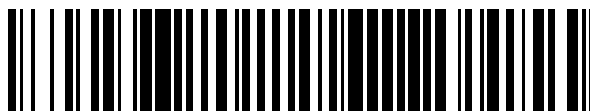


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 267**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 183/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10015643 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2465895**

54 Título: **Adhesivo, sellante y material de recubrimiento endurecibles con calor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2014

73 Titular/es:

**MERZ+BENTELI AG (100.0%)
Freiburgstrasse 624
3172 Niederwangen, CH**

72 Inventor/es:

**HUBER, STEFAN;
BURKHARDT, FRITZ y
LERF, CLAUDE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 502 267 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

Adhesivo, sellante y material de recubrimiento endurecibles con calor

La presente invención se refiere a una composición que contiene polímero modificado con silano, endurecible con humedad.

5 Los adhesivos y sellantes juegan desde hace años un papel relevante en múltiples aplicaciones industriales. Además de los adhesivos de poliuretano y sellantes con grupos isocianato libres y los adhesivos de silicona y sellantes basados en dimetilpolisiloxanos tradicionales se han usado en los últimos tiempos también polímeros modificados con silano reforzados endurecibles con humedad. Estos presentan al menos un grupo alcoxisililo reactivo. En presencia de humedad los polímeros modificados con silano están en situación ya a temperatura ambiente de
10 condensar entre sí con escisión del grupo alcoxi. Según el contenido de grupos alcoxisilano y su estructura se forman a este respecto principalmente polímeros de cadena larga (termpoplásticos), redes tridimensionales relativamente de malla ancha (elastómeros) o bien sistemas de alta reticulación (duroplásticos).

En el documento EP 1029891 se describe una composición endurecible con calor basada en polímeros con grupos anhídrido de ácido, que está compuesta esencialmente por una mezcla de un polímero con grupos anhídrido de ácido, un tamiz molecular, que está cargado parcialmente con al menos una amina, y una carga, que en el calentamiento por encima de la temperatura de procesamiento de la mezcla a la temperatura pertinente puede desprender agua. La reticulación del polímero tiene lugar con la amina.

El documento JP 2000-169698 da a conocer una composición endurecible con calor basada en un polímero modificado con silano endurecible con humedad. La composición presenta un catalizador que puede fundir que es activo por encima del punto de fusión. La composición es solo aplicable a temperaturas elevadas.

El documento WO 2008/007839 describe un aglutinante de una composición de aglutinante, que comprende un primer compuesto de polisiloxano orgánico, un segundo compuesto orgánico y un material activo de absorción de polisiloxano así como un material adsorbente de humedad como, por ejemplo, óxido de calcio. Como usos se describen OLED, que contienen capas orgánicas muy sensibles a la humedad.

25 El documento WO 2007/084564 se refiere a una composición endurecible de aislamiento térmico, que presenta una permeabilidad a gas profunda y se usa para el sellado de lunas de vidrio aislantes. La composición comprende un diorganopolisiloxano terminado con silanol, un grupo de unión como silicatos de metilo, un catalizador así como partículas de tamaño nanométrico inorgánicas/orgánicas, que se componen por ejemplo de óxido de aluminio y sirven para reducir la permeabilidad del gas. Adicionalmente la composición puede comprender cargas como
30 carbonato de calcio, hidróxidos de metal o silicatos.

El documento US 2003/203991 describe una composición de recubrimiento hidrófila, que comprende una solución de polímero acuosa, un polímero hidrófilo, un óxido de metal coloidal y un grupo de unión. El óxido de metal sirve para la mejora de las propiedades de adhesión del recubrimiento sobre una superficie de sustrato. Debido a que el recubrimiento absorbe soluciones de color acuosas el sustrato recubierto es adecuado para aplicaciones de
35 impresión.

El documento EP 1153984 da a conocer una resina para moldeo por inyección para semiconductores con buenas propiedades ignífugas, en la que se usan partículas de óxido de magnesio con tamaños definidos como carga. Las partículas de óxido de magnesio sirven por una parte como agente ignífugo y procuran por otro lado una buena conductividad térmica, gracias a la cual el calor se puede alimentar de forma eficiente a los elementos
40 semiconductores moldeados por inyección.

El documento US 2004/0018802 describe un abrasivo que comprende un material aglutinante endurecible en forma de partículas así como partículas de óxido de aluminio abrasivas y se aplica a un soporte con un recubrimiento de imprimación endurecido parcialmente.

45 El documento WO 2007/149613 da a conocer un adhesivo autopegable, por ejemplo basado en silicona, con propiedades ignífugas. El adhesivo comprende al menos un óxido de metal, al menos un hidrato de metal, al menos un material halogenado así como una composición de bromuro de fósforo. El uso de la mezcla de óxidos de metal e hidratos de óxidos de metal dota al adhesivo de sus propiedades ignífugas.

El documento JP 2007/284687 da a conocer un adhesivo de silicona que contiene organopolisiloxano ignífugo, en el que se usa polvo de hidróxido de aluminio como carga, que desprende agua con influjo de calor y con ello es dotado de propiedades ignífugas.

El documento WO 2005/087865 da a conocer un adhesivo endurecido con humedad con propiedades ignífugas. Este puede comprender polímeros terminados con silano y comprende además un hidróxido metálico así como un carbonato de calcio.

