

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 745**

51 Int. Cl.:
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07009958 .5**
96 Fecha de presentación: **18.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1857480**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **ADHESIVO DE POLIURETANO DE DOS COMPONENTES.**

30 Prioridad:
19.05.2006 US 437926

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
Wu, Suen

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 373 745 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 de poliuretano de dos componentes

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición de adhesivo de poliuretano de dos componentes que presenta una alta velocidad de curado y un periodo de inducción antes del inicio del curado.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las composiciones de adhesivo de poliuretano de dos componentes generalmente comprenden componentes que son líquidos o pastas a temperatura ambiente antes de que se mezclen entre sí. El primer componente de la composición comprende un polioliol y otros ingredientes, tales como extensores de cadena, catalizadores, agentes de bloqueo y otros aditivos, según se desee. El segundo componente comprende isocianato monomérico, polimérico o prepolímero. Con el fin de formar una unión, los dos componentes del adhesivo se mezclan totalmente entre sí y seguidamente la composición se aplica en un sustrato. A continuación, la composición mezclada inicia el curado y desarrolla resistencia de unión mientras se transforma en una forma sólida. La reacción de curado tiene lugar entre los grupos isocianato libres y los hidrógenos activos del polioliol. En el caso de que existen grupos isocianato libres en exceso tras la reacción principal de curado, el exceso de grupos isocianato libres resulta curado por la humedad ambiental o superficial de los sustratos.

Los adhesivos de poliuretano de dos componentes ofrecen muchas ventajas respecto a las composiciones de un único componente. Una de dichas ventajas es que los adhesivos de dos componentes presentan vidas de almacenamiento extremadamente prolongadas. Además, dichos adhesivos pueden formularse con un amplio abanico de componentes diferentes. El amplio abanico de componentes proporciona a los clientes finales una gran libertad para diseñar diferentes formulaciones que satisfarán diversas necesidades de aplicación de los usuarios finales.

Durante la formulación de las composiciones adhesivas de dos partes, con frecuencia se establece un compromiso entre una tasa de curado rápido deseada y un tiempo de apertura prolongado deseado. El tiempo de apertura prolongado resulta deseable debido a que incrementa la flexibilidad del procedimiento y proporciona una buena impregnación de los sustratos que deben unirse. La adición de catalizadores generalmente incrementa la velocidad de curado aunque también reduce el tiempo de apertura. Existe una necesidad en la técnica de una composición adhesiva de dos partes que proporcione un periodo de inducción entre la mezcla de los componentes y el inicio de un curado rápido. El periodo de inducción proporcionaría un tiempo de apertura prolongado y una buena impregnación de los sustratos. El periodo de inducción también proporcionaría el máximo periodo de vida útil para el adhesivo, lo que a su vez simplificaría el diseño de los equipos de procesamiento. Tras iniciar el curado, el curado rápido proporcionaría un procedimiento de máxima rapidez para minimizar el tiempo de procesamiento.

La patente US nº 2006/069225A1 da a conocer una composición adhesiva de poliuretano reactivo que comprende un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato al que se añade un agente de bloqueo y que se mezcla con un polioliol y un catalizador organometálico. Dicha composición se hace reaccionar para formar una unión.

La patente US nº A-4.322.327 da a conocer una composición de poliuretano que contiene un prepolímero de uretano al que se añade 8-hidroxiquinolina. El prepolímero de uretano bloqueado con 8-hidroxiquinolina obtenido de esta manera se hace reaccionar con una emulsión acuosa de poli(acetato de vinilo), que puede contener grupos de alcohol vinílico.

La patente DD nº 108 103 A1 da a conocer una composición de poliuretano de dos componentes que se basa en 8-hidroxiquinolina, poliéter polioliol, aceite de ricino, un catalizador de amina terciaria, aditivos y MDI crudo.

La patente EP nº 1.408.062 A da a conocer una invención referida a una composición de poliuretano de un único componente que comprende por lo menos un prepolímero de poliuretano dotado de grupos isocianato terminales y que se prepara a partir de por lo menos un poliisocianato y por lo menos un polioliol, y por lo menos un sistema catalítico que se obtiene a partir de por lo menos un compuesto de bismuto y por lo menos un compuesto aromático nitrogenado. La invención también se refiere a la utilización de dicha composición de poliuretano como adhesivo, sellante, recubrimiento o revestimiento. Se dan a conocer además catalizadores para composiciones de poliuretano, que representan compuestos de coordinación entre bismuto y por lo menos un compuesto aromático nitrogenado.

60 DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que comprende un primer y un segundo componentes, en el que el primer componente comprende uno o más polioliol, uno o más

5 catalizadores y uno o más agentes de bloqueo, comprendiendo el catalizador o catalizadores un catalizador de estaño o de organoestaño y un catalizador amina y encontrándose presente el agente o agentes de bloqueo en proporciones de entre 0,01 y 0,5 por ciento en peso, basadas en el peso de la composición adhesiva y comprendiendo el segundo componente uno o más isocianatos. La composición proporciona un tiempo de apertura prolongado, una impregnación mejorada de los sustratos que deben unirse, una velocidad de curado elevada y un excelente rendimiento final de la unión a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Pueden añadirse según se desee ingredientes opcionales tales como rellenos, extensores de cadena y plastificadores.

