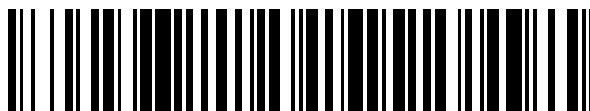


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 150**

51 Int. Cl.:

C08G 65/336	(2006.01)	C09J 175/04	(2006.01)
C08L 101/10	(2006.01)	C09J 175/08	(2006.01)
C09J 201/10	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C09J 175/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2018** **PCT/US2018/030601**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2018** **WO18204466**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2018** **E 18793921 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023** **EP 3619254**

54 Título: **Polímeros modificados con silano, de características mejoradas para composiciones de adhesivo**

30 Prioridad:

03.05.2017 US 201762500541 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2023

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;
KLEIN, JOHANN;
DESPOTOPOULOU, CHRISTINA y
DAMKE, JAN-ERIK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 952 150 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, de características mejoradas para composiciones de adhesivo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere de manera general a polímeros modificados con silano y, más particularmente, a copolímeros modificados con silano, para la utilización en composiciones de adhesivo.

10 Antecedentes de la invención

Los adhesivos y sellantes de un solo componente de curado por humedad han desempeñado un papel significativo durante años en numerosas aplicaciones técnicas. Además de los adhesivos y sellantes de poliuretano con grupos isocianato libres y los adhesivos y sellantes de resina de silicona habituales basados en estructuras esqueléticas de dimetilpolisiloxano, en los últimos tiempos también se han utilizado crecientemente los polímeros terminados en silano. Los adhesivos y sellantes basados en polímeros con terminación de silano presentan la ventaja, en comparación con los adhesivos sellantes de poliuretano, de que están libres de grupos de isocianato, en particular de diisocianatos monoméricos; también destacan por un amplio espectro de adhesión a una pluralidad de sustratos sin pretratamiento superficial utilizando cebadores.

Los polímeros terminados en silano son sistemas de polímeros que comprenden un esqueleto polimérico orgánico, por ejemplo, poliuretano o poliéter, y grupos de sililalcoxi entrecruzables y reactivos. Los polímeros terminados en silano son diferentes de las resinas de silicona en que no presentan enlaces de siloxano (-Si-O-S-) en el esqueleto. En presencia de humedad atmosférica, estos polímeros terminados en sililalcoxi son capaces, a temperatura ambiente, de entrecruzarse y curarse formando, según la concentración de grupos alcoxisililo y su configuración, polímeros de cadena ligera (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente amplia (elastómeros) o sistemas altamente entrecruzados (termofraguados).

Los métodos para la preparación de algunos polímeros terminados en silano se describen en la patente US n.º 3.971.751, documento n.º EP-A-70475, patente US n.º 6.197.912, patente US n.º 6.124.387, patente US n.º 5.990.257, patente US n.º 4.960.844, patente US n.º 3.979.344, patente US n.º 3.632.557, patente US n.º 7307134, patente US n.º 7.557.173, n.º 8772421, y documentos n.º EP-A-601021, US 2011/306723 A1, EP-A-370464, EP-A-397036, EP-A-931800 y EP-A-153940.

Los polímeros terminados en silano una vez curados presentan una resistencia aceptable para muchas aplicaciones adhesivas. Sin embargo, resulta deseable proporcionar propiedades mejoradas a las composiciones adhesivas que requieren cambios mínimos en la formulación adhesiva base y cambios mínimos en el procesamiento del adhesivo.

40 Sumario de la invención

En términos generales, la presente invención proporciona una composición adhesiva curable por humedad mejorada que presenta propiedades adhesivas mejoradas, propiedades ténsiles mejoradas y que puede incorporarse fácilmente en las formulaciones adhesivas existentes.

En una realización, el polímero modificado con silano es el producto de reacción de un aminosilano y un prepolímero funcional de isocianato que es el producto de reacción de un poliol de poliéter de alto peso molecular que presenta un peso molecular superior a 6.000; un diol a base de amina que contiene grupos hidroxilo secundarios y que presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000, y un diisocianato cicloalifático.

Otra realización comprende un método de formación de un polímero modificado con silano que comprende las etapas de: a) formar una mezcla de prepolímeros terminados en uretano mediante la reacción de una mezcla de un diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y con un peso molecular medio en número inferior a 3.000, un poliol de poliéter de alto peso molecular con un peso molecular superior a 6.000 y un diisocianato cicloalifático, opcionalmente en presencia de un catalizador de uretano, y b) hacer reaccionar la mezcla de prepolímeros terminados en uretano de la etapa a) con por lo menos un aminosilano, formando de esta manera el polímero modificado con silano.