5 El documento WO 2008/005214 da a conocer una composición que contiene un polímero modificado con silano, endurecible con humedad, así como una sustancia interna, que desprende agua a temperatura elevada. Esta puede ser, por ejemplo, carbonato de calcio o un tamiz molecular. Se constata en el citado documento que el agua líquida, sales metálicas hidrolizadas y combinaciones de las mismas no son adecuadas para la composición, ya que esta debe presentar un efecto negativo sobre la adhesión de la composición.

10 Ninguna de las composiciones descritas en el estado de la técnica se puede formular en un intervalo de temperatura amplio tanto como sistema monocomponente como también sistema de varios componentes.

Partiendo de esto el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición polifuncional estable al almacenamiento, que se pueda formular tanto como sistema monocomponente como también como sistema de varios componentes y sea aplicable tanto a temperatura ambiente como también a temperaturas elevadas.

15 El objetivo se consigue con la composición según la reivindicación 1. Otras formas de realización preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes 2 a 16.

Según la reivindicación 1 la invención se refiere a una composición que contiene un polímero modificado con silano, endurecible con humedad, una carga, una sustancia que libera agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva, así como un óxido metálico que se une a alcohol.

20 La composición de acuerdo con la invención se puede formular como sistema monocomponente. Con el término "sistema monocomponente" se entiende una formulación que se puede procesar por parte del usuario sin mezcla con otro componente. La sustancia que desprende agua está separada espacialmente a temperatura ambiente mediante la envoltura tensioactiva del polímero modificado con silano endurecible con humedad. Antes de que la composición quede expuesta a una exposición a humedad (aire), esta es estable al almacenamiento a pesar de la presencia de la sustancia que desprende agua.

25 En la aplicación de la composición de acuerdo con la invención a temperaturas elevadas, es decir, por encima de 60 °C, con especial preferencia por encima de 120 °C, de forma particular por encima de 150 °C, la envoltura tensioactiva ya no es estable. La sustancia que libera agua que puede atravesar la envoltura tensioactiva a temperaturas elevadas y se distribuye casi homogéneamente en la masa de sellante y/o adhesivo, libera agua. Esta reacciona con el polímero modificado con silano endurecible con humedad con escisión de un alcohol. La composición de acuerdo con la invención posibilita que también se endurezcan capas de sellado y/o adhesivas gruesas dentro de periodos más cortos.

30 En la aplicación de la composición de acuerdo con la invención a temperatura ambiente tiene lugar el endurecimiento con control de difusión, es decir, la humedad del aire penetra lentamente en la composición. La presencia de sustancia que libera agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva, no altera sin embargo el proceso controlado por difusión.

Por lo tanto la composición de acuerdo con la invención se puede usar multifuncionalmente. Según cada ámbito de aplicación se puede seleccionar entre un endurecimiento controlado por difusión lento a temperatura ambiente o un endurecimiento rápido a temperatura elevada con uso de una fuente de calor.

40 El endurecimiento se acelera adicionalmente tanto a temperatura ambiente como también a temperaturas elevadas mediante la presencia del óxido de metal que se une al alcohol. Una ventaja adicional es que mediante la absorción del alcohol se evita una formación de burbujas, que se generan sino en la liberación del alcohol a temperaturas elevada. De este modo no tiene lugar ampliación alguna del volumen, lo que es muy desventajoso.

45 La combinación de una sustancia que libera agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva, y conduce a un óxido de metal que forma el alcohol para un endurecimiento muy rápido y hace posible el uso de la composición de acuerdo con la invención en un intervalo de temperatura muy amplio.

A continuación se caracterizan de forma breve las sustancias internas de la composición de acuerdo con la invención.

(A) Polímero modificado con silano

50 A todos los polímeros modificados con silano les es común que presentan junto a una cadena de polímero orgánica (también denominada "esqueleto") al menos un grupo sililo hidrolizable, que está unido por grupos de unión

correspondientes (“grupos de acoplamiento”) a la cadena de polímero. En la reacción de condensación se escinde un grupo alcoxi.

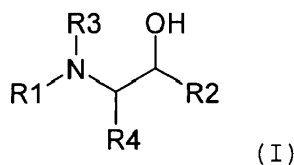
5 Las propiedades de sellantes y adhesivos correspondientes tanto en su forma pastosa como también en su forma endurecida se ven influenciadas en gran medida por el tipo de cadena polimérica del polímero modificado con silano ahí contenido.

10 El polímero modificado con silano es a este respecto preferiblemente un copolímero silanizado de una olefina isomérica y de un polímero vinilaromático, un copolímero silanizado de un dieno y de un monómero vinilaromático, un copolímero silanizado de una olefina y de un dieno, un copolímero silanizado de un poliéter y de un poliácido, un homopolímero silanizado de una olefina isomérica, un homopolímero silanizado de un monómero vinilaromático, un homopolímero silanizado de un alcohol vinílico, un homopolímero silanizado de un poliéter, un homopolímero silanizado de un poliuretano, un homopolímero silanizado de un poliisobutileno, un homopolímero silanizado de un dieno o un homopolímero silanizado de un poliácido o mezclas de los mismos.

