofoforona (IPDI, por sus siglas en inglés). Si se utiliza diisocianato de isofoforona (IPDI), el aditivo modificado con silano puede presentar propiedades ventajosas. Entre los polioles de poliéter útiles se incluyen Adiansol MA3180, Adiansol DA240 de CECA Arkema Group; Multranol M-9181, M-4050, M-8114, M-9170, m-9144 de Covestro, y combinaciones de los mismos.

25 El aditivo funcional de silano se prepara mediante la reacción del poliol de poliéter con un exceso estequiométrico de poliisocianato con mezcla bajo condiciones que excluyen la humedad. Los catalizadores se pueden utilizar para modificar la velocidad de reacción según se desee. Habitualmente, resulta útil una temperatura de reacción comprendida en el intervalo de entre 150 y 190 °F durante un tiempo de entre 0,5 y 1,5 horas. El oligómero resultante se hace reaccionar con un sililalcoxi seleccionado con funcionalidad hidroxilo o amino con mezcla bajo condiciones de exclusión de humedad, a fin de proporcionar el aditivo funcional de silano. Habitualmente, resulta útil una temperatura de reacción comprendida en el intervalo de entre 150 y 190 °F durante un tiempo de entre 0,5 y 1,0 horas.

35 Se entiende por sililalcoxi con funcionalidad hidroxilo o amino los compuestos monoméricos de cadena corta que contienen un grupo sililalcoxi terminal y que presentan un hidroxilo o un grupo amino primario o secundario en por lo menos un extremo adicional. Por lo tanto, tanto el grupo hidroxilo como los grupos amino poseen por lo menos un átomo de hidrógeno lábil y son reactivos con los grupos isocianato en el oligómero. Entre los compuestos útiles se incluyen N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, disponible como Dynasylan 1189 de Evonik Industries y Silquest A1170, disponible de Momentive Performance Materials Inc. Silquest A1170 es un bis-silano o un silano bipodal y proporciona ventajosamente el doble de grupos sililalcoxi, lo que conduce a una reticulación adicional de la composición final.

40 En algunas realizaciones la composición excluye eficazmente el catalizador, ya que una composición libre de catalizador de la presente realización puede presentar propiedades físicas mejoradas en comparación con la misma composición pero incluyendo un catalizador. Sin embargo, los catalizadores opcionalmente pueden resultar útiles para acelerar la reacción del poliol o polioles de poliéter con los poliisocianatos para formar el oligómero. Entre los catalizadores útiles se incluyen catalizadores de organoestaño, tales como dilaurato de dioctilestaño (DOTL, por sus siglas en inglés), dilaurato de dibutilestaño (DBTL, por sus siglas en inglés), etc. El catalizador opcional también puede incluir otro tipo de catalizadores. Entre los catalizadores de ejemplo se incluyen compuestos de bismuto, alcóxidos de titanio, aminas terciarias, complejos de circonio, quelatos de aluminio y otros compuestos organometálicos basados en Zn, Co, Ni, y Fe y similares. Se pueden utilizar mezclas de catalizadores.

45 El aditivo funcional de silano en el estado no curado será un líquido a temperatura ambiente.

50 El % en peso del aditivo funcional de silano en la composición curable es ventajosamente de entre 1 % y 50 %, preferentemente de entre 10 % y 40 %, y más preferentemente de entre 15 % y 25 % en peso de polímero modificado con silano en la composición adhesiva.

55 Las composiciones dadas a conocer pueden incluir opcionalmente uno o más secuestrantes de humedad. Los compuestos que reaccionan con el agua para proporcionar grupos que son inertes hacia los grupos reactivos

presentes en la composición y que, por lo tanto, producen los cambios más pequeños posibles en su peso molecular, resultan adecuados como secuestrantes de humedad. Además, la reactividad del secuestrante de humedad con la humedad que ha entrado en la composición debe ser superior a la reactividad de los grupos terminales del polímero que porta grupos sililos presentes en las composiciones de la invención. Entre algunos secuestrantes de humedad útiles se incluyen los vinilsilanos, tales como viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-vinilpropiltriethoxisilano; los benzamidosisilanos, tales como bis(n-metilbenzamido)metiletoxisilano; los carbamatosilanos, tales como carbamatometiltrimetoxisilano y alquiltrimetoxisilanos, tetrametil, tetraetoxi- o etiletoxisilano. Uno de los secuestrantes de humedad preferentes es el viniltrimetoxisilano.

Si se añade el secuestrante de humedad, entonces se emplea preferentemente en una cantidad de hasta 20 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de composición curable.

Las composiciones dadas a conocer pueden incluir opcionalmente uno o más plastificantes. Se entiende por plastificante una sustancia que reduce la viscosidad de una composición y que, de esta manera, facilita la procesabilidad y, además, mejora la flexibilidad y el comportamiento de elongación de la composición.