10 En una realización de la invención, el catalizador es un dilaurato de dibutylestaño que opcionalmente puede combinarse con otros catalizadores, tales como aminas terciarias. El agente de bloqueo en una realización es un derivado de 8-hidroxiquinolina.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

15 La figura 1 es un gráfico del grado de curado (tal como indica el incremento del módulo de almacenamiento G') en función del tiempo. Se comparan los adhesivos de la presente invención con un adhesivo existente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

20 La presente invención se refiere a una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes tal como se describe en la reivindicación 1. El componente isocianato y el componente polioliol se utilizan generalmente en proporciones equivalentes de aproximadamente 1:1. La presente invención da a conocer que la adición de uno o más agentes de bloqueo conjuntamente con uno o más catalizadores proporciona un periodo de inducción entre el tiempo de mezcla de los componentes del adhesivo y el inicio del curado. El periodo de inducción proporciona numerosas ventajas de procesamiento y de rendimiento.

25 Los adhesivos de dos componentes contienen un componente polioliol y un componente isocianato. Con el fin de obtener una red totalmente curada, la proporción equivalente de isocianato a alcohol generalmente es de entre 0,9 y 1,25, preferentemente de entre 1 y 1,2, y más preferentemente de entre 1,05 y 1,15. Un ligero exceso de isocianato garantiza la reacción completa del polioliol. El exceso de isocianato habitualmente formará parte de la red final al reaccionar con la humedad atmosférica o con humedad del sustrato.

30 Para una mezcla efectiva y eficiente del adhesivo resulta deseable que presenten viscosidades similares y que los volúmenes de los dos componentes que deben mezclarse sean aproximadamente iguales. Debido a que las densidades de las dos partes normalmente son similares, volúmenes iguales corresponden a pesos aproximadamente iguales de las dos partes.

35 El componente polioliol de la composición adhesiva puede comprender uno o más de entre diversos polioles. Preferentemente, los polioles que deben utilizarse presentan una funcionalidad de hidroxilos de por lo menos dos y pesos moleculares comprendidos en el intervalo de entre 500 y 5.000 y entre ellos se incluyen poliéter-polioles, polioles de poliolefina, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos. Entre los polioles que pueden utilizarse se incluyen éteres de polihidroxi (éteres de polialquilenglicol sustituidos o no sustituidos o éteres de polihidroxi-polialquileno), poliésteres de polihidroxi, aductos de óxido de etileno o propileno de polioles y los ésteres monosustituidos de glicerol, polibutadiendiol, poliisobutilendiol, policarbonatos, así como mezclas de los mismos. Los "polímeros polioliol" también resultan adecuados, es decir, polioles de injerto que contienen una proporción de un monómero de vinilo, polimerizados *in situ*, tales como Niax 34-28, disponibles comercialmente de Dow Chemical Company. Entre los polioles adicionales se incluyen dioles de policaprolactona y dioles de policarbonato. El polioliol típicamente se utiliza en una cantidad de entre 25 por ciento en peso y 75 por ciento en peso de la composición adhesiva completa.

40 Entre los ejemplos de polioles de poliéter se incluyen poliéteres lineales y/o ramificados que presentan grupos hidroxilo y que no contienen sustancialmente ningún grupo funcional además de los grupos hidroxilo. Entre los ejemplos del polioliol de poliéter pueden incluirse polioles de polioxialquileno, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y similares. Además, también puede utilizarse un homopolímero y un copolímero de los polioles de polioxialquileno. Entre los copolímeros particularmente preferentes de los polioles de polioxialquileno pueden incluirse un aducto de por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanodiol-1,3-glicerina, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, trisopropanolamina, etilendiamina y etanolamina, con por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

45 Entre los ejemplos de polioles de poliéster se incluyen polioles de poliéster insaturados que presentan por lo menos un grupo etilénicamente insaturado en cada molécula y predominantemente grupos terminales hidroxilo y

preferentemente un número ácido inferior a cinco. El poliol de poliéster puede prepararse a partir de un oligómero de un compuesto ácido dicarboxílico alfa-beta-etilénicamente insaturado obtenido mediante la reacción de condensación de uno o más ácidos o anhídridos saturados dicarboxílicos o policarboxílicos con un exceso de glicoles o alcoholes polihídricos. El poliol de poliéster insaturado también puede prepararse a partir de uno o más ácidos o anhídridos insaturados dicarboxílicos o policarboxílicos con un exceso de glicoles y/o alcoholes polihídricos. Los polioles utilizados en la presente invención preferentemente presentan un número ácido inferior a cinco, y más preferentemente inferior a aproximadamente dos.

Entre los ejemplos de ácidos saturados dicarboxílicos o policarboxílicos adecuados se incluyen los ácidos isoftálico, ortoftálico, tereftálico, adípico, succínico, sebácico y mezclas de los mismos con ácido adípico. Entre los ácidos carboxílicos insaturados típicos se incluyen los ácidos maleico, fumárico, citacónico, cloromaleico, ailsuccínico, itacónico, mesacónico, los anhídridos y mezclas de los mismos, siendo la elección preferente el anhídrido maleico. Entre los ejemplos de glicoles y alcoholes polihídricos que resultan útiles en la invención se incluyen neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, polietilenglicol, glicerol, manitol, 1-propanodiol, pentaeritritol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol y mezclas de los mismos. Un poliol preferente es el poliéster obtenido haciendo reaccionar el ácido adípico con un exceso de dietilenglicol.