15 El grupo sililo que se va a hidrolizar es preferiblemente un grupo alcoxisililo, de forma particular un grupo metoxisililo o un grupo etoxisililo. Se prefieren unidos entre sí la cadena de polímero y el grupo sililo con un grupo β -hidroxiamina.

Se conocen ejemplos adecuados de copolímeros silanados y procedimientos para su preparación y se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 320 529 (Dow Corning), DE 19.821.356 (Metallgesellschaft), US 4.900.772 (Kaneka), US 4.904.732 (Kaneka), US 5.120.379 (Kaneka), US 5.262.502 (Dow Corning), US 6.380.316 (Dow Corning/Exxon Mobil), US 6.380.316 y 6.177.159.

20 Con especial preferencia el polímero modificado con silano endurecible con humedad es un compuesto según la fórmula (I):



en la que

R^1 y R^2 es la cadena de polímero o grupo sililo incluyendo un conector opcionalmente presente, en donde $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$, y

25 R^3 es hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, que está sustituido opcionalmente y/o puede comprender un heteroátomo y dado el caso puede formar con R^1 un anillo, y

R^4 es hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, que está sustituido opcionalmente y/o puede comprender un heteroátomo.

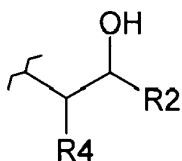
30 Por tanto la invención comprende tanto compuestos en los que R^1 es la cadena de polímero y R^2 el grupo sililo, como también compuestos en los que R^1 es el grupo sililo y R^2 la cadena de polímero.

35 Con el término “cadena de polímero” (también “Polymer-Backbone” o “esqueleto de polímero”) están comprendidos tanto cadenas de polímero no ramificadas como también ramificadas. Con el término “grupo sililo” se entienden aquellos grupos de (organo)sililo, de forma particular también grupos sililo sustituidos y grupos sililoxi, como se indica más adelante. Con especial preferencia el grupo sililo es un alcoxisililo, de forma particular un metoxisililo o un etoxisililo.

Como conectores se tienen en cuenta de forma particular grupos éter, éster, amino secundarios o amino terciarios. Se puede platear también el uso de un grupo alifático ramificado o cíclico o de un grupo alqueno así como de un grupo tioéter o tioéster o de un aromato.

40 R^3 puede formar con R^1 de forma particular un anillo, si R^1 es la cadena de polímero. En general se forma a este respecto un anillo de 5 ó 6 miembros y en especial un anillo de piperazina, piperidina o pirrolidina dado el caso sustituidos.

R^3 pueden presentarse de forma particular también como resto de fórmula (II)



(II),

en donde R^2 y R^4 tienen el significado anteriormente citado. Esto es el caso de si se hace reaccionar una amina primaria con dos compuestos con funcionalidad epoxi. Se puede plantear de forma particular que una cadena de polímero que presenta un grupo amino primario se haga reaccionar con dos compuestos silano que presentan cada uno un grupo epoxi, resultando un compuesto de fórmula (I), en la que R^1 sea la cadena de polímero, R^2 sea el grupo sililo y R^3 corresponda a la fórmula (II).

Si el compuesto polimérico se obtiene mediante reacción de una cadena de polímero que presenta un grupo amino con al menos un compuesto de silano que presenta un grupo epóxido, entonces la cantidad preferida de grupos sililo por compuesto polimérico en grupos amino primarios se encuentra por lo general entre 1 y la cantidad doble de grupos amino y en grupos amino secundarios entre 1 y la cantidad simple en grupos amino.

Preferiblemente la cantidad determinada de grupos sililo por compuesto polimérico se encuentra en un intervalo de 1 a 10. En un compuesto polimérico lineal la cantidad se encuentra por lo general en aproximadamente 2, en un compuesto polimérico ramificado es por lo general mayor.

Con especial preferencia el polímero modificado con silano se selecciona del grupo de polímeros de acrilonitrilo-butadieno modificados con silano de la compañía merz + benteli ag, Desmoseal[®] de la compañía Bayer Materials Science (de forma particular Desmoseal[®] S XP 2458, Desmoseal[®] XP 2749 y Desmoseal[®] S XP 2636), Geniosil[®] de la compañía Wacker Chemie AG (de forma particular Geniosil[®] STP-E10, Geniosil[®] STP-E15, Geniosil[®] STP-E30 y Geniosil[®] STP-E35, poliuretanos terminados con silano de Hanse Chemie AG (de forma particular SP XP 48, ST61, ST75 y ST77) y Silquest[®] de Momentive Performance Materials Inc. (de forma particular SPUR+1015LM, SPUR+1050MM, SPUR+1010LM, SPUR+3100HM, SPUR+3200HM, polímeros MS de Kaneka Corporation (de forma particular MS-203, MS-303, SAX260, SAX350, SAX400, SAX 220, S154, S327, S227, SAX725, SAX510, SAX520, SAX530, SAX580, SAT010, SAX015, SAX770, SAX220, SAX115, (esqueleto de poliéter)), polímeros MAX de Kaneka Corporation (de forma particular MAX602, MAX923, MAX951, MA451, MA850 (esqueleto de poliéter/poliacrilato)), polímeros XMAP de Kaneka Corporation (de forma particular SA100S-N-DR, SA110S-N-DR, OR100S (esqueleto de poliariolato) y Epion de Kaneka Corporation (de forma particular EP100S y EP303S (esqueleto de poliisobutileno). La composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente de 5 a 60 % en peso, con especial preferencia de 25 a 40 % en peso del polímero modificado con silano endurecible con humedad.

