

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 551**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2003 PCT/EP2003/010931**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2004 WO04033519**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2003 E 03778270 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 1551895**

54 Título: **Composición de poliuretano catalizada con bismuto**

30 Prioridad:

08.10.2002 EP 02022561

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

04.07.2017

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
ZUGERSTRASSE 50
6340 BAAR, CH**

72 Inventor/es:

**BURCKHARDT, URS y
DIENER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 551 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

Composición de poliuretano catalizada con bismuto

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de poliuretano, así como a catalizadores para composiciones de poliuretano.

Estado de la técnica

10 Las composiciones de poliuretano se emplean desde hace tiempo en muchos campos. Por una parte son conocidas composiciones de poliuretano de dos componentes, que contienen isocianatos en uno de los componentes, y un compuesto reactivo con grupos isocianato, como por ejemplo una amina, en el segundo componente. Tales sistemas se distinguen por un endurecimiento extremadamente rápido tras el mezclado de los componentes. Por otra parte, también son conocidas composiciones de poliuretano de un componente. Estas composiciones de poliuretano contienen isocianatos reactivos y se endurecen bajo la influencia de agua. El agua a tal efecto procede normalmente del aire (humedad ambiental). Debido a la difusión del agua, el endurecimiento de estas composiciones tras su aplicación se efectúa de modo significativamente más lento que en el caso de sistemas de dos componentes. Esto es muy marcado especialmente en condiciones de aplicación desfavorables, como por ejemplo baja temperatura o baja humedad ambiental, y frecuentemente conduce entonces a endurecimiento incompleto, y con éste a una baja resistencia mecánica final de la composición. Debido a la reacción de endurecimiento lenta, una composición de un componente dispone además de una baja resistencia temprana (la resistencia tras un cierto tiempo, antes del endurecimiento completo de la composición), que excluye una carga de material prematura, como se desea por parte del usuario en muchos casos. Para combatir el problema de baja velocidad de endurecimiento, baja resistencia temprana y endurecimiento incompleto, habitualmente se emplean catalizadores. Los catalizadores apropiados para composiciones de poliuretano de un componente reactivas con humedad contienen frecuentemente compuestos de estaño, combinados frecuentemente con aminas terciarias. No obstante, recientemente tales catalizadores de estaño están cada vez más bajo presión por parte del usuario debido a pensamientos toxicológicos. Por lo tanto, existe una demanda creciente de alternativas a los catalizadores de estaño más convenientes desde el punto de vista toxicológico.

30 Los catalizadores de bismuto tienen una toxicidad aguda bastante menor que los catalizadores de estaño mencionados, y por lo tanto son claramente preferentes frente a éstos desde el punto de vista del usuario. Como catalizadores de bismuto para composiciones de poliuretano son conocidos, a modo de ejemplo, carboxilatos de bismuto, por ejemplo octoato de bismuto, como se menciona en el documento WO 98/36007. Sin embargo, la actividad catalítica de compuestos de bismuto en relación con la reacción de isocianato-agua es claramente menor que la de catalizadores de estaño. No obstante, la dosis de catalizador elevada, necesaria para una velocidad de endurecimiento suficiente, conduce a que la composiciones de poliuretano que contienen tales carboxilatos de bismuto no sigan siendo aplicables durante todo el tiempo de durabilidad requerido por el usuario, en la mayor parte de los casos varios meses a uno o dos años, ya que los grupos isocianato de la composición reaccionan bajo la acción del catalizador de bismuto, también en ausencia de agua. La estabilidad al almacenaje insuficiente de tal composición se muestra en la práctica en el ascenso constantemente progresivo de la viscosidad durante el tiempo de almacenaje, lo que va acompañado de la creciente merma de sus propiedades de aplicación hasta la pérdida de la aplicabilidad.

45 Además, las composiciones de poliuretano de un componente conocidas hasta la fecha, que tanto son estables al almacenaje, asimismo se endurecen rápidamente con agua, o bien humedad ambiental, tienen frecuentemente debilidades en relación con sus propiedades de adherencia sobre esmaltes, como se emplean en construcción de automóviles, y por lo tanto son conocidas como "esmaltes para automóviles" por el especialista. En especial la más reciente generación de esmaltes para automóviles se puede pegar con frecuencia solo de manera insuficiente con pegamentos de poliuretano que endurecen con humedad de un componente. En los casos donde tales esmaltes se cochuran varias veces, es especialmente difícil obtener una buena adherencia del pegamento sobre el sustrato, y conservar la misma también a largo plazo.