Las composiciones dadas a conocer pueden comprender opcionalmente uno o más diluyentes reactivos. El diluyente reactivo posee preferentemente por lo menos un grupo funcional que después de la aplicación reacciona, por ejemplo, con la humedad o el oxígeno atmosférico. Son ejemplos de tales grupos, los grupos sililo, los grupos isocianato, los grupos vinílicos insaturados y los sistemas poliinsaturados. Como diluyentes reactivos, pueden utilizarse todos los compuestos que son miscibles con y reducen la viscosidad de la composición curable de la invención, y que llevan al menos un grupo que es reactivo con el aglutinante, solos o como una combinación de una pluralidad de compuestos. Los diluyentes reactivos se pueden utilizar en las composiciones curables de la invención en las mismas fracciones de peso que el plastificante.

La composición adhesiva puede incluir opcionalmente un promotor de adhesión o agente de acoplamiento que promueva la unión de la composición a un sustrato. Se describen ejemplos en: Michel J. Owen, "Coupling Agents: Chemical Bonding at Interfaces", en Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury y A. V. Pocius, editores, Elsevier, New York, 2002, pág. 403. Entre los promotores de adherencia preferentes se incluyen los organosilanos que pueden unir el polímero funcionalizado con silano a la superficie, tales como los aminosilanos y los epoxisilanos. Entre algunos promotores de adhesión de ejemplo de aminosilano se incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, n-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1-butanamino-4-(dimetoximetilsilil)-2,2-dimetilo, (N-ciclohexilaminometil)triethoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano, (N-fenilaminoetil)trimetoxisilano (N-fenilaminometil)-metildimetoxisilano o gamma-ureidopropiltriethoxisilano. Aminosilanos con estructuras oligoméricas, tales como Sivo 203 y Dynasytan 1146 de Evonik Corp. Entre los aminosilanos particularmente preferentes se incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano y N-butyl-3-(trimetoxisilil)propilamina. Algunos gliciloxipropiltrimetoxisilano, 3-gliciloxipropiltriethoxisilano o beta-(3,4-epoxiciclohexilo)etiltrimetoxisilano. Entre otros promotores de adhesión de silano se incluyen *silanos bipodales* y mercaptosilanos. Entre otros promotores de adhesión útiles se incluyen silanos bipodales y mercaptosilanos bipodales. Entre algunos silanos bipodales de ejemplo se incluyen Silquest A 1170 y Dynasytan 1124. Entre algunos promotores de adhesión de ejemplo del mercaptosilano se incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano. En caso de utilizarse, el nivel de promotor de adhesión utilizado puede ser de entre 0 % en peso y aproximadamente 20 % en peso, preferentemente de entre 0,01 % en peso y 10 % en peso, y más preferentemente, de entre 0,1 % en peso y 5 % en peso. El promotor de adhesión, si es más reactivo con la humedad que el plastificante reactivo, también puede servir como un secuestrante de humedad. Cualquiera de los promotores de adhesión anteriormente indicados también se puede utilizar como un reticulante. Para su uso como reticulante, el aminosilano debe estar presente en una cantidad de entre 0,01 % en peso y 20 % en peso, preferentemente de entre 0,5 % en peso y 5 % en peso.

No se necesita ningún catalizador para el curado eficaz de la composición. Sin embargo, las composiciones curables pueden comprender opcionalmente uno o más catalizadores, tales como catalizadores de condensación de silano o catalizadores de curado o reticulación. Se describen algunos catalizadores de reticulación útiles en la patente de EE.UU. n.º 9365751. Entre los catalizadores de ejemplo se incluyen compuestos de bismuto, tales como carboxilato de bismuto; catalizadores orgánicos de estaño, tales como dilaurato de dioctilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño; alcóxidos de titanio (tipos TYZOR®, disponibles de DuPont); aminas terciarias, tales como éter bis(2-morfolinoetilico), éter 2,2'-dimorfolinoetilico (DMDEE, por sus siglas en inglés) y diamina de trietileno; complejos de circonio (KAT XC6212, K-KAT XC-A209, disponibles de King Industries, Inc.); quelatos de aluminio (K-KAT 5218, K-KAT 4205, disponibles de King Industries, Inc.), tipos KR (disponibles de Kenrich Petrochemical, Inc.), y otros compuestos organometálicos basados en Zn, Co, Ni, y Fe, y similares. En caso de utilizarse, el nivel de catalizador en la composición adhesiva dependerá del tipo de catalizador utilizado, pero puede variar entre aproximadamente 0 % en peso y aproximadamente 5 % en peso, ventajosamente entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 3 % en peso, y más ventajosamente entre aproximadamente 0,005 % en peso y aproximadamente 1,5 % en peso, respecto al peso total de la composición adhesiva.

Las composiciones dadas a conocer pueden comprender opcionalmente uno o más rellenos adicionales. Los rellenos adecuados de ejemplo son yeso, cal seca, sílices precipitadas y/o pirogénicas, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, arena, cuarzo, sílex, mica, microesferas huecas, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas, así como negro de carbono y grafito. Además, también se pueden agregar rellenos orgánicos, especialmente fibras de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, algodón, virutas procesadas, paja picada, paja fina, otras fibras trituradas y cáscaras de nuez molidas. Además, fibras cortas, tales como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar o también fibras de polietileno. El polvo de aluminio también es un relleno adecuado. Los rellenos se añaden preferentemente en una cantidad de entre 1 y 90 partes por peso, respecto a 100 partes en peso de composición curable.