(B) Sustancia que libera agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva

La composición de acuerdo con la invención contiene además una sustancia que libera agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva. Mediante la envoltura tensioactiva la sustancia que libera agua no entra en contacto durante el almacenamiento con el polímero modificado con silano endurecible con humedad. Esto tiene como consecuencia que la composición de acuerdo con la invención es estable al almacenamiento.

Como sustancia que libera agua son adecuadas de forma particular sales metálicas hidrolizadas o sales que contienen agua de cristalización.

Sales metálicas hidrolizadas preferidas o sales que contienen agua de cristalización se seleccionan del grupo de $Al_2O_3 \times H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$, $Al_2(C_2O_4)_3 \times 4H_2O$, $AlNa(SO_4)_2 \times 12H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \times 12H_2O$, $BaCl_2 \times 2H_2O$, $Ba(OH)_2 \times 8H_2O$, $CaSO_4 \times 2H_2O$, $CaS_2O_3 \times 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$, $CaHPO_4 \times 2H_2O$, $Ca(C_2O_4) \times H_2O$, $Ca(CH_3CH(OH)-COO)_2 \times 5H_2O$, $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$, $CuCl_2 \times 2H_2O$, $CuSO_4 \times 5H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$, $FeCl_2 \times 4H_2O$, $FeCl_3 \times 6H_2O$, $FeSO_4 \times 7H_2O$, $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \times 12H_2O$, $K_2CO_3 \times 15H_2O$, $KNaCO_3 \times 6H_2O$, $LiBr \times 2H_2O$, $Li_2SO_4 \times H_2O$, $MgSO_4 \times H_2O$, $MgSO_4 \times 7H_2O$, $MgHPO_4 \times 7H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$, $MgCO_3 \times 3H_2O$, $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \times 3H_2O$, $MoO_3 \times 2H_2O$, $NaBr \times 2H_2O$, $Na_2SO_3 \times 7H_2O$, $Na_2SO_4 \times 10H_2O$, $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$, $Na_2S_2O_6 \times 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$, $NaHPO_4 \times 5H_2O$, $Na_3PO_4 \times 12H_2O$, $Na_2CO_3 \times H_2O$, $Na_2CO_3 \times 7H_2O$, $Na_2CO_3 \times 10H_2O$, $NaCH_3COO \times 3H_2O$, $NaHC_2O_4 \times H_2O$, $Na_2SiO_3 \times 9H_2O$, $NiSO_4 \times 6H_2O$, $NiC_2O_4 \times 2H_2O$, $SnO_2 \times nH_2O$, $NiC_2O_4 \times 2H_2O$, $Sn(SO_4)_2 \times 2H_2O$, $ZnSO_3 \times 2H_3O$, $ZnSO_4 \times 7H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$ y $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ o mezclas de las mismas. Es especialmente preferido a este respecto $CaHPO_4 \times 2H_2O$, $NaHPO_4 \times 2H_2O$, LiH_2PO_4 , $MgSO_4 \times 6H_2O$, $MgHP04 \times 3H_2O$, $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ así como $Na_2CO_3 \times 10H_2O$.

5 La envoltura tensioactiva, que separa la sustancia que desprende agua durante el almacenamiento del polímero modificado con silano endurecible con humedad, se selecciona preferiblemente del grupo de una sal de un catión inorgánico u orgánico y un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo zwitteriónico o una sal de un tensioactivo catiónico y un anión inorgánico u orgánico. Con el término "tensioactivo aniónico" se entiende un tensioactivo que posee un grupo funcional cargado negativamente. Este es preferiblemente un carboxilato, un sulfonato o un sulfato. La parte no polar del tensioactivo es un resto alquilo saturado o no saturado, preferiblemente lineal con una longitud de cadena de al menos 8 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18, que puede estar opcionalmente sustituido.

10 Cationes inorgánicas se seleccionan preferiblemente del grupo de litio, magnesio, sodio, potasio, calcio, bario y cinc. Cationes orgánicas son preferiblemente iones de amonio primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios. Aniones inorgánicos se seleccionan preferiblemente del grupo de fluoruro, cloruro y bromuro. Aniones orgánicos son preferiblemente carboxilatos.

15 Una sal de este tipo de un catión inorgánico o de un catión orgánico y de un tensioactivo aniónico puede ser, por ejemplo, una sal de ácido graso. Con especial preferencia se selecciona la sal de ácido graso del grupo constituido por estearato de litio, estearato de magnesio, estearato de sodio, estearato de potasio, laurato de calcio, ricinoleato de calcio, estearato de calcio, laurato de bario, ricinoleato de bario, estearato de bario, octoato de cinc, laurato de cinc, ricinoleato de cinc y estearato de cinc o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente estearato de litio.

20 Tensioactivos catiónicos preferidos son, por ejemplo, los denominados tensioactivos QUAD como bromuro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de didodecildimetilamonio, bromuro de dimetildioctadecilamonio, bromuro de dodeciletildimetilamonio, bromuro de hexadecilpiridinio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio o similares.

Tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, poli(estearato de oxietileno), polioxietilenaureiléter, polioxietilenoileiléter, óxido de dimetildecilfosfina o similares. Tensioactivos de ion bipolar adecuados son, por ejemplo, propanosulfonato de dimetiletilamonio, n,n-dimetil-N-dodecilglicinbetaina, butirato de N-dodecil-N,N-(dimetil-amino) o similares.

25 La composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, con especial preferencia de 0,5 a 2 % en peso de la sustancia que desprende agua. La envoltura tensioactiva es a este respecto preferiblemente de 0,5 a 2 % en peso de la sustancia que desprende agua. La envoltura tensioactiva es a este respecto preferiblemente de 0,1 a 50 % en peso de la sustancia que desprende agua. El efecto se puede conseguir ya con una monocapa del tensioactivo.

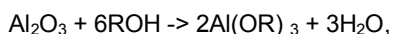
30 (C) Óxido de metal que se une al alcohol

La composición de acuerdo con la invención contiene además un óxido de metal que se une a alcohol. A este respecto se une al alcohol preferiblemente por quemisorción, es decir, el alcohol se une covalentemente a la superficie del óxido de metal. De este modo se une al alcohol desprendido en la hidrólisis de los polímeros de (alcoxi)-silano, silanos adhesivos y silanos secos. También ya a temperaturas elevadas la masa de sellante y/o adhesivo está esencialmente libre de burbujas, como se pueden generar estas de forma convencional en la escisión del alcohol, y el volumen se mantiene constante durante la reacción. La composición de acuerdo con la invención tiene por tanto la ventaja de que el alcohol ya no se desprende al ambiente, lo que sería desventajoso en particular con metanol por su toxicidad. De este modo es posible proporcionar una composición de sellante y/o de adhesivo sin emisión, sin COV, lo que de forma particular es muy apreciado por los alérgicos. Esto es particularmente importante para aplicaciones en interior ya que ni durante el endurecimiento ni durante la función tiene lugar una carga del ambiente de la sala. Preferiblemente el óxido de metal que se une a alcohol se selecciona del grupo de óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de bario, óxido de circonio u óxido de silicio o aluminio-magnesio modificado y óxidos de cinc.

El óxido de metal que se une al alcohol puede servir simultáneamente como carga.

45 La composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente de 2 a 20 % en peso, con especial preferencia de 5 a 15 % en peso del óxido de metal que se une a alcohol. En caso de que no esté contenida carga adicional en la composición y el óxido de metal que se une a alcohol supere además las función de la carga, la composición de acuerdo con la invención contiene de 5 a 60 % en peso del óxido de metal que se une al alcohol.

50 A este respecto es especialmente preferido óxido de aluminio. A este respecto mediante la quimisorción del alcohol se puede escindir agua como sigue:



en la que R es preferiblemente metilo o etilo.

Las moléculas de agua que se generan libremente con la reacción conducen a que el polímero modificado con silano endurecible con humedad, y por tanto con agua, se endurezca rápidamente. De forma particular en el uso a temperatura ambiente es ventajoso proporcionar otras moléculas de agua para acelerar así el endurecimiento profundo.

- 5 El óxido de aluminio se encuentra con especial preferencia en la modificación γ , δ o en la η o como γ -AlO(OH) o en una mezcla de las mismas. Se obtiene de modo que el trihidrato de aluminio se calienta de 350 a 650 °C. Se diferencia del óxido de aluminio convencional de modo que el trihidrato de aluminio se trata esencialmente a temperaturas profundas como en el caso de la obtención de óxido de aluminio convencional. Con la modificación γ -y/o la modificación δ y/o η del óxido de aluminio se consigue una quimisorción especialmente buena.

10 (D) Cargas

En una forma de realización adicional la composición de acuerdo con la invención contiene adicionalmente cargas. Con las cargas, que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica, se puede ajustar la tixotropía, dureza y resistencia de la composición de acuerdo con la invención. La composición puede contener también mezclas de distintas cargas.

- 15 Cargas inorgánicas preferidas son polvo de cuarzo, sulfato de bario precipitado o natural, dióxido de titanio, carbonato de calcio precipitado o natural (por ejemplo, creta), carbonato de calcio y de magnesio (por ejemplo, dolomita), caolín precipitado o natural, talco, óxido de cinc, sales de circonio, esferas de vidrio o esferas microhuecas de todo tipo. Son especialmente preferidos carbonato de calcio y carbonato de calcio y de magnesio.

- 20 Cargas orgánicas preferidas son, por ejemplo, resinas de base de hidrocarburo o colofoniio, resina de talol, resina de bálsamo, terpenos, oligómeros como, por ejemplo, butileno, acrilatos u otras moléculas basadas en vinilo con un peso molecular relativamente bajo, uretano o ésteres con peso molecular relativamente bajo o plastificantes poliméricos de base poliéster, por ejemplo, Bezoflex. Como cargas orgánicas son también adecuadas cargas poliméricas como, por ejemplo, modificadores de la tenacidad, fibras de plástico o polvo de plástico, por ejemplo, de poliacrilato, poliestireno, poliésteres, poliamida, poliuretano, poli(cloruro de vinilo), poliolefina, poli(acetato de vinilo), poliisopreno o poli(iso)butileno así como copolímeros de bloques.

- 25 La composición de acuerdo con la invención contiene, preferiblemente, de 10 a 60 % en peso, con especial preferencia de 25 a 40 % en peso de la carga.

