

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 828**

51 Int. Cl.:

C09J 175/04	(2006.01) C08G 18/40	(2006.01)
C09J 133/04	(2006.01) C08G 18/48	(2006.01)
C09J 4/02	(2006.01)	
C09J 183/00	(2006.01)	
C09J 5/00	(2006.01)	
C08G 18/62	(2006.01)	
C08G 18/83	(2006.01)	
C08G 18/16	(2006.01)	
C08G 18/20	(2006.01)	
C08G 18/24	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2011** **PCT/US2011/025158**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011** **WO11115721**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011** **E 11756695 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016** **EP 2547744**

54 Título: **Composiciones termofusibles de silano curables por humedad**

30 Prioridad:

16.03.2010 US 314198 P

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

04.04.2017

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

LI, YINGJIE y
QIN, SHUHUI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 607 828 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

Composiciones termofusibles de silano curables por humedad

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones termofusibles de silano reactivo curables por humedad en las que se incorporan grupos isocianatosilano curables por humedad sobre una cadena principal de copolímero. Lo deseable es que los grupos silano contengan funcionalidad alcoxi que permita y potencie el curado por humedad. Dichas composiciones proporcionan una mayor resistencia en verde sin sacrificar otras propiedades deseables.

Antecedentes de la tecnología relacionada

15 Se sabe que las composiciones curables por humedad a base de silano proporcionan una buena adherencia a ciertos sustratos, por ejemplo, vidrio o metal, una vez que estas composiciones se han curado por completo. Sin embargo, dichas composiciones son líquidas o pastosas en su estado no curado, y proporcionan poca o ninguna resistencia en verde, es decir, la resistencia mecánica inicial desarrollada antes de que tenga lugar el curado sustancial.

20 El documento US 5.908.700 se refiere a una composición termofusible, curable por humedad, que comprende un injerto de prepolímero de poliuretano fabricado mediante la reacción de un macromonomero, un poliol, un poliisocianato y un reactivo de silano opcional. La composición proporcionará ventajosamente adhesivos que tendrán una resistencia a la deformación plástica inicial, tiempos de solidificación cortos y largos tiempos de apertura. Se desvela que los prepolímeros con terminación de silano se pueden fabricar usando un método de una etapa mediante la reacción de uno o más silanos con terminación isocianato. Los silanos con terminación isocianato incluyen isocianatoalquilsilanos tales como (3-isocianatopropil)trialcoxisilanos incluyendo (3-isocianatopropil)triethoxisilano, (3-isocianatopropil)trimethoxisilano, etc. Además, se desvelan poliácridatos como macromonomeros con funcionalidad dihidroxi.

30 Las composiciones termofusibles de poliuretano reactivo proporcionan excelentes resistencias en verde, pero normalmente no proporcionan una adhesión aceptable a sustratos tales como el vidrio y el metal. Muchas composiciones termofusibles de poliuretano reactivo también sufren la formación de ampollas durante el curado.

35 Los métodos anteriores de potenciación de la resistencia en verde inicial, de los tiempos de apertura y de la resistencia de pegajosidad en las composiciones termofusibles se han centrado en la inclusión de diversos aditivos tales como diversas mezclas de diferentes tipos y pesos moleculares de los componentes usados en las formulaciones de prepolímero de poliuretano, o la adición de agentes de pegajosidad, tales como termoplásticos a los prepolímeros de poliuretano así formados.

40 Aunque algunos de estos métodos anteriores han demostrado ser útiles en algunos casos, su resultado para muchas aplicaciones no ha sido del todo satisfactorio.

45 Por lo tanto, existe la necesidad de una composición termofusible de curado por humedad de silano reactivo que supere las desventajas de la técnica anterior y muestre un mejor tiempo de apertura (más largo), una alta resistencia en verde y una potenciación de la resistencia de la pegajosidad, así como una excelente resistencia a la radiación UV y a la no formación de ampollas. Por otra parte, sería deseable tener una composición de curado por humedad con silano reactivo que tuviera una excelente adhesión al vidrio y al metal, y que presentara una excelente resistencia a la intemperie, manteniendo a la vez una resistencia mecánica aceptable a los disolventes, y otras ventajas físicas y químicas conocidas de las composiciones termofusibles.