Se encuentran comercialmente disponibles varios polioles adecuados. Entre los ejemplos no limitativos se incluyen poliésteres tales como ARCOL PPG 2025 (Bayer), PolyG 20-56 (Arch) y Pluracol P-2010 (BASF); poliésteres tales como Dynacoll 7360 (Degussa), Fomrez 66-32 (Crompton), Rucoflex S-105-30 (Bayer) y Stepanol PD-56 (Stepan) y polibutadienos tales como PolyBD R45HTLO (Sartomer). Los polioles preferentes son el poliol de poliéster Desmophen S1011-35 y Desmophen F-207 (ambos disponibles de Bayer).

El componente isocianato de la composición adhesiva comprende uno o más de entre los diversos isocianatos poliméricos, monoméricos o prepoliméricos adecuados. Entre los diisocianatos adecuados se incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno y/o diisocianato de 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecano; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,3-diisocianato y ciclohexano-1,4-diisocianato y mezclas de estos isómeros; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; diisocianato de 2,4-hexahidrotolileno y diisocianato de 2,6-hexahidrotolileno y mezclas de estos isómeros; diisocianato de hexahidro-1,3-fenileno y/o diisocianato de hexahidro-1,4-fenileno; diisocianato de perhidro-2,4'-difenilmetano y/o diisocianato de perhidro-4,4'-difenilmetano; diisocianato de 1,3-fenileno y diisocianato de 1,4-fenileno; diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros; difenilmetano-2,4'-diisocianato y/o difenilmetano-4,4'-diisocianato; naftileno-1,5-diisocianato; diisocianato de 1,3-xilileno y diisocianato de 1,4-xilileno; 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato), 4,4'-isopropil-bis(ciclohexilisocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo e isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (IPDI); diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno; diisocianato de difenilmetano; diisocianato de hexametileno; diisocianato de dicitlohexilmetano; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno; 1-clorofenil-2,4-diisocianato; isocianato de p-(1-isocianatoetil)-fenilo; isocianato de m-(3-isocianatobutil)-fenilo e isocianato de 4-(2-isocianato-ciclohexil-metil)-fenilo, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno y mezclas de los mismos.

También resulta posible utilizar diisocianatos alifáticos o aromáticos del tipo obtenido mediante la reacción de un exceso de diisocianato con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amina y que, en la química práctica del poliuretano, se denominan "isocianatos modificados" o "prepolímeros isocianato". Un componente isocianato preferente es el prepólmero isocianato Vorite 689 derivado del aceite de ricino (disponible de Caschem Company).

El catalizador utilizado en la composición comprende por lo menos un catalizador que comprende un catalizador de estaño u organoestaño. El catalizador puede comprender entre 0,001 y 1 por ciento en peso del adhesivo y preferentemente comprende entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso del adhesivo. Los compuestos de estaño que puede comprender parte de las presentes composiciones de catalizador son catalizador convencionales para la reacción de moléculas orgánicas que contienen hidroxilos, con isocianatos para formar grupos uretano. Entre los miembros representativos de esta clase de compuestos de estaño se incluyen las sales estanosas de ácidos carboxílicos, los ácidos organoestanoicos, tales como los ácidos butilestanoico, organotioestanoico, óxidos de diorganoestaño tales como óxido de dibutilestaño, sulfuros de diorganoestaño, haluros de monoorganoestaño o de diorganoestaño, tales como dicloruro de dimetilestaño, carboxilatos de monoorganoestaño y de diorganoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, adiptado de dibutilestaño y maleato de dibutilestaño, mercáptidos de monoorganoestaño y de diorganoestaño, tales como bis(laurilmercáptido) de dibutilestaño, derivados de monoorganoestaño y de diorganoestaño de ésteres de ácido mercaptoacarboxílico y ésteres de mercaptoalcanol, tales como dibutilestaño-S,S'-bis(mercaptoacetato de isoctilo) y dibutilestaño-S,S'-bis(etilestearato de mercaptoetilo), óxidos de diorganoestaño, tales como óxido de dibutilestaño y derivados monoorganoestaño y diorganoestaño de beta-dicetonas, tales como bis-acetilacetato de dibutilestaño. El catalizador preferente es el dilaurato de dibutilestaño.

Entre los catalizadores adicionales que pueden utilizarse se incluyen catalizadores organometálicos, entre otros.

Entre algunos ejemplos de catalizadores organometálicos adecuados se incluyen compuestos organometálicos de plomo, hierro, bismuto, mercurio, circonio, titanio, cinc, cobalto y similares. La utilización de un catalizador de acción retardada tal como pentanodiona de hierro o un carboxilato de bismuto, tal como se describe en la patente US nº 4.611.044 también resulta posible.

La composición también puede contener un catalizador de amina terciaria. El propósito del catalizador de amina terciaria es activar el grupo isocianato para la sustitución nucleofílica con el fin de estimular la reacción con agua, generando dióxido de carbono y reaccionando con el compuesto polihidroxilo dando lugar a la formación de uretano. Entre los ejemplos de catalizadores de amina terciaria se incluyen N,N-dimetilaminoetanol, tris(dimetilaminopropil)amina, N,N-dimetilciclohexilamina, bis-(2-metilaminoetil) éter, N,N-dimetilbencilamina, diaminobiciclooctano, trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetil-amino-etilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietil-bencilamina, pentametildietiltriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-beta-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol y mezclas de los mismos. También resultan útiles las aminas terciarias disponibles comercialmente, tales como Niox A-1, disponible de WITCO; Thancat DD, disponible de Huntsman, y similares. También pueden utilizarse como catalizadores bases de Mannich conocidas por ser obtenidas a partir de aminas secundarias, tales como dimetilamina y aldehídos, preferentemente formaldehído, o cetonas tales como acetona, metiletil-cetona o ciclohexanona, y fenoles tales como fenolnonilfenol o bisfenol y silaaminas que presentan enlaces de carbono-silicio tal como se describe en, por ejemplo, la patente alemana nº 1.229.290 y en la patente US nº 3.620.984. Entre los ejemplos se incluyen 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilamino-etiltetrametil-disiloxano. También pueden utilizarse catalizadores de acción retardada, tales como NIAX A-300, NIAX A-400, NIAX-107, DABCO 8154, DABCO DC-1 y DABCO DC-2. El catalizador de amina terciaria preferente es el 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, disponible como DBACO 33-LV de Air Products Company (trietilendiamina al 33% en dipropilenglicol).