(E) Desecante químico

- 30 En una forma de realización adicional la composición de acuerdo con la invención contiene adicionalmente un desecante químico. Con la expresión "desecante químico" se entiende una sustancia o una mezcla de sustancias, que reacciona con un líquido, de forma particular con agua o forma hidratos. De forma ideal no se escinde a este respecto el desecante en alcohol, de modo que permanece una formación de burbujas no deseada. Si se usa un desecante químico que se escinde en el secado dando alcohol la cantidad de óxido de metal que se une a alcohol aumenta de forma correspondiente. Para campos de aplicación a temperaturas elevadas el desecante se une preferiblemente a temperatura ambiente a agua muy bien, para asegurar que la composición sea estable al almacenamiento. A temperaturas elevadas el desecante se une al agua solo en pequeña extensión, de modo que el agua se encuentre disponible para la hidrólisis de los polímeros modificados con silano. Esto es posible por ejemplo si el desecante ya no se une a partir de un punto de saturación a más agua o reacciona más rápidamente a temperatura ambiente con el agua que el polímero y más lentamente a temperaturas elevadas. Preferiblemente el desecante químico se selecciona del grupo constituido de anhídrido de ácido fosfórico, viniltris(metilisobutilcetoximino)silano, viniltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, Metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, un tetrametoxisilano, un tetraetoxisilano, feniltrimetoxisilano, compuestos de silano como difenildimetoxisilano, óxido de calcio, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de magnesio, cemento, gel de sílice, metil-oximino-silano, vinil-oximino-silano, amino-oximino-silano, metiltris(cetoximino)silano, viniltris(cetoximino)silano, aminotris(cetoximino)silano, anhídridos e isocianatos así como combinaciones de estos.

En esta forma de realización la composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente hasta 10 % en peso, con especial preferencia de 2 a 5 % en peso del desecante químico.

(F) Adherente

- 50 En una forma de realización adicional la composición de acuerdo con la invención contiene adicionalmente un adherente. El adherente sirve como compuesto entre la masa de sellante y/o adhesivo y el sustrato. Preferiblemente el punto de ebullición del adherente se encuentra claramente por encima de la temperatura de endurecimiento, pudiendo evitarse entonces una formación de burbujas no deseada.

En una forma de realización el adherente puede contener, por ejemplo, un poliisobutileno. Tales adherentes se seleccionan preferiblemente del grupo de Oppanol[®] (de BASF, Alemania), Parleam[®] RV (Polysynlane SV, de NOF Corporation Functional Chemical and Polymers, Japón), y Vistancex[®] (de BASF, Alemania) (por ejemplo, MML-80, MML-100, MML 120 y MML-140).

- 5 El adherente se encuentra de forma particular si se presenta una cadena de polímero funcionalizada con amino para la reacción con un compuesto de silano funcionalizado con epoxi, preferiblemente como aminosilano protegido, como cetiminasilano. Con el uso de aminosilanos usados de forma convencional como adherentes con un silano con una función amina bloqueada o protegida, que se libera mediante hidrólisis, por ejemplo, un cetiminasilano, se asegura una reacción pretendida entre la cadena de polímero y el compuesto de organosilano hidrolizable. Son
10 especialmente preferidos oligo-silanos como, por ejemplo, dinasilanos de la compañía Evonik (de forma particular Dynasytan[®] 1146, 6490 y 6495 – estos compuestos presentan también la ventaja de que se escinde en pequeñas cantidades en alcohol, ya que una parte de los enlaces se presentan ya hidrolizados), bis-silano (moléculas con dos grupos silano (de forma particular Dynasytan[®] 1122, 1124 y 1505 con un punto de ebullición > 200 °C) 2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Genosil[®] GF 9) de la compañía Wacker, y 2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano (Genosil[®] GF95) de la compañía Wacker. Los dimetoxisilanos tienen la ventaja
15 adicional de que escinden menos metanol que trimetoxisilanos.

En la presente forma de realización la composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente hasta 5 % en peso, con especial preferencia de 0,1 a 1 % en peso del adherente.

(G) Catalizador

- 20 En una forma de realización adicional la composición de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente un catalizador para acelerar el endurecimiento. Catalizadores adecuados comprenden, por ejemplo, compuestos de estaño (IV), compuestos de estaño (II), titanatos, circonatos, compuestos de bismuto y de cinc. Con especial preferencia se seleccionan catalizadores del grupo de laurato de estaño, dilaurato de dimetilestaño, bis-cetonato de di-(n-butil)-estaño, diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, acetilacetato de dibutilestaño, acetilacetato de dioctilestaño, dicetanoato de dibutilestaño, triceroacetato de isobutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño, tatrato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, tri-2-etilhexoato de butilestaño, dioctilestañoacetato, octilato de estaño, oleato de estaño, butirato de estaño, naftenato de estaño, dicloruro de dimetilestaño, diacetato de estaño (II), dioctanoato de estaño (II), dietilhexanoato de estaño (II), dilaurato de estaño (II), sales de estaño como octanoato de estaño, oleato de estaño, acetato de estaño, laureato de estaño,
30 1,3-Propanodioxititanio, bis(etilacetato) de 1,3-propanodioxititanio, bis(acetilacetato) de diisopropoxi-titanio, 2,3-diisopropoxi-bis(etilacetato)titanio, naftenato de titanio, titanato de tetrapropilo, titanato de tetrabutilo, titanato de tetraetilhexilo, titanato de tetrafenilo, titanato de tetraoctadecilo, tetrabutoxititanio, tetrakispropoxititanio, titanato de etiltriectanolamina, catalizadores de amina como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), fenilguanidina, tolilbiguanida, una combinación de una amina y de un ácido, compuestos de betadicarbonilo como titanato de bis(acetilacetato)diisopropilo o combinaciones de los mismos.
35

En esta forma de realización la composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente hasta 5 % en peso, con especial preferencia de 0,05 a 1 % en peso del catalizador.