50 Sumario de la invención

En un aspecto de la invención, se proporciona una composición termofusible curable por humedad de silano reactivo que incluye una fracción de copolímero de acrilato-uretano. Deseablemente, la parte de acrilato tiene un número de grupos de hidrógeno activo de 0,5 a 18. Estos grupos de hidrógeno activo se pueden seleccionar entre grupos hidroxilo, mercapto y amino, entre otros.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición termofusible de silano reactivo de curado por humedad formada mediante la combinación de los componentes de una composición que incluye:

- 60 a) al menos un poliácridato que contiene grupos de hidrógeno activo;
- b) al menos un poliol de poliéter;
- 65 c) al menos un poliisocianato; y

d) al menos un isocianatosilano de protección terminal curable por humedad;

en la que el peso molecular medio en número del poliol de poliéter es inferior o igual a 2.000.

El silano curable por humedad puede ser un grupo de protección terminal o también puede estar presente como grupos colgantes a lo largo de la cadena de copolímero.

En un aspecto de la invención, se proporciona un proceso de fabricación de una composición termofusible de silano reactivo que incluye:

(i) la formación de un copolímero de acrilato-uretano mediante la reacción de una composición que incluye:

a) al menos un poliacrilato que contiene grupos de hidrógeno activo;

b) al menos un poliol de poliéter;

c) al menos un poliisocianato, en el que la proporción molar de $(a + b)/c$ es $> 1,0$; y

(ii) hacer reaccionar el producto de reacción de (i) con un isocianatosilano curable por humedad.

en la que el peso molecular medio en número del poliol de poliéter es inferior o igual a 2.000.

Deseablemente, el proceso incluye la etapa de esperar hasta que la concentración de isocianato libre sea esencialmente nula antes de añadir el silano reactivo curable por humedad.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la presente invención se aplican las siguientes definiciones:

"(Met)acrilato" incluye metilacrilato y acrilato.

La "resistencia en verde" es la resistencia mecánica desarrollada como resultado de la solidificación previa al curado por humedad sustancial.

"Curado completo" significa que se ha producido el curado por humedad sustancial.

La presente invención proporciona adhesivos termofusibles curables por humedad de silano reactivo que tienen un tiempo largo de apertura, una alta resistencia en verde inicial y una alta resistencia de pegajosidad en comparación con las composiciones termofusibles curables por humedad conocidas. Los adhesivos termofusibles curables por humedad de silano reactivo de la presente invención también son de no formación de ampollas, y tienen una excelente resistencia a la radiación UV, una excelente adhesión al vidrio y al metal, así como una excelente resistencia a la intemperie.

Las composiciones de la presente invención forman composiciones termofusibles de silano reactivo de curado por humedad que permiten la reticulación. Las composiciones termofusibles de silano reactivo de curado por humedad se pueden formar mediante la reacción de al menos un poliacrilato que contenga grupos de hidrógeno activo, con uno o más polioles apropiados, al menos un poliisocianato y al menos un isocianatosilano de curado por humedad. De manera deseable, el isocianatosilano tiene al menos dos grupos alcoxi, por ejemplo, dos o tres grupos metoxi, etoxi o propoxi. Las combinaciones de estos grupos alcoxi también se pueden usar en el mismo silano. Un silano particularmente deseable es isocianatotrimetoxisilano.

Los grupos de hidrógeno activo de la parte de poliacrilato tienen deseablemente un índice de hidroxilo de 0,5 a 18.

Lo deseable es que las composiciones termofusibles de copolímero de acrilato-uretano a base de silano reactivo se formen mediante la reacción de una cantidad en exceso de polioles y resina acrílica con al menos un poliisocianato hasta que la concentración de grupo isocianato libre sea esencialmente nula. Deseablemente, el isocianato es un isocianato alifático. Al menos algunos de los grupos de hidrógeno activo del poliacrilato (resina acrílica) pueden terminarse mediante la reacción con un isocianatosilano. El isocianatosilano puede contener uno o más grupos de curado por humedad para el curado por humedad.

Una vez formadas las composiciones termofusibles de silano reactivo de curado por humedad, se pueden combinar con diversos aditivos tales como catalizadores curables por humedad, promotores de la adhesión, diluyentes reactivos, pigmentos, cargas, modificadores de la reología, agentes conductores, estabilizadores, eliminadores de la humedad, antioxidantes, barreras contra la radiación UV, ceras, plastificantes, agentes de pegajosidad, resinas de polímeros oligoméricos, resinas de polímeros termoplásticos, resinas curables por humedad y combinaciones de los mismos.

Los componentes útiles para preparar los copolímeros de acrilato-uretano de silano reactivo incluyen una variedad de polímeros, poliisocianatos, acrilatos e isocianatosilanos de curado por humedad.