Descripción de la invención

50 Era tarea de esta invención poner a disposición una composición de poliuretano que endureciera por humedad, de un componente, que fuera por una parte suficientemente estable al almacenaje en ausencia de agua, y que se endureciera por otra parte rápida y completamente tras su aplicación, bajo garantía de un tiempo de bote abierto, y presentara asimismo una alta resistencia temprana. La composición debía disponer adicionalmente de buenas propiedades de adherencia sobre esmaltes para automóviles, en especial esmaltes para automóviles cochurados varias veces.

Sorprendentemente, ahora se encontró una composición de poliuretano que endurece con humedad, de un componente, con las propiedades deseadas. La composición descrita contiene un sistema catalizador que está constituido por un compuesto de bismuto y al menos un compuesto de nitrógeno aromático, que contiene al menos un átomo de nitrógeno, que es parte del sistema aromático. La composición descrita es por una parte extremadamente estable al almacenaje en ausencia de agua, y dispone por otra parte de altas resistencias tempranas tras su aplicación, y se endurece rápida y completamente. Ésta es convenientemente elaborable, y presenta además muy buenas propiedades de adherencia sobre esmaltes para automóviles, en especial también sobre aquellos esmaltes para automóviles que se cochuraron varias veces. La composición descrita es apropiada para el empleo como pegamento, masa de sellado, revestimiento o capa.

10 Vía para la realización de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano de un componente, que comprenden al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, que se obtiene a partir de al menos un poliisocianato y al menos un polioliol, así como al menos un sistema catalizador, que es obtenible a partir de al menos un compuesto de bismuto y al menos un compuesto de nitrógeno aromático, que contiene al menos un átomo de nitrógeno, que es parte del sistema aromático.

En el ámbito de las siguientes explicaciones, la indicación "compuesto de nitrógeno aromático" designa un compuesto nitrogenado aromático, que contiene al menos un átomo de nitrógeno, que es parte del sistema aromático.

El prefijo "poli" en "polioliol" y "poliisocianato" describe en este caso y en lo que sigue que el número de grupos funcionales respectivos por molécula sea 2 o mayor.

En el presente documento total se entiende por un "compuesto nitrogenado aromático" un compuesto aromático que contiene al menos un átomo de nitrógeno, que es parte del sistema aromático, y es conocido por el especialista también como compuesto heteroaromático nitrogenado.

El prepolímero de poliuretano se obtiene a partir de al menos un polioliol y al menos un poliisocianato. La reacción del polioliol con un poliisocianato se puede efectuar de modo que el polioliol y el poliisocianato se hagan reaccionar con procedimientos habituales, a modo de ejemplo a temperaturas de 50 a 100°C, en caso dado bajo empleo concomitante de catalizadores apropiados, y/o disolventes y/o plastificantes no reactivos con isocianatos en las condiciones de reacción seleccionadas, empleándose el poliisocianato en exceso estequiométrico. Como producto de reacción se forma el prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales. El exceso de poliisocianato se selecciona de modo que en el prepolímero de poliuretano, tras la reacción de todos los grupos hidroxilo del polioliol, permanece un contenido en grupos isocianato libres de un 0,1 a un 15 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 5 % en peso, referido al prepolímero de poliuretano total.

Los polioles empleados para la obtención de prepolímero son aquellos que se emplean habitualmente en la química de poliuretanos. Además de poliácridatos que contienen grupos hidroxilo, poliésteres, policarbonatos y polibutadienos, son de especial interés los polioxialquilenpolioles, en especial polioxietileno-polioles, polioxipropileno-polioles y polioxibutileno-polioles, preferentemente polioxialquilen-dioles o -trioles. El peso molecular de los polioles se sitúa típicamente en el intervalo de 250 – 30 000 g/mol, en especial 500 – 15 000 g/mol. Preferentemente se emplean polioles con un peso molecular de 800 – 6 000 g/mol. En este caso y en lo que sigue, se entiende por "peso molecular" o "peso molar" la media de peso molecular M_w .

Como polioles son preferentes polioxipropileno-polioles puros, así como los denominados polioxipropileno-polioles "terminados con EO" (terminados con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropileno-polioxietileno-polioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropileno-polioles puros una vez concluida la polipropoxilación con óxido de etileno, y presentándose de este modo grupos hidroxilo primarios.