Otra realización es una composición de adhesivo que comprende el copolímero modificado con silano de la presente exposición con una resina de silano y/o una resina de siloxano. Las resinas de silano normalmente presentan un tamaño molecular de aproximadamente 500 o inferior y fracciones de sililalcoxi y/o aminosilano reactivas. La resina de siloxano normalmente presenta un peso molecular de aproximadamente 1.000 o inferior y fracciones de sililalcoxi. Preferentemente, la resina de siloxano también incluye una o más fracciones anulares aromáticas.

Entre los compuestos dados a conocer se incluyen todos y cada uno de los isómeros y estereoisómeros. En general, menos que se indique explícitamente lo contrario, los materiales y procedimientos dados a conocer pueden formularse alternativamente para comprender, consistir, o consistir esencialmente en componentes, fracciones o etapas

apropiadas que se dan a conocer en la presente memoria. Los materiales y procedimientos dados a conocer pueden formularse adicional o alternativamente de manera que estén totalmente libres, 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 resulten necesarias para conseguir la función y/o el objetivo de la presente exposición.

En donde se utiliza el término «aproximadamente» en la presente memoria se refiere a que la cantidad o condición que modifica puede variar en cierta medida más allá de la cantidad indicada, con la condición de que la función y/o el objetivo de la exposición se lleve a cabo. El experto en la materia entiende que en pocas ocasiones hay tiempo para explorar completamente la extensión de cualquier zona y espera que el resultado dado a conocer se extiende, por lo menos en cierta medida, más allá de uno o más de los límites dados a conocer. Posteriormente, con el beneficio de la presente exposición y la comprensión del concepto y las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria, el experto ordinario en la materia podrá, sin esfuerzo inventivo, explorar más allá de los límites dados a conocer y, en el caso de que se encuentre que las realizaciones no presenten ninguna característica inesperada, dichas realizaciones se encontrarán comprendidas en el significado del término «aproximadamente» tal como se utiliza en la presente memoria.

Descripción detallada de una forma de realización preferente

La presente exposición se refiere a una composición adhesiva curable por humedad que comprende copolímeros modificados con silano específicos que son un producto de reacción de un aminosilano y prepolímero terminado en uretano, en el que el prepolímero es un copolímero en bloque que comprende bloques de poliéter y bloques de diol basados en amina. Dicho polímero modificado con silano presenta propiedades adhesivas inesperadamente mejoradas, propiedades ténsiles inesperadamente mejoradas y que puede incorporarse fácilmente en formulaciones adhesivas actuales.

Los polímeros y copolímeros modificados con silano son sistemas poliméricos que comprenden un esqueleto polimérico orgánico, por ejemplo, poliuretano o poliéter y grupos de alcoxisilano reactivos y entrecruzables. Los polímeros terminados en silano son diferentes de las resinas de silicona o siloxano en que no presentan enlaces de siloxano (-Si-O-S-) en el esqueleto. En presencia de humedad atmosférica, dichos polímeros terminados en alcoxisilano son capaces, a temperatura ambiente, de entrecruzarse y curarse, formando, según la concentración de grupos alcoxisililo y su configuración, polímeros de cadena larga (termoplásticos), redes tridimensionales de malla relativamente amplia (elastómeros) o sistemas altamente entrecruzados (plásticos termoestables).