Entre los acrilatos útiles en la preparación de los copolímeros de la invención se incluyen un polímero fabricado a partir de uno o más de los siguientes: alquilésteres C_1 a C_{18} de ácido acrílico, alquilésteres C_1 a C_{18} de ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato (HEMA), hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutylacrilato, hidroxibutylmetacrilato, ésteres de ácido (met)acrílico y oligómeros de glicol y polímeros tales como di-, tri-, tetra- y/o polietilenglicol, ésteres de ácido (met)acrílico y glicoléteres tales como metoxietanol y/o etoxietanol, vinilésteres tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilésteres de ácidos monocarboxílicos altamente ramificados (tales como viniléster del ácido versático comercializado por Shell Chemicals), viniléteres, fumaratos, maleatos, estireno, alquilestirenos, butadieno, así como acrilonitrilo. En un aspecto de la invención, el polímero acrílico está esencialmente exento de unidades de repetición obtenidas a partir de monómeros no funcionalizados tales como olefinas (por ejemplo, etileno). En lugar de o además de los (met)acrilatos hidroxifuncionales, se pueden usar los monómeros aminofuncionales correspondientes.

La elección del monómero o de la mezcla de monómeros en particular depende en gran medida del uso final deseado de los adhesivos, incluyendo la idoneidad para el equipo de aplicación que se vaya a usar. Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros de acrilato de la presente invención tienen grupos de hidrógeno activo, preferentemente en forma de grupos OH, grupos amino o grupos mercapto.

La cantidad de grupos de hidrógeno activo está determinada por su índice de OH según lo especificado en la norma DIN 53783. El índice de OH de los polímeros de acrilato debe estar en el intervalo de 0,5 a 18, preferentemente de 1 a 10, siendo el intervalo más preferido de 1 a 6 mg de KOH/g. Se ha descubierto que los adhesivos preparados usando polímeros de acrilato que tienen un índice de hidroxilo relativamente bajo (por ejemplo, de 1 a 6 mg de KOH/g) presentan una mejor estabilidad y una velocidad menos rápida de aumento de la viscosidad que los adhesivos preparados usando polímeros análogos que tienen un índice de hidroxilo superior. Esto significa que se puede prolongar de manera eficaz el tiempo de trabajo para un adhesivo que se aplica mediante un medio que requiere la exposición a la humedad atmosférica. En términos de funcionalidad hidroxilo media en peso, es deseable que este valor esté entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 10. Se prefiere en particular un polímero de bajo peso molecular que tenga una funcionalidad hidroxilo media en peso de entre aproximadamente 1,2 y aproximadamente 6. La funcionalidad hidroxilo media en peso es igual al peso molecular medio en peso del polímero multiplicado por la fracción en peso de monómero hidroxifuncional (como, por ejemplo, el metacrilato de hidroxietilo) dividido entre el peso molecular medio en número (M_n) del monómero hidroxifuncional.

Los polímeros de acrilato que tienen grupos de hidrógeno activo son polímeros termoplásticos, y se pueden producir mediante procedimientos conocidos, es decir, se pueden fabricar mediante una polimerización iónica, térmica y, preferentemente, por radicales libres.

Los grupos de hidrógeno activo también se pueden incorporar al polímero mediante el uso de un iniciador de radicales libres que tenga grupos de hidrógeno activo y/o mediante el uso de un agente de transferencia de cadenas que porte grupos de hidrógeno activo. La adición de pequeñas cantidades de comonómeros portadores de grupos de hidrógeno activo, tales como los monómeros de (met)acrilato hidroxifuncionales anteriormente mencionados, a la mezcla de monómeros es otra alternativa viable. Mientras que los dos primeros métodos generan predominantemente grupos funcionales terminales, el tercer método genera grupos funcionales distribuidos estadísticamente a lo largo de las cadenas poliméricas. Se pueden encontrar más detalles sobre los tres métodos, por ejemplo, en el documento EP-A-205846 y las referencias citadas en el mismo. Dado que estos polímeros se producen a través de polimerización por radicales libres, los grupos funcionales se distribuirán aleatoriamente en las cadenas poliméricas individuales.

Esto implica que, especialmente con muy bajos índices de OH, un cierto número de moléculas de polímero puede que no porte ningún grupo funcional, mientras que otros pueden portar dos o más grupos funcionales.

Los polímeros de acrilato con un grupo de hidrógeno activo se pueden fabricar de acuerdo con cualquier proceso de polimerización acuoso o anhidro conocido. También se pueden polimerizar en uno o más de los polioles de poliéter y/o polioles de poliéster.

De manera deseable, el intervalo de peso molecular medio de los polímeros de acrilato usados para formar los copolímeros de la invención es de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 80.000, más deseablemente de aproximadamente 6.000 a aproximadamente 40.000, incluso más deseablemente de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 30.000. El peso molecular medio se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) convencional, a veces también denominada cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). Se trata del peso molecular medio en número (M_n) calibrado contra un patrón externo de poliestireno de peso molecular certificado.