Además son preferentes como polioles polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación total de <0,04 mEq/g, preferentemente <0,02 mEq/g, y de modo especialmente preferente <0,017 mEq/g. En una forma de realización preferente, tales polioxialquilenpolioles presenta un peso molecular de 2 000 a 30 000 g/mol.

En el caso de estos polioxialquilenpolioles especiales se trata de productos de reacción de una molécula iniciadora con óxidos de alquileno, como óxido de 1,2-propileno u óxido de etileno, pudiéndose emplear los óxidos de alquileno por separado, de manera alternante sucesivamente, o como mezclas. Como catalizador de polimerización sirve habitualmente un denominado complejo de cianuro metálico doble, llamado catalizador DMC de manera abreviada. Tales polioles se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres Acclaim[®] y Arcol[®] de la firma Bayer, Preminol[®] de la firma Asahi Glass, Alcupol[®] de la firma Repsol, así como Poly-L[®] de la firma Arch Chemicals. Mediante el empleo de un catalizador DMC en su obtención, éstos presentan un grado de insaturación muy reducido. Esto significa que el contenido de estos polioles en

polioxipropilenos, que portan en un extremo de cadena un doble enlace y en el otro extremo de cadena un grupo OH como grupo terminal (los denominados "monoles"), es muy reducido. Los monoles se producen isomerizándose óxido de propileno durante la propoxilación para dar alcohol alílico, lo que tiene por consecuencia la formación de polioxipropilenos terminados en alilo. El grado de insaturación se mide según ASTM D-2849-69, "Testing Urethane Foam Polyol Raw Materials", y se indica como miliequivalente de grado de insaturación por gramo de polioli (mEq/g). El grado de insaturación total (mEq/g) de estos polioles corresponde al contenido en monol. A partir del peso molecular medio (o también con el contenido en OH total) y el grado de insaturación total se puede calcular la funcionalidad de OH media del polioli. También se pueden emplear mezclas de los citados polioles.

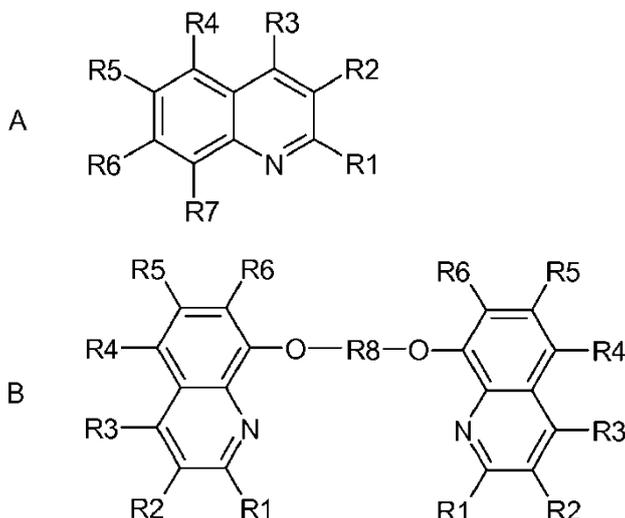
Adicionalmente a estos polioles citados, se pueden emplear concomitantemente compuestos de bajo peso molecular con dos o más grupos hidroxilo, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina y alcoholes sacáricos, y otros alcoholes de valencia más elevada, así como mezclas de los compuestos que contienen grupos hidroxilo citados anteriormente en la obtención del prepolímero de poliuretano.

Para la obtención del prepolímero de poliuretano se emplean poliisocianatos. Los poliisocianatos preferentes son diisocianatos. Cítense como ejemplos los siguientes isocianatos, perfectamente conocidos en la química de poliuretanos:

diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI) y cualquier mezcla de estos isómeros, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), los diisocianatos de difenilmetano isómeros de posición, así como oligómeros y polímeros de estos isocianatos, diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (= diisocianato de isofofrona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3- y 1,4-tetrametilxilileno, así como cualquier mezcla de los isocianatos citados anteriormente.

La composición de poliuretano contiene además al menos un sistema catalizador, que es obtenible a partir de al menos un compuesto de bismuto y al menos un compuesto de nitrógeno aromático.