Las definiciones siguientes se aplican en la presente especificación y en las reivindicaciones. Un alquilo es un alcano menos un hidrógeno y puede ser acíclico, en cuyo caso la fórmula general es C_nH_{2n+1} , o cíclico, en cuyo caso la fórmula general es C_nH_{2n-1} . Un alcoxi es un grupo alquilo unido a un oxígeno mediante un enlace sencillo, en donde el ejemplo más simple es CH_3-O- . Un poliol es un compuesto que presenta múltiples grupos funcionales hidroxilo; pueden ser monómeros o polímeros. Un poliéter es un polímero que presenta el enlace $-R^1-O-R^2$, en donde R^1 y R^2 son, independientemente, un grupo alquilo o arilo. Generalmente se forman a partir de óxidos, tales como óxido de etileno u óxido de propileno. Un poliol de poliéter presenta un esqueleto de poliéter con por lo menos algún grupo funcional hidroxilo terminal. Un poliol de poliéter a base de amina se refiere a un polímero poliéter que presenta grupos de amina secundaria y/o terciaria en su esqueleto junto con por lo menos grupos funcionales de hidroxilo terminales. En la presente especificación y en las reivindicaciones, el término «aminosilano» se refiere a un silano que incluye una función amina, preferentemente una función de amina secundaria, dentro de su estructura. Un aminosilano ejemplar incluye una estructura tal como $R^1NH_1-(CH_2)_3-Si(R^2)_3$. Los grupos R^2 colgantes del átomo de silicio preferentemente son sustituyentes alcoxi y/o alquilo; sin embargo, por lo menos un sustituyente debe ser alcoxi. El grupo R^1 puede ser H o cualquier otro sustituyente, tal como un grupo alquilo. Un ejemplo de un aminosilano que resulta adecuado en la presente invención es N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, disponible comercialmente como Dynasylane 1189. Presenta la estructura $CH_3-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si-(O-CH_3)_3$. Otro ejemplo es el compuesto aminosilano bipodal bis(trimetoxisililpropil)amina, disponible comercialmente como Silquest® A-1170 y que presenta la estructura siguiente: $(CH_3-O)_3-Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si-(O-CH_3)_3$. Un aminosilano bipodal presenta múltiples grupos terminales $-SiXYZ$, en los que X, Y y Z se seleccionan independientemente de grupos de alquilo C_1-C_8 o grupos de alcoxi C_1-C_8 . A este respecto, por lo menos uno, preferentemente dos y más preferentemente todos, los grupos X, Y y Z deben ser grupos hidrolizables, es decir, grupos de alcoxi C_1-C_8 . Los grupos alcoxi, especialmente los grupos metoxi, etoxi, propoxi y butoxi, se seleccionan preferentemente como los grupos hidrolizables. Un oligómero de siloxano se refiere a un compuesto que presenta una o más unidades de Si-O-Si en el esqueleto y un peso molecular de aproximadamente 1.000 o inferior. El oligómero de siloxano puede incluir uno o más grupos hidrolizables. A menos que se indique de otro modo, «peso molecular» se refiere a peso molecular medio en número, Mn.

El copolímero modificado con silano se prepara en un procedimiento multietapa. Inicialmente, un diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y con un peso molecular medio en número inferior a 3.000, un poliol de poliéter con un peso molecular más alto con un peso molecular superior a 6.000, un exceso de equivalentes de uno o más diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos y opcionalmente un catalizador de uretano, se agrupan y se hacen reaccionar para formar una mezcla de prepolímeros con terminación isocianato. La mezcla de prepolímeros terminados en isocianato que se forma en esta etapa incluye: un producto de reacción de isocianato funcional de diol

a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y diisocianato cicloalifático; un producto de reacción funcional de isocianato del poliol de poliéter de peso molecular más alto y diisocianato cicloalifático, y un producto de reacción de copolímero funcional de isocianato del poliol de poliéter de peso molecular más alto y el diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y diisocianato cicloalifático. El copolímero presenta un esqueleto que comprende bloques del poliol de poliéter y bloques del diol a base de amina. En una segunda etapa, la mezcla de prepolímeros terminados en uretano se somete a continuación a una reacción de adición de caperuza terminal con un aminosilano para convertirlos en prepolímeros terminados en silano. Preferentemente, el aminosilano es bipodal.

Entre algunos ejemplos de compuestos de aminosilano se incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1-butanamino-4-(dimetoximetilsilil)-2,2-dimetilo, (N-ciclohexilaminometil)triethoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano, (N-fenilaminoetil)trimetoxisilano, (N-fenilaminometil)-metildietoxisilano o gamma-ureidopropiltrialcoxisilano. Entre los compuestos útiles se incluyen N-(n-butil)-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 ventajosamente proporciona dos veces el número de grupos de sililalcoxi, lo que conduce a entrecruzamiento adicional y a una mejora adicional de las propiedades de la composición final, y de esta manera, resulta particularmente preferente.

Los polioles de poliéter de peso molecular más alto adecuados para la utilización en la presente invención no se encuentran particularmente limitados. A medida que se incrementa la longitud de cadena del poliol de poliéter, más elástica se hace el poliol de poliéter, lo que significa que su módulo de elasticidad será bajo. Además, en el caso de que se introduzca ramificación en el esqueleto, ello incrementará la resistencia de los productos formados a partir de estos polioles de poliéter. Los polioles de poliéter de peso molecular más alto presentan un peso molecular superior a 6000 y lo más preferentemente, superior a 10.000. El peso molecular medio en número, M_n , así como el peso molecular medio en peso, M_w , se determina según la presente invención mediante cromatografía de permeación en gel (CPG, también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño, o CET) a 23 °C utilizando un patrón de estireno. Dicho método es conocido por el experto en la materia. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares medios, M_w y M_n . Se calcula como $PD=M_w/M_n$.