(H) Plastificante

- 40 En otra forma de realización adicional la composición de acuerdo con la invención contiene adicionalmente un plastificante, mediante el cual se vuelve más blanda y elástica la masa de sellante y/o de adhesivo. El plastificante se selecciona preferiblemente del grupo de ftalatos, como ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisododecilo, ftalato de diisoundecilo y ftalato de diisotridecilo; ftalatos mixtos, de forma particular de tipos de bencilo; ésteres de ácido adípico y sebácico como adipato de dioctilo y sebacato de dioctilo; ésteres de ácido graso; y fosfatos, como fosfato de tricresilo; aceites de soja epoxidados o aceites de linaza; ésteres de ácido benzoico y
45 ésteres de ácido sulfónico, plastificantes de acrilato, como por ejemplo Arufon UP-1000, ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, como por ejemplo éster de diisononilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.

En esta forma de realización la composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente hasta 30 % en peso, con especial preferencia de 10 a 20 % en peso del plastificante.

- 50 En una forma de realización adicional la composición de acuerdo con la invención no contiene ftalatos, compuestos de estaño ni COV (disolventes orgánicos volátiles) y tampoco COSV (disolventes orgánicos semivolátiles). Con la ausencia de estas sustancias en combinación con el hecho de que las moléculas de alcohol desprendidas se quimiosorben, la composición de acuerdo con la invención está libre de sustancias contenidas con riesgo crítico o para la salud o de sustancias contenidas sospechosas, tienen propiedades dañinas para la salud, lo que es valorable particularmente por los alérgicos.

Las sustancias internas opcionales, es decir desecante químico, adherente, catalizador y plastificante así como otras sustancias internas habituales como protectores frente a la radiación y oxidación, ceras y otros pueden estar contenidas según cada ámbito de aplicación individualmente o en combinación en la composición de acuerdo con la invención.

- 5 La composición de acuerdo con la invención se puede formular como sistema monocomponente o como sistema de dos componentes. Se pueden usar tanto sistemas monocomponentes como también sistemas de dos componentes como adhesivo y/o sellante y/o recubrimiento.

10 El sistema monocomponente se puede preparar mediante un procedimiento en el que se mezclan entre sí las distintas sustancias contenidas, preferiblemente a vacío o gas inerte seco o ambos. La aplicación de un sistema monocomponente de este tipo puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Mientras que el endurecimiento en la composición se realiza a temperatura ambiente con difusión controlada, se libera a temperatura elevada la sustancia que desprende agua en torno a la envoltura tensioactiva, ya que la envoltura tensioactiva se desestabiliza y con ello se abre. El agua así desprendida conduce a un endurecimiento muy eficiente y rápido de la composición de sellante y/o adhesivo. Esto hace posible, por ejemplo, un endurecimiento muy rápido.

15 De forma alternativa se puede formular la composición de acuerdo con la invención como sistema de varios componentes, siendo esta preferiblemente un sistema de dos componentes. El componente A contiene a este respecto una parte del polímero modificado con silano endurecible con humedad, el óxido de metal que se une al alcohol así como el catalizador dado el caso contenido. El componente B contiene la parte restante del polímero modificado con silano endurecible con humedad así como la sustancia que desprende agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva. La carga así como las sustancias internas contenidas opcionalmente usuales pueden estar contenidas en el componente A o en el componente B o en ambas.

20 Debido al endurecimiento rápido, de forma particular a altas temperaturas, es adecuada la composición de acuerdo con la invención de forma particular en campos de aplicación en los que el endurecimiento rápido es central. De forma particular en uniones pegadas donde fuese insuficiente la adhesión por una entrada reducida o restringida de humedad ambiental, es ideal la composición de acuerdo con la invención. Estos son por ejemplo sellantes de superficie en la industria de la construcción y aplicaciones en construcción de vehículos. Pero se puede plantear también el uso en la construcción naval o en aplicaciones electrónicas. Un campo de aplicación especialmente preferido de la preparación de acuerdo con la invención es un proceso de fabricación, que necesita de por sí una temperatura mayor y necesita pre-o post-conexión a un proceso de pegado o de sellado. Los dos procesos se pueden combinar por tanto de modo que conduzcan a tiempos de proceso cortos y a bajos costes de proceso. Un ejemplo de ello es el pintado de secado al horno. Mediante la constitución de resistencia por calentamiento es posible que se pueda introducir el siguiente proceso más rápidamente. Adicionalmente se puede transportar ya el material pegado tras poco tiempo, lo que conduce de nuevo a tiempos de proceso más cortos y costes de proceso menores.