La cantidad de poliácrlato usada en la base del copolímero de la invención puede ser del aproximadamente 5 % al 50 % en peso, deseablemente del aproximadamente 10 % al aproximadamente 40 % y más deseablemente del aproximadamente 15 % al aproximadamente 30 % en peso de la composición total.

La adición del grupo silano reactivo de curado por humedad para los copolímeros se lleva a cabo deseablemente tras la formación del copolímero.

Poliolios

Los compuestos hidroxifuncionales (es decir, "poliolios") para fabricar el prepolímero de poliuretano se pueden seleccionar entre poliolios de poliéter, poliolios de poliéster, poliolios de polibutadieno y/o poliolios aromáticos, y combinaciones de los mismos.

Se entiende que un "poliol de poliéter" es un poliéter lineal que contiene predominantemente dos grupos OH. Los poliolios de poliéter preferidos son los dioles correspondientes a la fórmula general $\text{HO}(-\text{R}-\text{O})_m-\text{H}$, en la que R es un radical de hidrocarburo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, y m está en el intervalo de 4 a 225, como media. Los ejemplos específicos de dichos poliolios de poliéter incluyen polietilenglicol, polibutilenglicol, politetrametilenglicol (poliTHF) y polipropilenglicol (R es $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$). Dichos poliolios de poliéter se pueden preparar mediante métodos conocidos tales como, por ejemplo, la polimerización de uno o más monómeros de éter cíclico tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de *n*-buteno y tetrahidrofurano. Los poliolios de poliéter se pueden usar como homopolímeros y como copolímeros, como copolímeros de bloque y como copolímeros estadísticos (aleatorios). Preferentemente, solo se usa un tipo de poliol de poliéter, aunque también se pueden usar mezclas de 2 a 3 poliolios de poliéter que difieran en su peso molecular medio y/o en la naturaleza de sus elementos estructurales. En la mezcla, también puede haber pequeñas cantidades de un poliol de poliéter trifuncional (es decir, un triol de poliéter). De manera deseable, el peso molecular medio en número de los poliolios de poliéter puede ser inferior a 4.000, más deseablemente 2.000 o inferior e incluso más deseablemente 1.000 o inferior.

Se entiende que un "poliol de poliéster" es un poliéster que tiene más de 1 grupo OH, preferentemente 2 grupos OH terminales. La preparación se realiza mediante vías conocidas, ya sea a partir de a) ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos; o a partir de b) ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de C y, en particular, números pares de dioles que tienen de 4 a 8 átomos de C.

Se pueden usar otros derivados adecuados, por ejemplo, lactonas, ésteres metílicos o anhídridos. Los materiales de partida específicos incluyen: 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, ácidos adípico, azelaico y sebáico, ácido 1,10-decanodicarboxílico y lactonas. El componente ácido puede incluir hasta el 25 % sobre una base molar de otros ácidos, por ejemplo, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. El componente de glicol puede incluir hasta el 15 % sobre una base molar de otros dioles, por ejemplo, dietilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Además de los homopolímeros de los componentes anteriores, sobre todo, son de importancia los copoliésteres de los siguientes componentes o derivados de los mismos: 1. ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico y butanodiol; 2. ácido adípico, ácido ftálico y hexanodiol; 3. ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico, etilenglicol, neopentilglicol y 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetil-propanoato; 4. ácido adípico, ácido ftálico, neopentilglicol y etilenglicol; y 5. ácido adípico y hexanodiol.

El copoliéster a partir de ácido adípico, ácido isoftálico, ácido ftálico y butanodiol es parcialmente cristalino y tiene una viscosidad alta. Por lo tanto, da lugar a una alta resistencia inicial. El copoliéster a partir de ácido adípico, ácido ftálico y hexanodiol tiene temperatura de transición vítrea baja y, por lo tanto, resulta en una mayor flexibilidad a baja temperatura.

Opcionalmente, los poliolios de poliéster adecuados pueden estar ligeramente ramificados, es decir, se han usado, en su producción, pequeñas cantidades de un ácido tricarboxílico o alcohol trivalente.

La cantidad de poliol de poliéter usada en la formulación de las composiciones de la invención puede variar, siendo, por ejemplo, cantidades del aproximadamente 10 % al aproximadamente 70 % en peso y, en general, en cantidades del aproximadamente 20 % al aproximadamente 60 % en peso de las composiciones totales. En el caso de los poliolios de poliéster, pueden estar presentes en cantidades del aproximadamente 0 % al aproximadamente 50 % en peso de la composición total. Se pueden usar combinaciones de cualquiera de los poliolios anteriormente mencionados para adaptar las propiedades del copolímero final. El exceso de poliol con respecto al poliisocianato se usa para garantizar que todos los grupos NCO se hacen reaccionar con el fin de permitir la reacción adicional con el isocianatosilano.