Para algunas aplicaciones, resultan preferentes los rellenos que proporcionan tixotropía a las preparaciones. Los rellenos de este tipo también se describen como aditivos reológicos o auxiliares, por ejemplo, geles de sílice, aerosiles, carbón vegetal, negro de carbono o plásticos hinchables como el PVC. Además, pueden utilizarse los siguientes aditivos orgánicos como modificadores reológicos: aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos, derivados de urea y derivados de poliurea.

Las composiciones curables pueden comprender opcionalmente uno o más estabilizadores UV (absorbentes de radiación UV). La cantidad de los estabilizadores UV es preferentemente de hasta aproximadamente 2 partes por peso, respecto a 100 partes en peso de composición curable. Los estabilizadores de luz basados en amina impedida (HALS, por sus siglas en inglés) resultan útiles como estabilizadores UV.

La composición adhesiva puede incluir opcionalmente aditivos convencionales conocidos por el experto en la materia. Los aditivos convencionales que sean compatibles con una composición de acuerdo con la presente invención pueden determinarse simplemente mediante combinación de un posible aditivo con la composición y determinación de si siguen siendo homogéneos. Entre los ejemplos no limitativos de aditivos útiles se incluyen, aunque sin limitación, pigmentos de color, pastas de color, antiespumantes, modificadores reológicos, agentes liberadores de aire, fungicidas, retardantes de llama y combinaciones de los mismos.

El nivel total de aditivos convencionales variará dependiendo de la cantidad de cada aditivo particular necesario para proporcionar la composición del adhesivo termofusible reactivo con silano con las propiedades deseadas. El nivel de aditivos puede ser de entre 0 % y 80 %.

La composición curable normalmente presentará los siguientes componentes y concentraciones.

componente	intervalo (% en peso)	intervalo preferente (% en peso)
polímero modificado con silano (SMP)	90 - 10	50 - 20
aditivo con funcionalidad silano (SFA)	1 - 50	5 - 35
relleno	0 - 80	20 -60
secuestrante de humedad	0 - 20	1 - 10
entrecruzante	0,1 - 20	0,5 - 5
plastificador	0 - 60	0 40
diluyente reactivo	0 - 60	0 - 30
modificador de reología	0-30	1 - 10
promotor de adhesión	0 - 20	0,1 - 5
catalizador	0 - 5	0,005 - 1,5
estabilizador frente a UV	0 - 2	0-2
colorante	0 - 30	0 - 20

La composición adhesiva curable se puede preparar mediante la mezcla de los componentes no reactivos hasta la mezcla homogénea. A lo anterior sigue la mezcla de los componentes reactivos con los componentes no reactivos mezclados. La mezcla debe llevarse a cabo en una atmósfera controlada a fin de excluir la humedad.

Las composiciones adhesivas en estado no curado serán sólidos pastosos.

Las composiciones adhesivas resultan útiles para unir artículos compuestos por una amplia variedad de sustratos (materiales), incluyendo, aunque sin limitación, madera, metal, plásticos poliméricos, vidrio, textiles y compuestos. Las composiciones adhesivas se pueden utilizar para unir artículos mediante la aplicación de la composición adhesiva, habitualmente a temperatura ambiente, en un sustrato de primer artículo; y poniendo en contacto un segundo sustrato con la composición adhesiva aplicada en el primer artículo. Después de la aplicación del segundo artículo, la unión adhesiva puede exponerse a condiciones adecuadas para reticular la composición y curarla en una forma irreversiblemente sólida. Las condiciones de 23 °C y 50 % de humedad durante 24 horas resultan adecuadas para curar la composición dada a conocer a una forma irreversiblemente sólida.

Ejemplos

5 A menos que se indique otra cosa, se entiende que las cantidades enumeradas a continuación son en porcentaje de peso respecto al peso total de la composición.

Ensayo de miscibilidad en agua:

10 El método de ensayo de miscibilidad del poliol con agua es el siguiente. En un recipiente, se cargan 50 g de poliol, seguido de 50 g de agua. Se mezclan a fondo durante 15 min. Se dejan reposar durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente. Si la mezcla después de 24 horas es un líquido claro y homogéneo, el poliol es miscible en agua. Si la mezcla es turbia o se separa en capas de diferentes fases, el poliol no es miscible en agua.

15 Formación de piel con el tiempo (SOT, por sus siglas en inglés).

La piel con el tiempo se somete a ensayo mediante sondeo de una película a medida que se cura para establecer el momento en que la película se vuelve no pegajosa.