Se utiliza uno o más agentes de bloqueo para proporcionar un periodo de inducción entre la mezcla de las dos partes de la composición adhesiva y el inicio del curado. El agente de bloqueo presenta la estructura en la que A, B, C, D, E y F pueden ser un grupo químico o una combinación de grupos químicos, incluyendo, aunque sin limitación, hidrógeno, alquilo o halógeno.

Entre los agentes de bloqueo que presentan dicha estructura se incluyen 8-hidroxiquinolina (en la que A a F son todos hidrógeno) y los derivados de la misma. La adición de los agentes de bloqueo proporciona un periodo de inducción que provoca una reducción de la velocidad de curado inmediatamente después de la mezcla de los componentes del adhesivo. La reducción de la velocidad de curado resulta en resistencias iniciales al cizallamiento por tracción y módulos de almacenamiento más bajos inmediatamente después de la mezcla que los presentes en composiciones que no contienen un agente de bloqueo. Tras el periodo de inducción, el adhesivo se cura rápidamente, de manera que la resistencia al cizallamiento por tracción y el módulo de almacenamiento son similares a los producidos por adhesivos que no contienen el agente de bloqueo. El agente de bloqueo se encuentra comprendido en una proporción de entre 0,01 y 0,5 por ciento en peso de la composición.

Opcionalmente pueden añadirse extensores de cadena a la composición adhesiva de dos partes de la presente invención. Entre ellos se incluyen los dioles y polioles de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, óxido de polietileno terminado en hidroxilo (polietilenglicol), glicerina y mezclas de los mismos. Un extensor de cadena preferente que resulta útil en la presente invención es el etilenglicol. Entre otros extensores de cadena comunes que pueden utilizarse en la invención se incluyen diaminas y poliaminas que, al mezclarse con el componente poliol y hacerse reaccionar con el componente isocianato, no se separan en una fase respecto de las composiciones. Son ejemplos de dichos compuestos de amina, etilendiamina, polioxipropilendiamina, 1,2-diaminociclohexano y 1,4-diaminociclohexano en trans, cis o mezcla de los mismos, dimetildiaminodiecilohexilmetano y 1,2-propanodiamina. Entre todavía otros extensores de cadena que pueden utilizarse en la invención se incluyen alcoholes aminados o polioles de bajo peso molecular. Son ejemplos monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y tetra(2-hidroxi)propil)etilendiamina, disponible como Quadrol polyol (BASF Corporation).

Dichos extensores de cadena proporcionan varios beneficios a las composiciones de la invención, entre ellos la reacción con el isocianato para mejorar la flexibilidad, la resistencia al impacto y la velocidad de reacción. Los extensores de cadena comprenden entre 0 y 20 por ciento en peso de la composición, y preferentemente entre 3 y 15 por ciento en peso de la composición.

Opcionalmente, pueden añadirse a la composición adhesiva de dos partes de la invención rellenos, fibras, plastificadores, pigmentos, colorantes, retardantes de llama, adyuvantes de procesamiento tales como agentes tixotrópicos y lubricantes internos, la totalidad de los cuales son perfectamente conocidos por el experto en la materia. Pueden añadirse diversos rellenos o fibras orgánicos o inorgánicos para reducir la exoterma de la reacción de los dos componentes, para proporcionar refuerzo físico y/o para reducir su coste. Entre los rellenos se incluyen

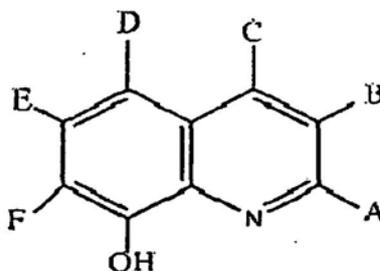
materiales tales como talco, carbonato cálcico, perlas de sílice, sulfato cálcico, trihidrato de aluminio, polifosfato amónico, etc., siendo preferentes en la invención el carbonato cálcico y el trihidrato de aluminio y las mezclas de los mismos. Las cantidades de relleno o de otros aditivos variarán dependiendo de la aplicación deseada.

5 La invención puede describirse adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos siguientes.

Ejemplos

10 Se prepararon diversas formulaciones de adhesivos de poliuretano de dos componentes según el método siguiente. Para preparar el primer componente (parte A), se cargó la cantidad deseada de polioliol o polioliolos en un reactor limpio y se mezcló bien la composición. Se aplicaron vacío y calor al reactor, manteniendo el vacío durante 1 hora después de alcanzar el contenido del reactor una temperatura de 109°C (225°F). A continuación, se rompió el vacío y se cargaron en el reactor el extensor de cadena, los catalizadores y la 8-hidroxiquinolina, en las cantidades deseadas bajo agitación. Se continuó con la agitación durante 20 minutos adicionales tras la adición de todos los ingredientes, después de los cual se descargó el contenido del reactor en otro recipiente limpio y se enfrió hasta la temperatura ambiente. En este punto, la parte A se encontraba lista para la utilización en el adhesivo de dos partes. Con fines de almacenamiento, el recipiente debe purgarse con nitrógeno seco antes de sellarse. El segundo componente (parte B) era prepolímero de uretano. Para el propósito de los presentes ejemplos, se utilizó el isocianato Vorite 689 (disponible comercialmente de Caschem) con un contenido de isocianato de 17%.