Pueden conseguirse propiedades viscoelásticas particularmente ventajosas si se utilizan poliéteres con una distribución estrecha de pesos moleculares y de esta manera, una baja polidispersidad. Estos pueden producirse, por ejemplo, mediante la catálisis denominada de cianuro de metal doble (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 elevado y por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de las cadenas de polímero. 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 los más particularmente preferente, de 1,5.

También resultan ventajosos los dioles. Los dioles presentan una funcionalidad de aproximadamente 2 y pueden limitar el entrecruzamiento no deseable. Un diol de poliéter adecuado son los dioles de poliéter Acclaim®, formados utilizando un catalizador de cianuro de metal doble y que presentan un índice de polidispersidad estrecho y un peso molecular medio en número de 11.200.

El poliol o diol de poliéter está presente en más de 10 %, preferentemente más de 50 % y ventajosamente más de 80 % respecto al peso total del diol a base de amina que contiene grupos hidroxilo secundarios y el poliol de poliéter de peso molecular más alto.

El diol a base de amina que contiene grupos hidroxilo secundarios ventajosamente incluye en su estructura esquelética una o más aminas secundarias y/o terciarias. Preferentemente, el diol a base de amina que contiene grupos hidroxilo secundarios comprende únicamente aminas terciarias. El diol a base de amina que contiene grupos hidroxilo secundarios presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000. Preferentemente presenta una funcionalidad de aproximadamente 2. La utilización de dioles a base de amina con una funcionalidad de aproximadamente 3 o superior resultará en propiedades reducidas y no debería utilizarse.

El diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios preferentemente está presente en una cantidad positiva de 90 % en peso o menos, preferentemente 50 % o menos y más preferentemente 20 % en peso o menos respecto al peso total de los grupos de hidroxilo secundarios que contiene el diol a base de amina y el poliol de poliéter de peso molecular más alto. Un ejemplo adecuado de un diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios es un poliol de poliéter a base de amina que presenta un peso molecular medio en número de 933, una pluralidad de aminas terciarias y funciones hidroxilo secundarias en su esqueleto y un valor de hidroxilo de 120 mg de KOH/gramo. Se encuentra disponible comercialmente con el nombre Adiansol® MA3180.

Los isocianatos polifuncionales resultan adecuados como poliisocianatos en el componente de isocianato. Los isocianatos pueden contener dos a cinco, preferentemente dos a cuatro, grupos NCO de media. Entre los ejemplos de isocianatos adecuados se incluye isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de

2,4- o 4,4'-difenilmetano (MDI), MIDI modificado con carbodiimida, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros de diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de 4,4'-difenil-dimetilmetano, diisocianato de di- y tetra-alquildifenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 4,4'-dibencilo; isocianatos alifáticos, tales como MDI hidrogenado (H12MDI), 1-metil-2,4-diiso-cianatociclohexano, 1,12-diisocianatododecano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de ácido graso dimérico, diisocianato de díciclo-hexilmetano, ciclohexano-1,4-diisocianato, isocianuratos carbodiimidas, biurets de isocianatos, diisocianato de etileno o etil-éster de bis-isocianato de ácido ftálico. Entre los isocianatos polifuncionales preferentes se incluyen diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos resultan ventajosos ya que proporcionan una composición que presenta una combinación de baja viscosidad y resistencia a la exposición a la radiación ultravioleta. Un diisocianato cicloalifático ventajoso que resulta útil en las presentes composiciones es el diisocianato de isoforona (IPDI).

Un catalizador puede resultar útil para potenciar la reacción del copolímero. Los catalizadores de uretano útiles también son bien conocidos de la técnica y entre ellos se incluyen, a título de ejemplo, catalizadores de amina terciaria, carboxilatos de alquilestaño, óxidos de alquilestaño, mercáptidos de alquilestaño, trietilendiamina (TEDA, también llamada DABCO, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), óxido de dibutilestaño y diaurato de dibutilestaño. El nivel de catalizador en la composición dependerá del tipo de catalizador utilizado, aunque puede ser de entre aproximadamente 0,001 % y aproximadamente 5 % en peso, ventajosamente de entre aproximadamente 0,005 % y aproximadamente 3 % en peso, y más ventajosamente, de entre aproximadamente 0,01 % y aproximadamente 0,5 % en peso, respecto al peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva puede comprender opcionalmente aditivos convencionales conocidos por el experto en la materia. Los aditivos convencionales que son compatibles con una composición según la presente invención pueden determinarse simplemente mediante la combinación de un aditivo potencial con la composición y determinando si se mantienen homogéneos. Entre los ejemplos no limitativos de aditivos útiles se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, resina de silano, resina de siloxano, agente de carga, secuestrante de humedad, plastificador, diluyente reactivo, modificador reológico, promotor de adhesión, catalizador, estabilizante frente a UV, colorante, tal como pigmento y/o pasta de color, desespumante y combinaciones de los mismos.