20 Ensayo de tracción de película curada sin aditivos según la norma ASTM D-638.

25 Se conforma una película de la composición por moldeo. Se registra el tiempo de formación de piel (SOT) de la película moldeada. La película se cura durante 7 días o hasta que esté completamente curada. Las muestras tipo hueso de perro se cortan de acuerdo con la norma ASTM D-638, y se someten a ensayo en una máquina de ensayo de tracción (Sintech 1D). Se registran el módulo de tracción y el % de deformación en la rotura de la muestra. Cuanto mayor sea el módulo de tracción, mayor será la resistencia de esa composición curada. Cuanto mayor sea el % de deformación, mayor será la flexibilidad y la elongación de esa composición curada.

Ensayo de adhesión.

30 Se prepara una composición adhesiva. Las composiciones se aplican, habitualmente a temperatura ambiente, en un primer sustrato de ensayo; y se pone en contacto un segundo sustrato de ensayo con la composición adhesiva aplicada en el primer sustrato. Después de la aplicación del segundo sustrato, la unión adhesiva se mantiene bajo condiciones constantes de temperatura (23 °C) y humedad (50 %) para el curado durante 24 horas hasta una forma irreversiblemente sólida. Los enlaces curados se someten a ensayo con una máquina de ensayo de tracción, por ejemplo de Instron, en modo de cizalla en solapamiento a una velocidad de tracción de 0,5" por minuto hasta el fallo y se registra la fuerza de unión de cizallamiento del solapamiento en PSI.

Composición comparativa A

40 Se secó al vacío poliol de éter de polipropileno (Acclaim 12200, valor de hidroxilo=9,90). Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadieron 0,1 g de dilaurato de dioctilestaño (TIB Kat 216) bajo agitación. Después, se añadieron 15,19 g (68,33 mmoles) de IPDI (relación NCO/OH=2,02) bajo agitación. La mezcla se dejó durante una hora a 80-90°C. Cuando el % de NCO<0,75, se añadieron 17,09 g (72,60 mmoles) de N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina (Dynasylan 1189) bajo agitación, y la mezcla se dejó durante media hora a 80-90 °C (% de NCO=0,00). Se obtuvo un polímero lineal con terminación gamma-silano. El polímero se almacenó en un recipiente de vidrio a prueba de humedad bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar el curado por humedad. Este es el polímero modificado de silano de control, SMP A.

50 Ensayo de miscibilidad de poliol con agua

Los polioles seleccionados se sometieron a ensayo para la miscibilidad con agua.

	Voranol CP 450	Lupranol 1101-1	Lupranol 2095	Adiansol Go2280T	PTHF 1000	Trimetilolpropano
miscible en agua	No	No	No	Sí	No	Sí

55 Ejemplo 1:

Los aditivos funcionales de silano se fabrican mediante la reacción de isocianatosilano con el poliol y el catalizador mostrado a continuación a una temperatura de aproximadamente 170 °F durante aproximadamente 60 minutos. Las propiedades se enumeran a continuación.

	comparativo 1	SFA 2	SFA 3
isocianatosilano	1	1	1
cantidad de isocianatosilano	41	41	41

ES 2 983 987 T3

(continuación)

	comparativo 1	SFA 2	SFA 3
poliol	2	3	3
estructura de poliol	OP/OE	OE	OE
cantidad de poliol	70	86	86
es el poliol miscible en agua	no	sí	sí
catalizador de estaño ⁴	0,01	0,01	ninguna
viscosidad (cps a 25 °C)	1410	3950	2130
forma física 25 °C	líquido	líquido	líquido

1 Silquest A-Link 35 disponible de Momentive Performance Materials, Inc.
 2 El Lupranol 1101-1 disponible de BASF es una mezcla de óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE) con funcionalidad f=3.
 3 Adiansol GO 2280T disponible de Arkema presenta un PM de 1000, esqueleto de óxido de etileno (OE) puro, con funcionalidad f=3.
 4 DOTL

5 Lupranol 1101-1 es un poliol copolímero trifuncional con unidades de óxido de propileno y de óxido de etileno en el esqueleto. No es miscible en agua. Adiansol GO 2280T es un poliol trifuncional con unidades de óxido de etileno en el esqueleto. Es miscible en agua.

10 Se prepararon composiciones curables por humedad que comprendían aproximadamente 80 % en peso de SMP A de control, aproximadamente 20 % en peso de aditivo y aproximadamente 1 % en peso de reticulante (Geniosil GF91, disponible de Wacker Chemie y aproximadamente 0,3 % en peso de catalizador de dioctilestaño). Después de mezclar completamente la formulación, se moldeó en forma de una película de aproximadamente 0,02 a 0,12 pulgadas de grosor y 4 pulgadas por 8 pulgadas de tamaño. Se sometió a ensayo el tiempo de formación de piel (SOT, por sus siglas en inglés) de las películas moldeadas y se curaron durante 1 semana bajo condiciones de temperatura constante (23 °C) y humedad (50 %). Se sometieron a ensayo las propiedades de tracción de las películas curadas. Los resultados se muestran en la tabla siguiente y en la figura 1.

composición		SOT	Módulo (psi)	esfuerzo máximo en bruto (%)
A	polímero modificado con silano (SMP)	40	188	156
comp. 1	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de comp. 1	46	266	82
2	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de SFA 2	34	208	185
3	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de SFA 3	47	240	190

20 Composición comparativa 1 que comprendía tanto SMP A de control como aditivo funcional de silano basado en un poliol de mezcla de óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE), que actuó tal como se esperaba, presentando una mayor resistencia a expensas de la reducción de la flexibilidad respecto a la composición A, que comprendía únicamente el polímero modificado con silano.