Se ha demostrado que las fuerzas de unión de las composiciones de la invención, en general, aumentan a medida que disminuye el peso molecular del poliol de poliéter usado en su formación. La Tabla I muestra ejemplos de esto, en particular, sobre sustratos de vidrio.

Poliisocianatos

Los poliisocianatos útiles en la preparación de las composiciones copoliméricas de la invención incluyen isocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen: cualquier isómero de toluenodiisocianato (TDI) bien en forma de isómeros puros o en forma de una mezcla de varios isómeros, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), naftalen-1,4-diisocianato (NDI), 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI), 2,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI), xilileno-diisocianato (XDI), 2,2-difenilpropano-4,4'-diisocianato, *p*-fenilen-diisocianato, *m*-fenilen-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, 4,4',4''-triisocianato-trifenilmetano, 1,3,5-triisocianato-benceno, 2,4,6-triisocianato-tolueno y furfuriliden-diisocianato. Los ejemplos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen 4,4'-d ciclohexilmetano-diisocianato (H₁₂MDI), 3,5,5-trimetil-3-isocianatometil-1-isocianato-ciclohexano (isoforona-diisocianato, IPDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,2-diisocianato, diisocianato de xilileno hidrogenado (H₆XDI), *m*- o *p*-tetrametilxilileno-diisocianato (*m*-TMXDI, *p*-TMXDI) y diisocianato de ácido dimérico. Los ejemplos de isocianatos alifáticos incluyen hexano-1,6-diisocianato (HDI), 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, butano-1,4-diisocianato y 1,12-dodecano-diisocianato (C₁₂DI).

En ciertas condiciones, puede ser ventajoso usar mezclas de los poliisocianatos anteriormente mencionados.

Los poliisocianatos se pueden usar en cantidades del aproximadamente 5 % al aproximadamente 40 % en peso de la composición total, y deseablemente del aproximadamente 7 % al aproximadamente 30 % en peso de la composición total.

Silanos reactivos

Los silanos reactivos curables por humedad útiles en la formación de las composiciones copoliméricas de la invención incluyen los que tienen funcionalidad alcoxi. Como se ha mencionado anteriormente, la incorporación de estos grupos reactivos, como grupos terminales y/o colgantes, proporciona la capacidad de curado por humedad en comparación con las mismas o similares combinaciones de copolímeros, pero sin estos grupos de silano reactivo, así como una resistencia de unión final comparativamente mejor como se muestra en los ejemplos incluidos en el presente documento.

Los isocianatoalquilsilanos se encuentran entre los que son útiles. Por ejemplo, el isocianatoetiltrimetoxisilano y el isocianatopropiltrimetoxisilano se encuentran entre los que son útiles. Un silano reactivo particularmente útil es el isocianatotrimetoxisilano. Los silanos reactivos se usan de manera deseable para proteger terminalmente el copolímero de acrilato-uretano. Los silanos reactivos incluyen deseablemente de uno a tres (1-3) grupos alcoxi, y se seleccionan entre alcoxi C₁₋₄, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y combinaciones de los mismos.

Los silanos reactivos se pueden incluir en las composiciones usadas para preparar los polímeros de curado por humedad de la invención en cantidades del aproximadamente 0,5 % al aproximadamente 10 % en peso, deseablemente del aproximadamente 1 % al aproximadamente 7 % en peso y más deseablemente del 2 % al aproximadamente 6 % en peso de la composición total.

Aditivos adicionales

Se pueden incorporar diversos aditivos a las composiciones de la invención incluyendo, pero sin limitación, catalizadores, estabilizadores, agentes de pegajosidad, cargas, pigmentos, plastificantes, promotores de la adhesión, retardantes de la llama, agentes conductores, modificadores de la reología, eliminadores de la humedad, antioxidantes, barreras contra la radiación UV, ceras, resinas de polímeros oligoméricos, resinas de polímeros termoplásticos, resinas curables por humedad, y combinaciones de los mismos.