20 Las composiciones de la parte A de las tres formulaciones se muestran en la Tabla 1. Tal como se muestra en la Tabla 1, la formulación comparativa 1 y las formulaciones 2 y 3 son composiciones similares, excepto por la cantidad de agente de bloqueo 8-hidroxiquinolina.



25 Tabla 1. Composición de la parte A de la formulación de poliuretano de dos componentes

Ingrediente (todos en % en peso)	1	2	3
Dilaurato de dibutilestano	0,05	0,05	0,05
DABCO 33-LV	0,4	0,4	0,4
8-hidroxiquinolina	0	0,05	0,15
etilenglicol	9,5	9,5	9,5
Desmophen S1011-35	44,25	44,25	44,25
Desmophen F-207	44,25	44,25	44,25

30 Nota: DABCO 33-LV se encuentra comercialmente disponible de Air Products Company; Desmophen S1011-35 se encuentra comercialmente disponible de Bayer Material Sciences; Desmophen F-207 se encuentra comercialmente disponible de Bayer Material Science.

35 Se sometieron a ensayo las formulaciones 1 a 3 para sus propiedades físicas y de rendimiento. Entre las propiedades claves del rendimiento para los adhesivos de poliuretano líquido de dos componentes se incluyen la viscosidad, la velocidad de la reacción de curado, que se relaciona con el tiempo de apertura, y las propiedades de resistencia bajo condiciones ambientales y a temperatura elevada (resistencia al calor). Se midió la velocidad de la reacción de curado mediante un ensayo de cizallamiento por tracción de junta solapada en función del tiempo inmediatamente posterior a la formación de la unión. Las propiedades de resistencia se midieron en ensayos de cizallamiento por tracción y de separación-pelado de junta solapada bajo condiciones ambientales en muestras que habían sido curadas y acondicionadas durante 5 días. La resistencia al calor se midió mediante acondicionamiento a 80°C durante media hora de la muestra curada durante 5 días, realizando inmediatamente el ensayo de resistencia

40

ES 2 373 745 T3

al cizallamiento por tracción de la junta solapada.

5 Antes de llevar a cabo ningún ensayo de rendimiento, se cargó cada uno de los dos componentes del adhesivo en una cantidad igual en compartimientos separados en el mismo cartucho y sellados en ambos extremos. A continuación, se cargó el cartucho en una pistola de cartuchos y se instaló una punta de mezcla en el extremo frontal. Mediante la aplicación de presión constante en el gatillo, se empujaron los dos componentes hacia el interior de la punta de mezcla para garantizar una mezcla suficiente antes de la aplicación en el sustrato.

10 Se sometió a ensayo la viscosidad en un viscosímetro Brookfield DV-1+ utilizando un husillo nº 27 a temperatura ambiente.

15 Se prepararon dos tipos de muestra para el ensayo de cizallamiento por tracción de un solapado y para el ensayo de separación-pelado. Los sustratos eran plásticos rígidos de ABS y acrílico con un grosor de 0,25 cm (0,1 pulgadas). Los sustratos se cortaron en trozos de 2,54 cm x 10,16 cm (1" x 4") para el ensayo de tracción, y de 2,54 cm x 15,24 cm (1" x 6") para el ensayo de separación-pelado.

20 El ensayo de cizallamiento por tracción de un solapado se basa en el método de ensayo estándar según la norma ASTM nº D3163-01 para determinar la resistencia de juntas solapadas de plástico rígido unidas adhesivamente al cizallamiento por carga de tracción. El área de solapamiento de la unión era de 2,54 cm x 2,54 cm (1" x 1"), con un grosor de la unión de 1.016 µm (40 mils).

25 El ensayo de separación-pelado se basó en el método de ensayo estándar de propiedades de resistencia de los adhesivos en la separación-pelado por carga de tracción según la norma ASTM nº D38-7-98. El área de solapamiento de la unión era de 2,54 cm x 7,62 cm (1" x 3"), con un grosor de la unión de (24 mils).

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas y de rendimiento de las formulaciones indicadas en la Tabla 1. En comparación con la formulación comparativa 1, tanto la formulación 2 como la 3 presentaban un color verde pálido debido a la adición de una pequeña cantidad de 8-hidroxiquinolina.

30 Tabla 2. Efecto de la 8-hidroxiquinolina sobre la velocidad de curado y rendimiento final de la unión (continuación)

Formulación	1	2	3
aparición	Turbia, lechosa	Turbia, verde pálido	Turbia, verde pálido
Viscosidad mPas ((cps))	6.313	6.350	6.188
Transparencia del adhesivo curado	Muy ligeramente turbia	Transparente, incolora	Transparente, incolora
Resistencia al cizallamiento por tracción del solapado a los:			
10 min	343 (49,7)	49 (7,1)	0 (0)
15 min	869 (126)	387 (56,1)	182 (26,4)
20 min	1.125 (163)	1.032 (149,6)	594 (86,1)
25 min	1.435 (208*)	1.271 (184,2*)	1.080 (156,5)
Tras el curado durante 5 días			
Resistencia al cizallamiento del solapado (temp. ambiente)	3.733 (541)	3.029 (439)	3.229 (468)
Resistencia al cizallamiento del solapado (temp. ambiente)	987 (143)	1.421 (206)	973 (141)
Separación-pelado (temp. ambiente)	124 (17,9)	140 (20,6)	143 (20,7)

Los sustratos eran paneles de ABS y acrílico. Todos los resultados de los ensayos de uniones se expresan en kPa (PSI (libras por pulgada cuadrada)).