25 Inesperadamente, las composiciones 2 y 3, que incluían los aditivos SFA2 y SFA3, respectivamente, y que comprendían tanto SMP A de control como el aditivo funcional de silano basado en el poliol de óxido de etileno (OE) miscible en agua, aumentaron la resistencia y la flexibilidad respecto a la composición A que comprendía solo el polímero modificado con silano. Aunque sin pretender restringirse a ninguna teoría, este inesperado resultado puede ser el efecto de usar polioles sin grupos colgantes en el esqueleto, lo que permite la formación de un pequeño dominio semicristalino organizado durante el curado. Por otro lado, la miscibilidad en agua atrae más humedad, lo que permite una reacción de reticulación más completa durante el curado. Ambos factores pueden conducir a una mayor fuerza y flexibilidad de la formulación curada final.

35 También resulta inesperado el hecho de que la composición 3, preparada sin catalizador de estaño, proporcione una mejora superior a la composición 2, preparada con catalizador de estaño. Lo anterior es una ventaja añadida, ya que el organoestaño puede ser problemático en algunas aplicaciones.

En general, la composición curable por humedad 3 (80 % SMPA de control y 20 % de aditivo funcional de silano (SFA) 3 con un esqueleto de óxido de etileno miscible en agua proporcionó una mejora superior tanto de módulo como de deformación máxima en bruto (%) en comparación con una composición de control al 100 %.

40 Ejemplo 2:

45 Se prepararon composiciones curables por humedad que comprendían una mezcla física de SMP A de control, diferentes cantidades de aditivo funcional de silano SFA 3 (al 10 % en peso, al 20 % en peso, al 30 % en peso y al 40 % en peso) y aproximadamente 1 % en peso de reticulante (Geniosil GF91, disponible de Wacker Chemie y aproximadamente 0,3 % en peso de catalizador de dioctilestaño) y se convirtieron en películas tal como se ha descrito

ES 2 983 987 T3

anteriormente. El tiempo de formación de piel y las propiedades de tracción se sometieron a ensayo tal como se ha indicado anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente y en la figura 3.

composición		SOT	Módulo (psi)	esfuerzo máximo en bruto (%)
A	polímero modificado con silano de control (SMP)	40	188	156
3a	90 % en peso de SMP A + 10 % en peso de SFA 3	45	205,6	183
3b	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de SFA 3	47	240	190
3c	70 % en peso de SMP A + 30 % en peso de SFA 3	45	302,7	104
3d	60 % en peso de SMP A + 40 % en peso de SFA 3	47	456	24

5 A medida que aumenta la cantidad de aditivo funcional de silano en la composición, se incrementa el módulo. Para aplicaciones en las que se desea resistencia y la flexibilidad es menos o nada importante, las composiciones que comprenden cualquier cantidad de aditivo funcional de silano, por ejemplo 0,1 % a 50 %, resultan útiles.

10 Inesperadamente, los productos de reacción curados de composiciones que comprenden tanto SMP A de control como hasta 25 % de aditivo funcional de silano 3 con un esqueleto de óxido de etileno miscible en agua presentaron una mayor resistencia y una mayor flexibilidad que los productos de reacción curados de la composición A que comprendía únicamente SMP A de control sin el aditivo funcional de silano. Para aplicaciones en las que se desea resistencia y flexibilidad, resultan útiles las composiciones que comprenden hasta 25 % de aditivo funcional de silano, por ejemplo, de 0,1 % a 25 %. La composición 3b, que comprende 20 % de aditivo funcional de silano y 80 % de SMP A de control, proporciona una mejora equilibrada tanto de resistencia como de flexibilidad en comparación con 100 % de composición de polímero modificado con silano.

Ejemplo comparativo 3

20 Los aditivos comparativos se prepararon mediante la reacción de isocianatosilano con el polioliol y el catalizador mostrados a continuación a una temperatura de aproximadamente 170 °F durante aproximadamente 60 minutos. Las propiedades se enumeran a continuación.

	comp. 4	comp. 5	comp. 6	comp. 7
isocianatosilano	1	1	1	1
cantidad de isocianatosilano (g)	41	30,75	41	30,75
polioliol	2	3	4	5
cantidad de polioliol (g)	16,94	21,9	46,6	217,95
¿es el polioliol miscible en agua?	no	no	no	no
Catalizador DOTL	0,005	0,005	0,01	0,01
forma física a 25 °C	líquido	líquido	líquido	líquido
1 Silquest A-Link 35 disponible de Momentive Performance Materials, Inc. 2 Voranol CP 260 disponible de The Dow Chemical Company. 3 Voranol CP 450 disponible de Dow Chemical Company. 4 Voranol CP 755 disponible de Dow Chemical Company. 5 Lupranol 2095 de BASF				

25 Se indica que Voranol CP260, CP 450 y CP 755 son trioles de glicerina-poliéter propoxilado con una funcionalidad de 3. Lupranol 2095 está indicado para ser una mezcla de óxido de etileno (OE) de óxido de propileno (OP) que presenta una funcionalidad de 3. Todos estos polioliolos no eran miscibles en agua.