Los catalizadores opcionales pueden acelerar la formación del copolímero durante su producción y/o el proceso de curado por humedad/reticulación tras la aplicación del adhesivo termofusible. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores convencionales de curado por humedad tales como, por ejemplo, compuestos de estaño divalente y tetravalente, más particularmente, los dicarboxilatos de estaño divalente, y los dicarboxilatos y dialcoxilatos de dialquilestaño. Los ejemplos de dichos catalizadores son dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), diacetato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, maleato de dibutilestaño, octoato de estaño (II), fenolato de estaño (II), o incluso los acetilacetatos de estaño divalente y tetravalente. Las aminas terciarias o amidinas muy eficaces también se pueden usar como catalizadores, opcionalmente, en combinación con los compuestos de estaño mencionados anteriormente. Las aminas adecuadas son tanto compuestos acíclicos como, en particular, compuestos cíclicos. Los ejemplos incluyen tetrametil-butano-diamina, bis-(dimetilaminoetil)-éter, 1,4-diazabicyclooctano (DABCO), 1,8-diazabicyclo-(5.4.0)-undecano, 2,2'-dimorfolinodietiléter o piperazina de dimetilo, o incluso mezclas de las aminas mencionadas anteriormente.

Los "estabilizadores" en el contexto de la presente invención incluyen estabilizadores que estabilizan la viscosidad de la composición termofusible de silano reactivo curable por humedad durante su producción, almacenamiento y aplicación. Los estabilizadores adecuados de este tipo incluyen, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico monofuncionales, isocianatos altamente reactivos monofuncionales y ácidos inorgánicos no corrosivos. Los ejemplos de dichos estabilizadores son cloruro de benzoilo, toluenosulfonilisocianato, ácido fosfórico o ácido fosforoso. Además, los estabilizadores en el contexto de la presente invención incluyen antioxidantes, estabilizadores UV o

estabilizadores de la hidrólisis. La elección de estos estabilizadores está determinada, en parte, por los componentes principales del adhesivo termofusible, así como por las condiciones de aplicación y por las cargas a las que es probable que se exponga el enlace. Cuando la composición termofusible está constituida predominantemente por unidades de poliéter, se pueden incorporar antioxidantes, opcionalmente en combinación con estabilizadores UV. Los ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen los fenoles con impedimento estérico y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos disponibles en el mercado. En los casos en los que los componentes clave del copolímero de acrilato-uretano consisten en unidades de poliéster, se usan preferentemente estabilizadores de la hidrólisis, por ejemplo, de tipo carbodiimida.

Los ejemplos de resinas de pegajosidad adecuadas incluyen ácido abiético, ésteres del ácido abiético, resinas de terpeno, resinas de terpeno/fenol o resinas de hidrocarburo. Los ejemplos de cargas incluyen silicatos, talco, carbonatos de calcio, arcillas o negro de carbón. Los potenciadores de la reología adecuados que confieren tixotropía o resistencia al combamiento son, por ejemplo, BENTONE (un aditivo reológico disponible en Rheox), sílices pirogénicas (ahumadas), derivados de urea y fibras fibriladas o de pulpa picada.

Aunque, con frecuencia, no se requieren promotores de la adhesión adicionales, a veces, se pueden mezclar promotores de la adhesión. En casos especiales, como promotores de la adhesión, se pueden añadir silanos organofuncionales como los aminosilanos, mercaptosilanos, el 3-glicidil-oxipropil-trialcoxisilano epoxifuncional, los silanos con funcionalidad isocianato, tales como isocianatoalcoxisilanos y, en particular, isocianatotrimetoxisilano, isocianatoetiltrimetoxisilano e isocianatopropiltrimetoxisilano, resinas epoxi, resinas de melamina o resinas fenólicas.

Preparación de los copolímeros

Los copolímeros de la presente invención se formaron mediante la selección de los componentes expuestos en la Tabla I y siguiendo las etapas de mezclar la resina de acrilato (Elvacite® 2978, de Lucite) con los polioles (polioles de poliéter y/o de poliéster) con calor y agitación. Se añadieron cantidades en exceso de poliol con respecto al reactante de poliisocianato para asegurar que se consumieron todos los grupos NCO y para permitir una reacción adicional con el isocianatosilano. A continuación, se deshidrató esta mezcla al vacío a 110 °C-130 °C durante aproximadamente 1 hora. Se añadieron el poliisocianato (IPDI) y el catalizador (DBTDL), y se dejó proceder la reacción hasta que la concentración de grupos isocianato libres (% de NCO) era esencialmente nula. Una vez que se determinó esto, se añadió el silano reactivo (isocianatotrimetoxisilano) para terminar el hidrógeno activo y proteger terminalmente la fracción de copolímero de acrilato-uretano así formada. La reacción se detiene cuando se obtiene el % de NCO deseado. Tras la formación del copolímero, se pueden mezclar opcionalmente uno o más silanos reactivos adicionales, que pueden ser el mismo o un silano reactivo diferente al usado para la protección terminal. En esta etapa, también se puede mezclar un catalizador, por ejemplo, DMDEE (véase la Tabla I).