Las resinas de silano normalmente presentan un tamaño molecular de aproximadamente 500 o menos y fracciones de sililalcoxi y/o aminosilano reactivas. Entre las resinas de silano útiles se incluyen compuestos de diversos compuestos de aminosilano y de silano oligomérico que resultarán familiares para el experto en la materia. Entre algunos ejemplos de compuestos 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-dimetil, bis(trimetoxisililpropil)amine, bis(trietoxisililpropil)amine, (N-ciclohexilaminometil)triethoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano, (N-fenilaminoetil)trimetoxisilano, (N-phenilaminometil)-metildietoxisilano o gamma-ureidopropiltrialcoxisilano. Entre los ejemplos de compuestos de silano oligoméricos se incluyen Sivo 203, Sivo 210, Sivo 214 de Evonik Corp, etc. La resina de silano puede comprender entre aproximadamente 0 y 50 % en peso, más preferentemente entre 0 y 20 % en peso de composición adhesiva. Según las diferentes composiciones adhesivas, las resinas de silano pueden funcionar como promotores de adhesión y/o agentes de acoplamiento.

Otro aditivo útil es la resina de siloxano. La resina de siloxano normalmente presenta un peso molecular de aproximadamente 1.000 o menos, por lo menos un enlace -Si-O-Si- y fracciones sililalcoxi. Preferentemente, la resina de siloxano incluye, además, una o más fracciones anulares aromáticas en la estructura. Un ejemplo preferente es difeniltetrametoxidisiloxano. La resina de siloxano puede comprender entre aproximadamente 0 % y 50 % en peso, más preferentemente entre 0 % y 20 % en peso de composición adhesiva.

Entre otros aditivos útiles en determinadas aplicaciones se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, agente liberador del aire, fungicida, retardante de llama y combinaciones de los mismos. El nivel total de aditivos convencionales variará según la cantidad de cada aditivo particular necesario para proporcionar la composición adhesiva curable por humedad con las propiedades deseadas. El nivel de aditivos puede ser de entre 0 % y 80 %.

La composición curable normalmente presentará los componentes y concentraciones siguientes.

componente	intervalo (% en peso)	intervalo preferente (% en peso)
copolímero modificado con silano	5-70	10-50
resina de silano	0-50	0-20
resina de siloxano	0-50	0-20
agente de carga	0-80	20-60
secuestrante de humedad	0-20	1-10
plastificador	0-60	0-40

(continuación)

componente	intervalo (% en peso)	intervalo preferente (% en peso)
diluyente reactivo	0-60	0-30
modificador reológico	0-30	1-10
promotor de adhesión	0-20	0,1-5
catalizador	0-5	0,005 - 1,5
estabilizante frente a UV	0-2	0-2
colorante	0-30	0-20

5 La composición adhesiva curable puede prepararse mediante la mezcla de componentes no reactivos hasta que se mezclen homogéneamente. 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 para excluir la humedad y evitar el entrecruzamiento y el curado del copolímero modificado con silano y/o la composición. Las composiciones adhesivas en el estado no curado serán sólidos pastosos.

10 Las composiciones adhesivas resultan útiles para unir artículos compuestos de una amplia variedad de sustratos (materiales), incluyendo, aunque sin limitación, madera, metal, plásticos poliméricos, vidrio, textiles y composites. Las composiciones adhesivas pueden utilizarse para unir artículos entre sí mediante la aplicación de la composición adhesiva, típicamente a temperatura ambiente, a un sustrato de un primer artículo y poner en contacto un sustrato de un segundo artículo con la composición adhesiva aplicada en el primer artículo. Tras la aplicación del segundo artículo, la unión adhesiva puede exponerse a condiciones adecuadas para entrecruzar la composición y curarla en una forma irreversiblemente sólida. Las condiciones de 23 °C y 50 % de humedad durante 24 horas normalmente resultan adecuadas para curar la composición dada a conocer en una forma irreversiblemente sólida.

Ejemplo

20 A menos que se indique lo contrario, las cantidades indicadas posteriormente se entiende que son en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición.

25 Tiempo de formación de piel (TFP): el tiempo de formación de piel se somete a ensayo mediante el sondeo de una película a medida que se cura a fin de establecer el tiempo en el que la película pierde la pegajosidad.