30 Se prepararon cuatro composiciones curables por humedad comparativas que comprendían una mezcla física de 90 % en peso de SMP A de control, 10 % en peso de cada uno de los aditivos comparativos 4 a 7, aproximadamente 1 % en peso de reticulante (Geniosil GF91, disponible de Wacker Chemie y aproximadamente 0,3 % en peso de catalizador de dioctilestaño dioctilo) y se moldearon en películas tal como se ha descrito anteriormente. El tiempo de formación de piel y las propiedades de tracción se sometieron a ensayo tal como se ha indicado anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente y en la figura 4.

composición		SOT	Módulo (psi)	esfuerzo máximo en bruto (%)
A	polímero modificado con silano de control (SMP)	40	188	156
comp. 4	90 % en peso de SMP A + 10 % en peso de comp. 4	39	224	138
comp. 5	90 % en peso de SMP A + 10 % en peso de comp. 5	33	235	113
comp. 6	90 % en peso de SMP A + 10 % en peso de comp. 6	29	223	96
comp. 7	90 % en peso de SMP A + 10 % en peso de comp. 7	30	199	117

Las composiciones comparativas 4 a 7, que comprendían los aditivos funcionales de silano 4 a 7, respectivamente, mejoran la resistencia en comparación con la composición de control (100 % en peso de SMP A de control) aunque,

ES 2 983 987 T3

convencionalmente, presentan una elongación menor que la composición de control. Los esqueletos propoxilados en las composiciones comparativas 4 a 7 con sus grupos colgantes y/o falta de miscibilidad en agua no proporcionan la inesperada combinación de resistencia y flexibilidad mejoradas obtenida mediante el uso de un aditivo funcional de silano con un esqueleto de óxido de etileno miscible en agua.

5 Los aditivos que comprenden tres partes de OH (funcionalidad de 3) pero con un grupo colgante en el esqueleto y una mala miscibilidad en agua, tales como los aditivos 4 a 7, no proporcionan la inesperada combinación de resistencia y flexibilidad mejoradas.

10 Ejemplo comparativo 4

Los aditivos comparativos se preparan mediante la reacción del isocianatosilano con el polioliol y el catalizador mostrados a continuación a una temperatura de aproximadamente 170 °F durante aproximadamente 60 minutos. Las propiedades se enumeran a continuación.

	comp. 8	comp. 9
isocianatosilano	1	1
cantidad de isocianatosilano	41	41
polioliol	8	9
cantidad de polioliol	6,1	8,9
¿Es el polioliol miscible en agua?	sí	sí
Catalizador DOTL	0,01	0,01
1 Silquest A-Link 35, disponible de Momentive Performance Materials, Inc. 8 glicerol. 9 trimetilolpropano (TMP).		

Se prepararon composiciones curables por humedad comparativas que comprendían una mezcla física de 80 % en peso de SMP A de control, 20 % en peso de cada uno de los aditivos comparativos 8 a 9, aproximadamente 1 % en peso de reticulante (Geniosil GF91, disponible de Wacker Chemie y aproximadamente 0,3 % en peso de catalizador de diocilestaño) y se moldearon en películas tal como se ha descrito anteriormente. Las propiedades de tracción y el tiempo de formación de piel fueron sometidos a ensayo tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente y en la figura 5.

composición		SOT	Módulo (psi)	esfuerzo máximo en bruto (%)
A	polímero modificado con silano de control (SMP)	40	188	156
comp. 8	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de comp. 8	54	222	144
comp. 9	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de comp. 9	50	304	99

25 La composición comparativa 8, que comprende el aditivo 8, mejora la resistencia en comparación con la composición de control A (100 % en peso de SMP A), pero presenta una elongación ligeramente menor en comparación con la composición de 100 % de SMP A de control. La composición comparativa 9, que comprende el aditivo 9, mejora la resistencia significativamente en comparación con la composición de 100 % de SMP A de control, aunque presenta una elongación menor que la composición de 100 % de SMP A de control.

30 Los aditivos que comprenden tres fracciones OH (funcionalidad de 3) pero sin un esqueleto de óxido de etileno miscible en agua, tal como los aditivos 8 y 9, no proporcionan la inesperada combinación de resistencia y flexibilidad mejoradas obtenida mediante el uso de un aditivo funcional de silano con un esqueleto de óxido de etileno miscible en agua.

35 Ejemplo 5:

Los aditivos se prepararon mediante la reacción de isocianatosilano con el polioliol y el catalizador mostrados a continuación, a una temperatura de aproximadamente 170 °F durante aproximadamente 60 minutos. Las propiedades se enumeran a continuación.