5 Todos los modos de fallo en el ensayo de velocidad de curado eran de fallo cohesivo, excepto los marcados con un
 10 asterisco, que indican el fallo adhesivo en el sustrato acrílico. Los modos de fallo en todos los resultados tras 5 días
 15 eran fallo adhesivo en el sustrato acrílico. La velocidad de la reacción de curado en la formulación 1 era
 20 excesivamente rápida para muchas aplicaciones de procesamiento. Tras 10 minutos de la mezcla y aplicación para
 25 formar la unión, el adhesivo pasó de un estado líquido a un estado sólido y desarrolló una resistencia al
 30 cizallamiento del solapado de 343 kPa (49,7 psi). La resistencia al cizallamiento del solapado de la formulación 1 se
 35 incrementó rápidamente durante los siguientes 15 minutos. El fraguado muy rápido de la formulación comparativa 1
 40 sólo permitiría un tiempo de apertura corto para la formación del adhesivo. En comparación, la formulación 2
 45 presentaba un desarrollo más lento de la resistencia. Los ensayos de resistencia al cizallamiento del solapado de las
 50 formulaciones 2 y 3 indican claramente el periodo de inducción entre la aplicación y el curado. La resistencia al
 cizallamiento del solapado de la formulación 2 era de sólo 49 kPa (7,1 psi) tras 10 minutos de curado, lo que es
 significativamente inferior a la resistencia de la formulación 1 tras el mismo periodo de tiempo. A los 15 minutos, la
 resistencia al cizallamiento del solapado de formulación 2 se incrementó a 387 kPa (56,1 psi), que todavía es
 significativamente inferior a la resistencia de la formulación 1 tras el mismo tiempo. Sin embargo, la resistencia de la
 unión de la formulación 2 se incrementó rápidamente durante los siguientes 5 minutos. La resistencia al
 cizallamiento del solapado era de 1.032 kPa (149,6 psi) a los 20 minutos y de 1.270 kPa (184,2 psi) a los 25 minutos
 de curado, lo que es comparable a las resistencias al cizallamiento del solapado de la formulación 1 tras los mismos
 intervalos de tiempo. El perfil de curado retardado que presenta una inducción resulta preferente para muchas
 aplicaciones que requieren que el adhesivo presente el máximo tiempo de apertura y de vida útil. En la formulación
 3, la reacción de curado se retrasó adicionalmente debido a la adición de más agente de bloqueo. En consecuencia,
 mediante la adición de una pequeña cantidad de 8-hidroxiquinolina como agente de bloqueo, se retrasan
 efectivamente la velocidad de curado del adhesivo y el desarrollo de la resistencia de la unión en la etapa inicial tras
 la mezcla, y después se incrementan rápidamente hasta un nivel comparable a la formulación sin agente de
 bloqueo.

30 Las propiedades de rendimiento final de los adhesivos que contenían un agente de bloqueo se obtuvieron en
 35 ensayos de resistencia al calor y de separación-pelado. Tal como se ilustra en la Tabla 2, las formulaciones 2 y 3
 proporcionaron buenas propiedades de rendimiento final en los ensayos de resistencia al cizallamiento, de
 separación-pelado y de resistencia al cizallamiento por tracción del solapado. Las dos formulaciones que contenían
 un agente de bloqueo excedieron la resistencia generalmente deseada de resistencia al cizallamiento del solapado,
 de 1.380 kPa (200 psi) tras cinco días de curado.

40 La velocidad de la reacción de curado del adhesivo también puede medirse mediante medición reológica del módulo
 de almacenamiento (G') en función del tiempo tras la mezcla de las 2 partes. El ensayo incorpora un ensayo del
 periodo de barrido dinámico en un reómetro ARES-M. Se extruye el adhesivo líquido sobre placas paralelas de 25
 mm de diámetro manteniendo un hueco de 1 mm entre las placas y la temperatura a 25°C durante todo el ensayo.
 Se realizó una medición cada 10 segundos, aplicando un cizallamiento oscilatorio con un esfuerzo de 1% a una
 frecuencia de 10,0 rads/segundo. El tiempo total fue de 1.200 segundos (20 minutos) de cada análisis.

45 Un ejemplo de módulo de almacenamiento (G') como función del tiempo de curado se muestra en la figura 1. El G'
 de la formulación 1 se incrementa rápidamente desde la aparición inicial de la reacción de curado, y llega a una
 meseta tras 15 minutos. Sin embargo, para las formulaciones 2 y 3 con hidroxiquinolina como agente de bloqueo, el
 G' se incrementa a una velocidad mucho menor en la etapa inicial, y posteriormente se incrementa mucho más
 rápidamente. Veinte minutos después del curado, el G' se había incrementado hasta un nivel comparable al de la
 formulación 1. De esta manera, el efecto global de la adición de agentes de bloqueo tales como los derivados de la
 8-hidroxiquinolina es que se produce un periodo de inducción en la etapa inicial pero la velocidad de curado se
 incrementa rápidamente después del mismo. **Ejemplos comparativos.** Las formulaciones 4, 5 y 6 se formularon
 siguiendo el mismo procedimiento que para las formulaciones 1, 2 y 3. Las composiciones de la parte A de las
 formulaciones 4, 5 y 6 se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de la parte A para las formulaciones 4, 5 y 6 (continuación)