En el caso del compuesto de nitrógeno aromático se trata preferentemente de un compuesto con la fórmula A o B,



significando R1, R2, R3, R4, R5, R6 en cada caso, independientemente entre sí, H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, C₅- a C₁₂-alquilo, COOH, COOR' o halógeno. R7 representa H, metilo, etilo, C₃- a C₁₂-alquilo, OH o OR", y R8 significa alquileno o alquilenéter. Finalmente, R' representa un resto alquilo y R" un resto alquilo, o un resto alquilo con heteroátomos.

En la fórmula A, como R7 es preferente metilo, etilo, C₃- a C₈-alquilo o O-(CH₂CH₂O)_x-R' o O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' o isómeros de posición de los mismos, con los valores para x de 1 - 6, u OH. Como R7 es especialmente preferente OH.

En la fórmula B, como R8 es preferente C₁- a C₈-alquileo o (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ o (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) o isómeros de posición de los mismos, con los valores para y de 0 - 5. En este caso son especialmente preferentes valores de y = 2 o 3.

5 En ambas fórmulas A o B, como substituyentes R1, R2, R3, R4, R5, R6, independientemente entre sí, son preferentes H o metilo. Es especialmente preferente H.

10 Como compuesto de bismuto se puede emplear una pluralidad de catalizadores de bismuto convencionales. En este caso se trata, a modo de ejemplo, de carboxilatos de bismuto, como por ejemplo acetato, oleato, octoato o neodecanoato, nitrato de bismuto, halogenuros de bismuto, como por ejemplo bromuro, cloruro, yoduro, sulfuro de bismuto, carboxilatos de bismuto básicos, como por ejemplo neodecanoato de bismutilo, subgalato de bismuto o subsalicilato de bismuto, así como mezclas de los mismos. Preferentemente se emplean carboxilatos de bismuto, en especial los tricarboxilatos Bi(OOC-R^m)₃, significando R^m un resto C₅- a C₁₇-alquilo, en especial un resto C₅- a C₁₁-alquilo, preferentemente un resto C₇- o C₉-alquilo. Los carboxilatos de bismuto son obtenibles según procedimientos conocidos, por ejemplo partiendo de óxido de bismuto.

El compuesto de bismuto se puede emplear como polvo, como líquido o como disolución.

15 El sistema catalizador se obtiene mezclándose el compuesto de bismuto y el compuesto de nitrógeno aromático entre sí. El mezclado puede tener lugar en un medio inerte, como un plastificante o un disolvente, o se puede efectuar directamente en la composición de poliuretano.

20 En una forma de realización preferente, el sistema catalizador se prepara antes de la adición a la composición de poliuretano en un medio inerte, como por ejemplo un plastificante o un disolvente, combinándose entre sí y mezclándose convenientemente, a modo de ejemplo, el compuesto de bismuto y el compuesto de nitrógeno aromático, disueltos en cada caso, por ejemplo, en un plastificante o un disolvente. Es especialmente ventajoso calentar brevemente la mezcla, a modo de ejemplo durante una hora a 50 hasta 120°C.

25 En general se debe procurar que los componentes se mezclen convenientemente en la combinación del compuesto de nitrógeno aromático y el compuesto de bismuto. Se debe poner especial atención también al método de dosificación de compuesto de bismuto y compuesto de nitrógeno aromático.

30 El sistema catalizador descrito puede contener compuestos de coordinación (complejos), en los que el compuesto de nitrógeno aromático está unido por coordinación al átomo de bismuto como ligando. Por medio de un cambio de color, en este caso casi siempre una coloración amarilla intensiva, que se puede presentar en el mezclado del compuesto de bismuto con el compuesto de nitrógeno aromático, se puede concluir sobre tal formación de complejo. Tales cambios de color son conocidos por el especialista y son válidos como indicio esencial para una formación de complejos.

35 La dosificación del sistema catalizador es dependiente en gran medida de las propiedades deseadas. En este caso se debe considerar por una parte la cantidad de compuesto de nitrógeno aromático empleado para el sistema catalizador respecto al compuesto de bismuto, y por otra parte la concentración del sistema catalizador en la composición de poliuretano.