	SFA 11
isocianatosilano	1
cantidad de isocianatosilano	41
polioliol	2
cantidad de polioliol	18,66
¿es el polioliol miscible en agua?	no miscible
catalizador DOTL	0
viscosidad (cps a 25 °C)	1370
1 Silquest A-Link 35, disponible de Momentive Performance Materials, Inc. 2 Adiansol DA240, disponible de Arkema.	

Adiansol DA 240 se describe como un triol de poliéter basado en amina que contiene grupos hidroxilo primarios y que presenta un esqueleto de PEG lineal con funcionalidad 3 y un N de amina terciaria en el esqueleto. Presenta un peso molecular (PM) de 280.

Se preparó una composición curable por humedad que comprendía una mezcla física de 80 % en peso de SMP A de control, 20 % en peso de aditivo 11, aproximadamente 1 % en peso de reticulante (Geniosil GF91, disponible de Wacker Chemie y aproximadamente 0,3 % en peso de catalizador de dioctilestaño) y se moldeó en una película tal como se ha descrito anteriormente. Las propiedades de tracción y el tiempo de formación de piel fueron sometidos a ensayo tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

composición		SOT	Módulo (psi)	esfuerzo máximo en bruto (%)
A	polímero modificado con silano de control (SMP A)	56	164	139
11	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de SFA 11	55 - 65	236	202

Inesperadamente, la composición 11, que comprende 20 % en peso de aditivo 11 y 80 % en peso de SMP A de control, aumentó significativamente tanto la resistencia (módulo) como la elongación (deformación) en comparación con la composición de control de 100 % en peso. Para las aplicaciones en las que la resistencia y la flexibilidad son composiciones deseadas que comprenden hasta aproximadamente 50 %, preferentemente hasta aproximadamente 25 %, el aditivo funcional de silano 11 resulta útil.

Ejemplo 6:

Los aditivos se prepararon mediante la reacción de isocianatosilano con el polioliol y el catalizador mostrados a continuación, a una temperatura de aproximadamente 170 °F durante aproximadamente 60 minutos. Las propiedades se enumeran a continuación.

	SFA 14
isocianatosilano	1
cantidad de isocianatosilano	102.5
poliol	2
cantidad de polioliol	255
¿es el polioliol miscible en agua?	no
Catalizador DOTL	0,035
viscosidad (cps a 25 °C)	947,5
1 Silquest A-Link 35 disponible de Momentive Performance Materials, Inc.	
2 PolyTHF 1000 disponible de BASF. PolyTHF 1000 se describe como un polieterol difuncional, lineal y saturado derivado de la polimerización del tetrahidrofurano. Presenta un peso molecular (PM) de 1000.	

El aditivo funcional de silano 14 se volvió turbio después de 14 días de almacenamiento a temperatura ambiente con exclusión de humedad.

Se preparó una composición curable por humedad que comprendía una mezcla física de 80 % en peso de SMP A de control, 20 % en peso de aditivo 14, aproximadamente 1 % en peso de reticulante (Geniosil GF91, disponible de Wacker Chemie y aproximadamente 0,3 % en peso de catalizador de dioctilestaño) y se moldeó en una película tal como se ha descrito anteriormente. Las propiedades de tracción y el tiempo de formación de piel fueron sometidos a ensayo tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

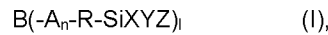
composición		SOT	Módulo (psi)	esfuerzo máximo en bruto (%)
A	polímero modificado con silano de control (SMP)	56	164	139
14	80 % en peso de SMP A + 20 % en peso de SFA 14	32	213	171

Inesperadamente, la composición 14, que comprende 20 % en peso de aditivo 14 y 80 % en peso de SMP A de control, aumentó significativamente la resistencia (módulo) y la elongación (deformación) en comparación con la composición de control (100 % en peso de SMP A). Para aplicaciones en las que se desea resistencia y flexibilidad, resultan útiles las composiciones que comprenden el aditivo funcional de silano 14.

REIVINDICACIONES

1. Composición curable por humedad que comprende una mezcla física de:

5 un polímero modificado por silano, curable por humedad de estructura (I):



10 en la que B es un esqueleto orgánico y B no es un esqueleto de siloxano, A es un grupo de enlace divalente que une el esqueleto de polímero al grupo R,
l es un número entero entre 1 y 6.

n es 0 o 1,

R es un grupo hidrocarburo C₁-C₁₂ divalente que opcionalmente comprende un heteroátomo, y por lo menos uno de X, Y y Z es un grupo hidrolizable,

15 un aditivo funcional de silano, curable por humedad, que es el producto de la reacción de una mezcla compuesta por un isocianatosilano y un poliol seleccionado de un poliol que presenta un esqueleto lineal de óxido de etileno y una funcionalidad entre 2 y 4, un poliol de poliéter que comprende por al menos un átomo de nitrógeno terciario en el esqueleto y una funcionalidad igual o superior a 2, y combinaciones de los mismos, en donde el poliol está libre de grupos colgantes del esqueleto y óxido de propileno, y un reticulante,

20 en donde los productos de reacción curados de la composición curable por humedad presentan mayor resistencia y mayor elongación que la composición curable por humedad sin el aditivo funcional de silano curable por humedad.