Los siguientes ejemplos no limitantes son ilustrativos de la invención.

EJEMPLOS

La Tabla I muestra las Composiciones A-E de la invención con cantidades variables de diferentes polioles y poliisocianatos, y las fuerzas de unión resultantes.

También se muestran las Composiciones comparativas E, F y G. La composición comparativa F se fabrica usando esencialmente los mismos reactantes para la formación de la fracción de copolímero que en las composiciones de la invención, pero sin la inclusión de grupos silano curables por humedad. En la Composición F, el silano reactivo (isocianatotrimetoxisilano) no se incorporó al copolímero en sí, sino que se añadió como un promotor de la adhesión al copolímero ya formado. La Composición comparativa H es una composición comercial de Henkel Corporation comercializada con el nombre de marca Henkel Purmelt® R-513C. Esta composición se fabrica de acuerdo con la patente de EE.UU. n.º 6.465.104, y contiene grupos acrílicos reactivos, poliol de PPG, poliol de poliéster cristalino y MDI. La capacidad de la Composición F y G para curarse se basa en sus grupos isocianato sin reaccionar.

Todas las composiciones de la Tabla I se prepararon mezclando primero los polioles y la resina acrílica usando calor y agitación. La mezcla se deshidrató al vacío a una temperatura de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C durante aproximadamente 60 minutos. A continuación, se añadieron el poliisocianato y los catalizadores (DBTDL), y se hicieron reaccionar adicionalmente para formar la cadena principal de copolímero de acrilato-uretano. Todas las composiciones, a excepción de la Composición F y G, se hicieron reaccionar hasta que todos los grupos isocianato libres (sin reaccionar) reaccionaron por completo, es decir, la concentración de grupos isocianato libres era esencialmente nula. Para la Composición F y G, sin embargo, los grupos isocianato libres se mantuvieron con el fin de realizar el curado por humedad.

TABLA I

Composiciones (% en peso)								
Componente	A ¹²	B ¹²	C ¹²	D ¹²	E ¹³	F ¹³	G ¹³	H (Henkel Purmelt® R-513C) ¹³
PPG 1000 ¹	39,8	21,1				39,5	41,8	
PPG 2000 ²		21,1	44	22,7				
PPG 4000 ³				22,7	46,3			
Dynacoll 7360 ⁴	20	20	20	20	20	20	20	
Elvacite 2978 ⁵	25	25	25	25	25	25	25	
IPDI ⁶	10,04	7,64	5,84	4,44	4,04	12,84	13,04	
MDI ⁷								
DBTDL ⁸	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	
Silquest A-35 ⁹	2,5	2,5	2,5	2,5	2			
Silquest A-35 ¹⁰	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		
DMDEE ¹¹	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Viscosidad (mPa.s) a 121 °C (250 °F)	33.000	17.500	22.000	25.000	18.000	7.950	12.000	12.000
Fuerza de unión tras el Tr del curado por humedad	Excelente	Excelente	Buena	Regular	Mala	Buena	Mala	Mala
¹ Poliol (de poliéter) de polipropilenglicol, PM medio de 1.000. Voranol 220-110N disponible en Dow ² Poliol (de poliéter) de polipropilenglicol, PM medio de 2.000, Voranol 220-056N disponible en Dow ³ Poliol (de poliéter) de polipropilenglicol, PM medio de 4.000, Voranol 220-028N disponible en Dow ⁴ Poliol de poliéster, disponible en Evonik, un copoliéster de cristalización basado en ácido atípico y hexanodiol con un peso molecular de aproximadamente 3.500 y un p.f. de aproximadamente 55 °C. ⁵ resina acrílica, disponible en Lucite, Tg 75 °C, n.º OH 2 ⁶ isoforendifenildisocianato, disponible en Bayer ⁷ 4,4'-metilendifenildisocianato, disponible en Bayer ⁸ curado por humedad: catalizador, dilaurato de dibutilestano, disponible en Mooney Chemicals, Inc. ⁹ gamma-isocianatotrimetoxisilano: añadido como reactante para formar el copolímero, disponible en Momentive ¹⁰ gamma-isocianatotrimetoxisilano: añadido como promotor adhesivo tras la formación del copolímero, disponible en Momentive ¹¹ catalizador de 2,2-dimorfolinodietiléter, disponible en Huntsman Corp. ¹² composiciones de la invención ¹³ composiciones comparativas								

Cada una de las composiciones de la Tabla I se ensayó para determinar la fuerza de unión. Se fundió una muestra de cada composición a una temperatura de aproximadamente 250 °C, y se extruyó sobre un sustrato plano de vidrio o de metal y se extendió mediante un prensado ligero. Se almacenó el sustrato a temperatura ambiente y 40 % de humedad relativa (HR) durante al menos tres días antes del ensayo de la fuerza de unión.