Ingrediente (todos en % en peso)	4	5	6
DBTDL	0,08	0	0
DABCO 33-LV	0	0,12	0,5
Coscat 83	0	0	0,08
8-hidroxiquinolina	0	0	0
etilenglicol	9	10	8
Desmophen S1011-35	87	90	45
Desmophen F-207	0	0	43
Atlas G-1672	4	0	4

5 Atlas G-1672 es polioxipropileno-bisfenol A, comercialmente disponible de Uniquema; Coscat 83 es un catalizador de bismuto disponible comercialmente de Caschem Inc.

Las propiedades físicas y de rendimiento de las formulaciones comparativas 4, 5 y 6 se sometieron a ensayo de la misma manera que las formulaciones 1, 2 y 3, y se muestran los resultados en la Tabla 4.

10

Tabla 4. Resultados de ensayo comparativos

Formulación	4	5	6
apariencia	turbia	turbia	transparente
Viscosidad, mPas (cps)	7900	7875	6500
Transparencia del adhesivo curado	ligeramente nebulosa	turbia	transparente
Resistencia al cizallamiento por tracción del solapado a los:			
10 min	25 (3,6)	21 (3)	552 (80)
15 min	35 (5,1)	55 (8)	840 (128)
20 min	55 (8)	97 (14)	1.076 (156)
30 min	88 (12,8)	338 (49)	4.566 (227)
40 min	173 (25,1)	835 (121)	N/A
60 min	414 (60)	1.201 (174)	N/A
Tras el curado durante 5 días			
Resistencia al cizallamiento del solapado (temp. ambiente)	3.788 (549)	3.360 (487)	4.181 (616)
Resistencia al cizallamiento del solapado (temp. ambiente)	883 (128)	1.035 (150)	904 (131)
Separación-pelado (temp. ambiente)	48 (6,9)	90 (13)	138 (20)

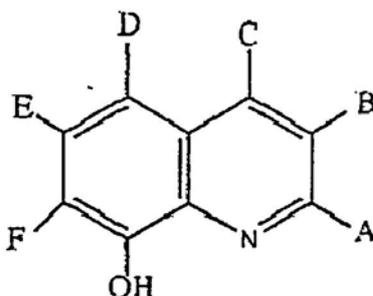
15

La velocidad de la reacción de curado de la formulación comparativa 4 era muy lenta durante todo el ensayo, especialmente en comparación con la formulación 2, y en el ensayo de resistencia del solapado de la misma a los 60 minutos sólo alcanzó 414 kPa (60 psi). La velocidad de la reacción de curado de la formulación 5 fue ligeramente más alta, pero todavía insuficiente para un proceso de formación rápida de unión. Aunque la formulación 6 mostró una velocidad de curado muy alta, su resistencia al cizallamiento del solapado alcanzó 552 kPa (80 psi) pasados

únicamente 10 minutos de unión. El resultado sería un tiempo de apertura muy corto para la formación de la unión. Por lo tanto, ninguna de las formulaciones comparativas puede proporcionar una velocidad de curado deseable, como en las formulaciones 2 y 3.

REIVINDICACIONES

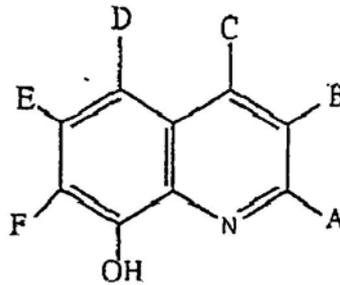
1. Composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que comprende un primer y un segundo componentes, en el que el primer componente comprende uno o más polioles, uno o más catalizadores y uno o más agentes de bloqueo, comprendiendo el catalizador o catalizadores un catalizador de estaño o de organoestaño y un catalizador amina y encontrándose presente el agente o agentes de bloqueo en proporciones de entre 0,01 y 0,5 por ciento en peso, basadas en el peso de la composición adhesiva y comprendiendo el segundo componente uno o más isocianatos, en la que dicho primer componente contiene un agente de bloqueo que presenta la estructura siguiente:



- 10 en la que A, B, C, D, E y F se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de hidrógeno, alquilo y halógeno.
2. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el agente de bloqueo es la 8-hidroxiquinolina.
3. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el catalizador amina es un catalizador de amina terciaria.
- 15 4. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el catalizador de estaño o de organoestaño es el dilaurato de dibutilestaño.
5. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el catalizador se encuentra presente en proporciones de entre 0,001 y 1 por ciento en peso del adhesivo.
6. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el catalizador se encuentra presente en proporciones de entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso del adhesivo.
- 20 7. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que uno o más polioles presenta una funcionalidad hidroxilo de por lo menos dos y pesos moleculares comprendidos en el intervalo de entre 500 y 5.000.
8. Adhesivo según la reivindicación 7, en el que el polioliol o polioles se seleccionan de entre el grupo que consiste de polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de poliolefinas y mezclas de los mismos.
- 25 9. Adhesivo según la reivindicación 7, en el que uno o más polioles comprenden entre 25 por ciento en peso y 75 por ciento en peso del adhesivo.
10. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el isocianato o isocianatos se seleccionan de entre el grupo de isocianato prepolimérico, isocianato polimérico, isocianato monomérico y mezclas de los mismos.
- 30 11. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que dicho primer componente comprende además uno o más extensores de cadena.
12. Adhesivo según la reivindicación 11, en el que uno o más extensores de cadena se seleccionan de entre el grupo que consiste de dioles de bajo peso molecular, diaminas y alcoholes aminadas, polioles de bajo peso molecular, poliaminas y polioles aminadas, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, óxido de polietileno terminado en hidroxilo (polietilenglicol), etilendiamina, polioxipropilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, tetra(2-hidroxipropil)etilendiamina y mezclas de los mismos.
- 35 13. Adhesivo según la reivindicación 12, en el que uno o más extensores de cadena se encuentran comprendidos en el intervalo de entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20 por ciento en peso del adhesivo.
14. Adhesivo según la reivindicación 1, en el que el adhesivo comprende además uno o más componentes