25 2. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque B se selecciona de poliuretano, poliéter y policarbonato.

30 3. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliol es miscible en agua.

35 4. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque A se selecciona de amida, carbamato, urea, alofanato, biuret, isocianurato, imino, carboxilato, carbamoilo, amidino, grupo carbonato, sulfonato o sulfinato o un átomo de oxígeno o nitrógeno.

5. Composición curable por humedad según la reivindicación 1 que comprende entre 20 % y 50 % de polímero modificado por silano en peso de composición y 10 % a 30 % de aditivo funcional de silano en peso de composición.

40 6. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque X, Y y Z se seleccionan independientemente de grupo alquilo C₁-C₈, grupo alcoxi C₁-C₈ o grupo aciloxi C₁-C₈, con la condición de que por lo menos uno de los grupos X, Y, Z debe ser el grupo alcoxi o el grupo aciloxi.

45 7. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque el producto de reacción curado presenta el aditivo funcional de silano covalentemente unido al polímero modificado con silano en forma de una red reticulada.

50 8. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque el aditivo funcional de silano es el producto de reacción del isocianatosilano y el poliol seleccionado de un poliol miscible en agua que presenta un esqueleto lineal de óxido de etileno y una funcionalidad de aproximadamente 3.

55 9. Composición curable por humedad según la reivindicación 8, caracterizada porque el poliol que presenta un esqueleto lineal de óxido de etileno y una funcionalidad de aproximadamente 3 comprende tres esqueletos lineales de óxido de etileno en los que cada esqueleto de óxido de etileno presenta una fracción OH terminal.

60 10. Composición curable por humedad según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliol que comprende por lo menos un átomo de nitrógeno en el esqueleto y una funcionalidad igual o superior a 2, comprende un átomo de nitrógeno terciario y tres esqueletos lineales de óxido de etileno en los que cada esqueleto de óxido de etileno presenta una fracción OH terminal.

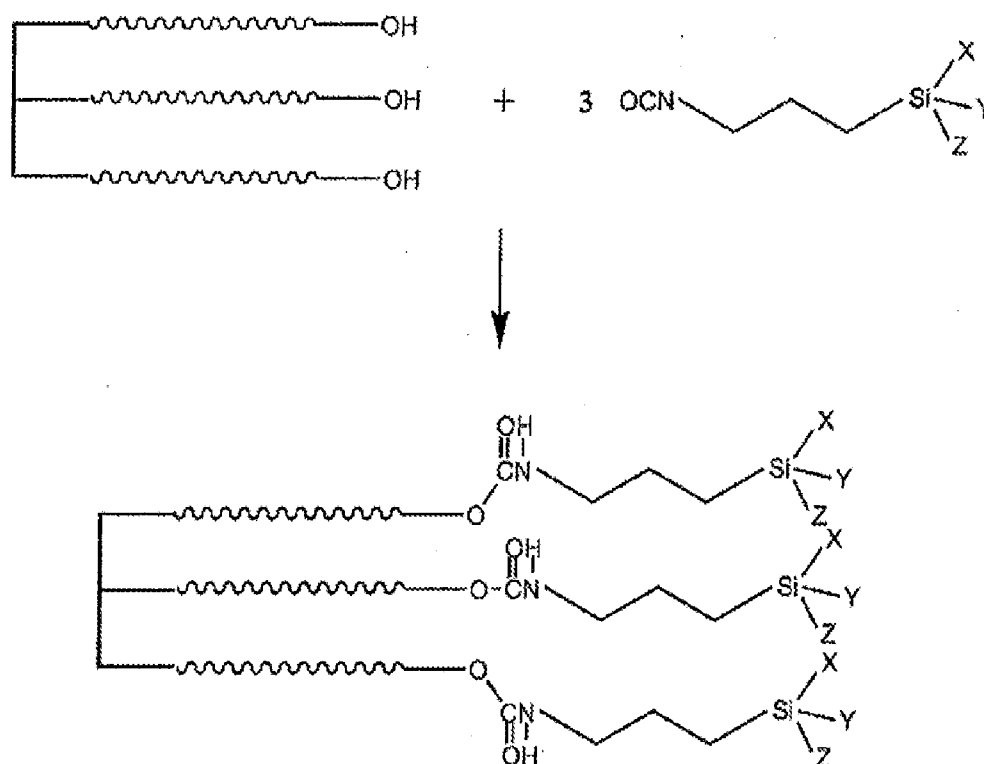
11. Composición curable por humedad según la reivindicación 1 que está sustancialmente libre de estaño u otro catalizador metálico.

65 12. Productos de reacción curados de la composición curable según la reivindicación 1.

13. Artículo que presenta una superficie y que comprende productos de reacción curados de la composición curable según la reivindicación 1 unidos a la superficie.

5

Figura 1



donde X, Y, Z se seleccionan, independientemente, del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un alquilo C_1 a C_8 , un grupo alcoxi C_1 a C_8 y un grupo aciloxi C_1 a C_8 y por lo menos uno de X, Y y Z es el grupo alcoxi