La fuerza de unión se clasifica como "baja" si la parte unida se puede separar fácilmente del sustrato, "regular" si la parte unida se puede separar, pero con un poco de resistencia, "buena" si la parte unida se puede separar con un fallo de cohesión parcial, "excelente" si la parte unida solo se puede separar con un fallo de cohesión total.

Como puede verse en la tabla, las composiciones de la invención que tienen un silano curable por humedad en el copolímero y que usan polioles de peso molecular de 2.000 o inferior (A, B, C) demostraron tener fuerzas de unión de excelentes a buenas en el vidrio, en comparación con aquellas composiciones que usan polioles de peso molecular superior (D, E), que, sorprendentemente, dieron resultados de regulares a malos en el vidrio.

La Composición F muestra que cuando los grupos silano curables por humedad se añaden al copolímero ya formado, se produce una buena adhesión al vidrio. Sin embargo, cuando no hay grupos silano de curado por humedad bien en el copolímero o añadidos posteriormente tras la formación del copolímero, la composición da

malos resultados de adhesión al vidrio, a pesar del uso de un poliol de peso molecular de 2000 o inferior (PPG 1000) para fabricar el copolímero.

5 Estos resultados indican claramente que las fracciones de copolímero de acrilato que contienen la composición termofusible de silano reactivo de curado por humedad proporcionan mejores resultados de unión que esencialmente el mismo copolímero que no tiene grupos silano curables. Las composiciones de la invención también proporcionan una mejor adhesión a los sustratos de vidrio y, en particular, a sustratos que requieren la unión del vidrio y del metal, en comparación con formulaciones similares, que tienen el silano curable por humedad como aditivo en lugar de como parte del copolímero.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición termofusible funcionalizada de silano reactivo de curado por humedad formada mediante la combinación de los componentes de una composición que comprende:

- a) al menos un poliacrilato que contiene grupos de hidrógeno activo;
- b) al menos un poliol de poliéter;
- c) al menos un poliisocianato;
- d) al menos un isocianatosilano de protección terminal curable por humedad;

en la que el peso molecular medio en número del poliol de poliéter es inferior o igual a 2000.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que los grupos de hidrógeno activo de dicho poliacrilato están presentes como grupos hidroxilo que tienen un índice de hidroxilo de 0,5 a 18.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el isocianatosilano de protección terminal curable por humedad incluye grupos alcoxi.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliol de poliéter está presente en cantidades de aproximadamente el 10 % al 70 % en peso de la composición total.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliacrilato está presente en cantidades de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % en peso de la composición total.

6. La composición de la reivindicación 1, que incluye además al menos un silano curable por humedad adicional mezclado con la misma.

7. Un proceso de fabricación de la composición termofusible de silano reactivo de curado por humedad que comprende:

(i) formar un copolímero de acrilato-uretano mediante la reacción de una composición que comprende:

- a) al menos un poliacrilato que contiene grupos de hidrógeno activo;
- b) al menos un poliol de poliéter;
- c) al menos un poliisocianato en el que la proporción molar de (a+b)/c es $> 1,0$;

(ii) hacer reaccionar el producto de reacción de (i) con un isocianatosilano curable por humedad,

siendo el peso molecular medio en número del poliol de poliéter inferior o igual a 2000.

8. El proceso de la reivindicación 7, que incluye además la etapa de esperar hasta que la concentración de isocianato libre sea esencialmente nula antes de añadir el silano reactivo.

9. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además añadir al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en catalizadores de curado por humedad, promotores de la adhesión, agentes de pegajosidad, plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores, retardantes de la llama, agentes conductores, modificadores de la reología, eliminadores de la humedad, antioxidantes, barreras contra la radiación UV, ceras, resinas de polímeros oligoméricos, resinas de polímeros termoplásticos, resinas curables por humedad y combinaciones de los mismos.

10. Un artículo producido mediante un método de unión de sustratos que comprende:

- (a) aplicar una composición termofusible curable por humedad de la reivindicación 1 entre dos superficies de sustratos que se pueden acoplar;
- (b) dejar que la composición se cure.

11. El artículo de la reivindicación 10, donde el artículo comprende un panel solar.

12. Un método de formación de un recubrimiento sobre un sustrato que comprende aplicar la composición de la reivindicación 1 a un sustrato y dejar que se cure.