seleccionados de entre el grupo que consiste de rellenos, fibras, plastificadores, pigmentos, colorantes, retardantes de llama, adyuvantes de procesamiento, agentes tixotrópicos, lubricantes internos, rellenos orgánicos o inorgánicos, fibras orgánicas o inorgánicas, talco, carbonato cálcico, perlas de sílice, sulfato cálcico, trihidrato de aluminio, polifosfato amónico, carbonato cálcico, trihidrato de aluminio y mezclas de los mismos.

- 5 **15.** Adhesivo preparado a partir de una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes mediante la mezcla de un primer componente que comprende por lo menos un poliol, por lo menos un catalizador y por lo menos un agente de bloqueo, comprendiendo el catalizador o catalizadores un catalizador de estaño o de organoestaño y un catalizador amina y en la que se encuentra presente por lo menos un agente de bloqueo en proporciones de entre 0,01 y 0,5 por ciento en peso, basadas en el peso de la composición adhesiva, y un segundo componente que
- 10 comprende por lo menos un isocianato, en el que dicho primer componente contiene un agente de bloqueo que presenta la estructura en la que A, B, C, D, E y F se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste de hidrógeno, alquilo y halógeno.



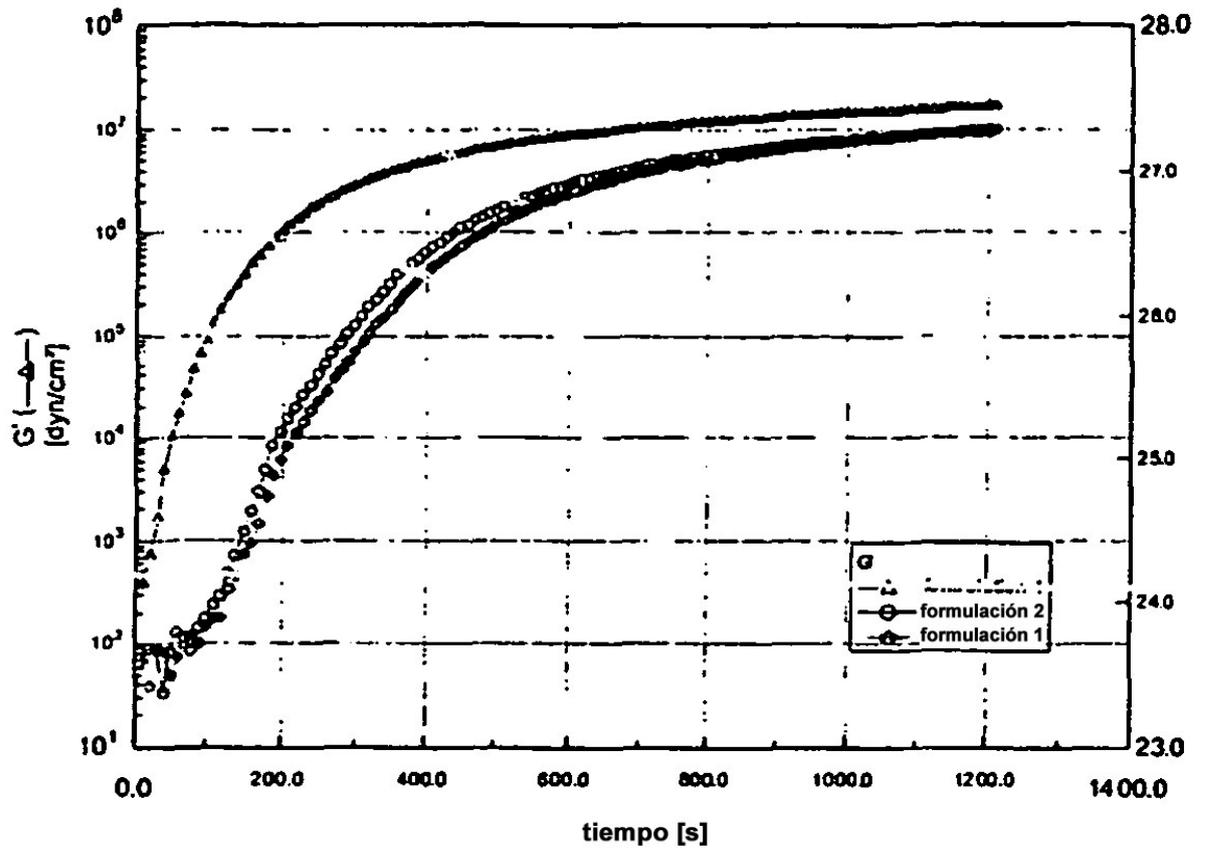


Figura 1