30 Ensayo de tracción de película curada sin aditivos, según la norma ASTM D-638: se moldea una película de la composición en un molde. Se registra el tiempo de formación de película (TFP) de la película moldeada. La película se cura durante 7 días o hasta que esté totalmente curada. Se cortaron muestras en forma de hueso de perro, según la norma ASTM D-638, y se sometieron a ensayo en un aparato de ensayos de tracción (Sintech 1D). Se registró el módulo de tracción y el % de deformación de rotura para la muestra. A mayor módulo de tracción, mayor resistencia de esa composición curada. A mayor % de deformación, mayor flexibilidad y alargamiento de esa composición curada.

35 Prueba de adhesión: se preparó una composición adhesiva. Se aplicaron las composiciones, normalmente a temperatura ambiente, en un primer sustrato de ensayo y se puso en contacto un segundo sustrato de ensayo con la composición adhesiva aplicada en el primer sustrato. Tras la aplicación del segundo sustrato, se mantuvo la unión adhesiva bajo condiciones constantes de temperatura (23 °C) y humedad (50 %) para curar durante 24 horas hasta una forma irreversiblemente sólida. Las uniones curadas se sometieron a ensayo con un aparato de ensayo de tracción, por ejemplo, por Instron, en modo de esfuerzo de cizalla a una velocidad de tracción de 0,5" por min hasta la rotura y se registró la resistencia de la unión al esfuerzo de cizalla, en psi.

Ensayo de adhesión en madera

45 Se aplicaron los adhesivos en especímenes de esfuerzo cortante de pino ponderosa que medían 1 x 4 pulgadas. La zona de aplicación era de 1x1 pulgada y los adhesivos se aplicaron en uno de los especímenes y después se presionó el segundo espécimen sobre el adhesivo y el primer espécimen y se mantuvieron juntos mediante gancho los especímenes de esfuerzo cortante solapados. Se repitió dichos procedimientos dos veces más hasta generar un total de tres muestras de ensayo. A continuación, se dejaron que se curasen dichas uniones durante 24 h en una sala con 50 % de humedad y a 22 °C. A continuación, se llevó a cabo el ensayo de cizalla de juntas para la resistencia de adhesión en un Instron 5582 midiendo la carga de tracción máxima requerida para romper la unión, en psi.

Polímero modificado con silano (PMS) de control A

55 PMS A es un homopolímero terminado en sililalcoxi. Se preparó el PMS A del modo siguiente. Se secó al vacío poliol de éter de polipropileno (Acclaim 12200, valor de hidroxilo=9,90). Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió 0,1 g de dilaurato de dioctilestano (TIB Kat 216) bajo agitación. A continuación, se añadieron 15,19 g (68,33 mmoles) de IPDI (proporción de NCO/OH=2,02) bajo agitación. La mezcla se dejó durante una hora a 80-90 °C. En el caso de que el porcentaje 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 terminado en gamma-silano. El polímero se almacenó en un recipiente de vidrio resistente a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar el curado por humedad.

Se preparó el copolímero 1 del modo siguiente. Se agruparon 27,7 g de un diol a base de amina que contenía grupos de hidroxilo secundarios (Adiansol® MA3180) y 222,2 g de poliol de poliéter de peso molecular más alto (Acclaim 12200) y se secaron al vacío. Bajo una atmósfera de nitrógeno se añadieron 0,04 g de catalizador Reaxis 216 bajo agitación, seguido de 22,4 g de IPDI. Se dejó que la mezcla reaccionase durante aproximadamente una hora a 80 °C. Se añadieron 24,3 g del aminosilano N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano a la mezcla bajo agitación y caliente y se hicieron reaccionar hasta que el porcentaje de NCO fuese de aproximadamente 0. El copolímero resultante se almacenó en un recipiente de vidrio resistente a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar el curado por humedad.

Se preparó el copolímero 2 de la misma manera que el copolímero 1, excepto en que se utilizaron 35,2 g del aminosilano bis(trimetoxisililpropil)amina en lugar de los 24,3 g de N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano.

Las propiedades de los productos de reacción curados del homopolímero PMS A de control y de los copolímeros 1 y 2 se muestran en la tabla, a continuación.

Muestra	PMS A	Copolímero 1	Copolímero 2
Cantidad de copolímero	0 % en peso	100 % en peso	100 % en peso
Cantidad de PMS A de control	100 % en peso	0 % en peso	0 % en peso
Viscosidad (cps, t.a.)	70.000	50.650	38.000

El copolímero 2 presenta una viscosidad inesperadamente baja en comparación con PMS A de control. Lo anterior resulta ventajoso para formular composiciones de viscosidad reducida. Las composiciones curables preparadas a partir de los copolímeros 1 y 2 presentaban ambas un módulo y resistencia de adhesión más altos que las preparadas a partir del homopolímero PMS A, tal como se muestra posteriormente.