35 Con especial preferencia se usa la composición de acuerdo con la invención para sellantes que curan in situ, es decir para sellantes que se aplican en el lugar y posición y deben endurecer ahí en el periodo de minutos. Ejemplos de estos son células de combustible, carcasas sumergidas, campo electrónico, dispositivos de calentamiento, ventilación y climatización revestimiento en construcción de vehículos, sellantes contra la humedad en construcción de vehículos, cajas de altavoces, cajas de derivaciones por cable y carcasas para equipos del hogar.

40 Un ámbito de aplicación preferido adicional es el uso de la composición de acuerdo con la invención junto con componentes que se pegan y provistos con una pintura de secado al horno, ya que esta etapa de procedimiento se pueden llevar a cabo de forma conjunta.

Ejemplo

A. Preparación de la pasa que contiene agua

45 Se mezclan 40 g de $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ con 20 g de estearato de litio en 40 g de ftalato de diisododecilo hasta que se obtiene una pasta.

B. Preparación del óxido de aluminio activo (γ -, δ -, η - Al_2O_3 o γ - $\text{AlO}(\text{OH})$)

Se calientan 1000 g de un trihidrato de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante 3 h a 450°C .

C. Preparación del adhesivo y sellante endurecibles con calor

50 Se mezclan 340 g de polímero modificado con silano (Kaneka MS 303) con 110 g de ftalato de diisododecilo, 340 g de Microdol Al (dolomita), 135 g del óxido de aluminio activo obtenido en B y 10 g de CaO a vacío. A esto se mezclan a vacío 39 g de viniltris(metilisobutilcetoxima) y 25 g de la pasa obtenida en A. Al final se mezclan 5 g de Dynasylan

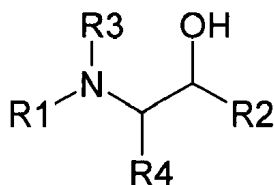
ES 2 502 267 T3

1146 y 3 g de catalizador de endurecimiento (por ejemplo, TIB-KAT 226) a vacío y se rellena la mezcla en un envase estanco al aire (por ejemplo, cartucho o bolsa). El adhesivo y sellante estable al almacenamiento obtenido se puede endurecer a 170 °C durante 20 minutos.

5 De forma alternativa se puede omitir la premezcla de la pasta que contiene agua y se incorporan las sustancias internas individuales en lugar de la pasta en el adhesivo y sellante.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene:
- (A) un polímero modificado con silano, endurecible con humedad;
- 5 (B) una sustancia que aporta agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva; y
- (C) un óxido metálico que se une a alcohol.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la sustancia que aporta agua es una sal metálica hidratada.
3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la envoltura tensioactiva se selecciona del grupo de una sal de un catión inorgánico u orgánico y un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo zwitteriónico o una sal de un tensioactivo catiónico y un anión inorgánico u orgánico.
- 10 4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que la sal de un catión inorgánico u orgánico y un tensioactivo aniónico es una sal de ácido graso.
5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que la sal de ácido graso se selecciona del grupo de estearato de litio, estearato de magnesio, estearato de sodio, estearato de potasio, laurato de calcio, ricinoleato de calcio, estearato de calcio, laurato de bario, ricinoleato de bario, estearato de bario, octoato de cinc, laurato de cinc, ricinoleato de cinc y estearato de cinc.
- 15 6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la sal de ácido graso es estearato de litio.
7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el óxido metálico que se une al alcohol es óxido de aluminio u óxido de magnesio.
- 20 8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada por que el óxido de aluminio en la modificación γ , en la δ o en la η , se presenta como γ -AlO(OH) o en una mezcla de los mismos.
9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición contiene adicionalmente una carga.
- 25 10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero modificado con silano y endurecible con humedad comprende una cadena de polímero y al menos un grupo alcóxilisililo unido a la cadena de polímero, preferiblemente un grupo metoxisililo o un grupo etoxisililo.
11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero modificado con silano y endurecible con humedad comprende una cadena de polímero y al menos un grupo sililo unido a la cadena de polímero, estando unida la cadena de polímero y el grupo sililo entre sí por un grupo β -hidroxiamina.
- 30 12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que el polímero modificado con silano presenta la fórmula (I):



35 en la que

R^1 y R^2 son la cadena de polímero o el grupo sililo incluyendo un conector opcionalmente presente, en donde $R^1 \neq R^2$,

R³ es hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, que está sustituido opcionalmente y/o puede comprender un heteroátomo y dado el caso puede formar con R¹ un anillo, y

R⁴ es hidrógeno o un resto hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, que está sustituido opcionalmente y/o puede comprender un heteroátomo.

- 5 13. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición está libre de ftalato, compuestos de estaño, VOC y/o SVOC.
14. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, como un adhesivo y/o sellante y/o de recubrimiento de un componente.
- 10 15. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, como un adhesivo y/o sellante y/o material de recubrimiento de dos componentes.
16. Uso según la reivindicación 15, en donde el componente A contiene una parte del polímero modificado con silano, el óxido de metal que se une al alcohol y opcionalmente nada, una parte o toda la carga, y el componente B el resto del polímero modificado con silano, la sustancia que aporta agua, que está rodeada por una envoltura tensioactiva, y opcionalmente nada, una parte o toda la carga.

15