Se prepararon composiciones adhesivas curables utilizando las formulaciones en la tabla, posteriormente. Las propiedades de los productos de reacción curados de dichas composiciones también se muestran en la tabla, posteriormente.

	Control B	Composición 3	Composición 4
Polímero o copolímero	PMS A	1	2
Cantidad de polímero o copolímero (g)	25	25	25
Entrecruzante 1 (g)	0,25	0,25	0,25
Catalizador 2 (g)	0,08	0,08	0,08
TFP (min)	56	56	25
Módulo (psi)	164	218	347
Deformación máxima en bruto (%)	139	115	104
1 Geniosil GF 91 de Wacker Chemie AG			
2: Reaxis 216 de Reaxis Inc.			

La composición adhesiva curable por humedad 3, preparada a partir de la muestra de copolímero 1, presentaba una resistencia mejorada (tal como se muestra anteriormente, a partir del módulo incrementado) y una flexibilidad ligeramente reducida (tal como se muestra en los resultados de menor deformación) en comparación con la composición similar de control B, preparada utilizando el homopolímero PMS.

La composición adhesiva curable por humedad 4, preparada a partir de la muestra de copolímero 2, presentaba mejoras inesperadas de las propiedades, con un módulo significativamente más alto y TFP más cortos, lo que indica una resistencia a la tracción mucho más elevada y una velocidad de curado más rápida que la composición similar de control B, preparada utilizando el homopolímero PMS.

Se prepararon composiciones curables utilizando las formulaciones en la tabla, posteriormente. Las composiciones mixtas se sometieron a ensayo para los valores de adhesión a las 24 h utilizando sustratos de pino ponderosa en un ensayo de resistencia adhesiva a la cizalla. Los valores del ensayo de adhesión se muestran en la tabla, a continuación.

Ingredientes (gramos)	Control C	Composición 5	Composición 6
polímero o copolímero	PMS A	1	2
cantidad de polímero o copolímero (g)	46	46	46
catalizador 1 (g)	0,2	0,2	0,2

(continuación)

Ingredientes (gramos)	Control C	Composición 5	Composición 6
Agente de carga 2 (g)	32	32	32
Otro 3			
Resistencia adhesiva a la cizalla (psi)	245	391	478
1 Catalizador: Reaxis 216 de Reaxis Inc. 2 Agente de carga: agente de carga de carbonato cálcico 3 Los demás ingredientes son todos iguales para todas las formulaciones, incluyendo entrecruzante 2 g (Geniosil GF 91 de Wacker Chemie AG); el secuestrante de humedad 2,6 g (Dynasylan VTMO de Evonik Corp); el modificador reológico 2 g (Rilanit M de BASF); y el colorante TiO ₂ 15 g.			

La composición adhesiva curable por humedad 5, preparada a partir de la muestra de copolímero 1, presentaba una resistencia mejorada (tal como se muestra a partir de los resultados de ensayo de adhesión incrementada en el ensayo de resistencia a la cizalla) en comparación con la composición similar de control C, preparada utilizando el homopolímero PMS.

La composición adhesiva curable por humedad 6, preparada a partir de la muestra de copolímero 2, presentaba más mejoras de la adhesión, con un valor de adhesión incluso más alto que la composición similar de control C, preparada utilizando el homopolímero PMS.

Se prepararon composiciones curables utilizando las formulaciones en la tabla, a continuación. Las composiciones mixtas se sometieron a ensayo para los valores de adhesión a las 24 h utilizando sustratos de pino ponderosa en un ensayo de resistencia adhesiva a la cizalla. Los valores del ensayo de adhesión se muestran en la tabla, a continuación.

Ingredientes (gramos)	Control C	Control D	Composición 6	Composición 7
polímero o copolímero	PMS A	PMS A	Muestra nº 2	Muestra nº 2
cantidad de polímero o copolímero (g)	46	32	46	32
cantidad 1 de aditivo de siloxano (g)	0	14	0	14
catalizador 2 (g)	0,2	0,2	0,2	0,2
agente de carga 3 (g)	32	32	32	32
Otro 4				
Adhesión (psi)	245	652	478	979
1 1,3-Difeniltetrametoxidisiloxano 2 Catalizador: Reaxis 216 de Reaxis Inc. 3 Agente de carga: agente de carga de carbonato cálcico 4 Los demás ingredientes eran los mismos para todas las formulaciones, incluyendo entrecruzante 2 g (Geniosil GF 91 de Wacker Chemie AG); secuestrante de humedad 2,6 g (Dynasylan VTMO de Evonik Corp); modificador reológico 2 g (Rilanit M de BASF) y colorante TiO 15 g.				

La adición de pequeñas cantidades de aditivo de siloxano incrementó inesperadamente la resistencia adhesiva de las composiciones adhesivas curables resultantes.

La invención anteriormente proporcionada ha sido descrita de acuerdo con los estándares legales relevantes; de esta manera, la descripción es de naturaleza ejemplar y no limitativa. Podrán ponerse de manifiesto al experto en la materia variaciones y modificaciones de la realización dada a conocer, las cuales se encontrarán comprendidas dentro del alcance de la invención. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el alcance de protección legal proporcionado por la presente invención sólo puede determinarse mediante el estudio de las reivindicaciones a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero modificado con silano que es el producto de reacción de un aminosilano y un copolímero funcional de isocianato, en el que el copolímero funcional de isocianato es el producto de reacción de:
 - un poliol de poliéter que presenta un peso molecular superior a 6.000, en el que el peso molecular se define y se mide tal como se indica en la especificación;
 - un diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y que presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000, medido tal como se indica en la especificación, y
 - un diisocianato cicloalifático.
2. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, en el que dicho aminosilano comprende por lo menos una función amina secundaria y grupos funcionales de alcoxi unidos a por lo menos un átomo de silicio.
3. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, en el que dicho aminosilano es bipodal y comprende por lo menos una función amina secundaria y grupos funcionales de alcoxi unidos a sus átomos de silicio.
4. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, en el que dicho diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000, por lo menos un grupo de amina terciaria y una funcionalidad de 2 o superior.
5. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, en el que dicho diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios está presente en una cantidad positiva inferior a 50 % en peso respecto al peso total agrupado de dicho diol a base de amina y dicho poliol de poliéter de alto peso molecular.
6. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, en el que dicho poliol de poliéter que presenta un peso molecular superior a 6.000 está presente en una cantidad superior a 50 % en peso respecto al peso total agrupado de dicho diol a base de amina y dicho poliol de poliéter de alto peso molecular.
7. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, que comprende, además, un producto de reacción funcional de isocianato de un poliol de poliéter que presenta un peso molecular superior a 6.000 y un diisocianato cicloalifático.
8. Copolímero modificado con silano según la reivindicación 1, que comprende, además, un producto de reacción funcional de isocianato de un poliol de poliéter que presenta un peso molecular superior a 6.000 y un diisocianato cicloalifático y un producto de reacción funcional de isocianato de un diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y que presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000 y un diisocianato cicloalifático.
9. Composición adhesiva que comprende el copolímero modificado con silano según la reivindicación 1.
10. Composición adhesiva curable por humedad que comprende el copolímero modificado con silano según la reivindicación 1 y un polímero modificado con silano que presenta una estructura diferente del aditivo modificado con silano.
11. Composición adhesiva curable por humedad que comprende el copolímero modificado con silano según la reivindicación 1 y un oligómero de siloxano hidrolizable.
12. Método de formación de un adhesivo, que comprende las etapas de:
 - a) formar una mezcla de diferentes prepolímeros terminados en uretano, mediante la reacción de una mezcla de un diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y que presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000, medido tal como se indica en la especificación; un poliol de poliéter que presenta un peso molecular superior a 6.000, en el que el peso molecular se define y se mide tal como se indica en la especificación, y un diisocianato cicloalifático, opcionalmente en presencia de un catalizador de uretano, y
 - b) hacer reaccionar la mezcla de diferentes prepolímeros terminados en uretano de la etapa a) con por lo menos un aminosilano, formando de esta manera un aditivo adhesivo que comprende copolímeros terminados en silano.
13. Método según la reivindicación 12, en el que la etapa a) comprende proporcionar como el diol a base de amina que contiene grupos hidroxilo secundarios, un poliol de poliéter a base de amina que presenta un peso molecular medio en número inferior a 3.000, por lo menos un grupo amina terciario y una funcionalidad de 2 o superior.

- 5
14. Método según la reivindicación 12, en el que la etapa a) comprende proporcionar el diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios en una cantidad positiva inferior a 50 % en peso respecto al peso agrupado total del diol a base de amina que contiene grupos de hidroxilo secundarios y el poliol de poliéter que presenta un peso molecular superior a 6.000.
15. Método según la reivindicación 12, en el que el aminosilano en la etapa b) es bipodal.