40 Respecto a la proporción de compuesto de nitrógeno aromático respecto a bismuto se debe considerar el concepto de "coordinación" conocido por la teoría de coordinación (química de complejos). Determinados grupos funcionales de un ligando forman un enlace coordinativo (formación de complejos) con un átomo o ion metálico. A modo de ejemplo, un átomo de nitrógeno aromático puede ser tal grupo funcional. Por lo tanto es posible que en un ligando estén presentes dos o más grupos funcionales de tal naturaleza, iguales o diferentes, que se pueden unir al átomo metálico por coordinación. Por consiguiente, los ligandos se denominan "monodentados" (coordinación = 1), "bidentados" (coordinación = 2), "tridentados" (coordinación = 3), "tetradentados" (coordinación = 4), "polidentados" (coordinación múltiple), etc, según el número de sus grupos funcionales, que son apropiados para un enlace coordinativo con un átomo metálico especial. De este modo, en el presente caso se deben considerar monodentados compuestos de la fórmula A con bismuto como átomo metálico, excepto en los casos en los que R7 representan OH u OR^m, y por lo tanto son bidentados, mientras que los compuestos de la fórmula B se deben considerar tetradentados.

50 Las composiciones de poliuretano descritas presentan por una parte, en ausencia de agua, una muy buena estabilidad al almacenaje, y disponen por otra parte de una alta resistencia temprana tras su aplicación, y se endurecen rápida y completamente.

Para la consecución de un endurecimiento rápido y simultáneamente una buena estabilidad al almacenaje de las composiciones de poliuretano, se ha mostrado que se consiguen los mejores resultados si la proporción molar de (compuesto de nitrógeno aromático multiplicado por su coordinación) respecto a bismuto se selecciona en el

intervalo de 0,2 : 1 a 12 : 1. En este caso es preferente una proporción reducida, en el intervalo de aproximadamente 0,2 : 1 a 6 : 1, ya que de este modo se obtiene una cara estabilización de la composición, y simultáneamente se conserva esencialmente la actividad catalítica del compuesto de bismuto. (En este caso y en el documento completo se denomina "actividad catalítica" de un compuesto de bismuto, o bien de un catalizador de bismuto, la acción catalítica del compuesto de bismuto, que se da sobre la reacción de grupos isocianato, referido a su contenido en bismuto (en % en peso). En este caso, el sistema catalizador puede estar dosificado en cantidades de un 0,001 a un 1,0 % en peso de bismuto, preferentemente un 0,01 a un 0,5 % en peso de bismuto, referido al peso de la composición de poliuretano total.

Si la proporción asciende a más de 6 : 1, lo que corresponde a un exceso de ligando, suponiendo un índice de coordinación de 6 para bismuto (coordinación octaédrica), la estabilización se mejora aún solo de modo insignificante, mientras que la actividad catalítica desciende en medida creciente.

Sin embargo se puede observar que el descenso de actividad catalítica mencionado, que se produce debido a la modificación del compuesto de bismuto empleado a través del compuesto de nitrógeno aromático, ejerce un efecto solo sobre la velocidad de la reacción de endurecimiento poco después de la aplicación. El descenso se puede atribuir posiblemente a que el compuesto de bismuto modificado se debe activar primeramente por medio de agua, y por lo tanto permanece inicialmente inactivo, y se hace completamente eficaz catalíticamente solo con el tiempo (el denominado efecto "delay" o "time-lapse"; en composiciones de dos componentes, este efecto tiene por consecuencia un aumento del tiempo de bote abierto). Una vez transcurrido este periodo de activación, el compuesto de bismuto modificado presenta la misma actividad catalítica que el compuesto no modificado, y conduce entonces al rápido desarrollo de resistencia y al rápido endurecimiento de la composición de poliuretano. Por los motivos mencionados, la actividad catalítica, reducida de manera significativa inicialmente, como se observa para el sistema catalizador descrito, no tiene influencia negativa sobre las propiedades de la composición de poliuretano según la invención, sino que, por el contrario, puede ser incluso deseable, ya que el intervalo de tiempo de elaborabilidad de la composición tras la aplicación (el denominado tiempo de bote abierto) se aumenta aún debido a la viscosidad, creciente apenas lentamente al comienzo.

Las composiciones de poliuretano descritas pueden contener también otros catalizadores organometálicos comunes en la química de poliuretanos como co-catalizadores. Es especialmente ventajosa una combinación del sistema catalizador según la invención con compuestos de estaño, como por ejemplo octoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño, ya que la actividad catalítica de tal mezcla en la composición de poliuretano es más elevada que la del sistema catalizador según la invención por separado. Por lo demás, también se pueden como co-catalizadores otros catalizadores comunes en la química de poliuretanos, a modo de ejemplo aminas terciarias, como por ejemplo DABCO (= 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano) o 2,2'-dimorfolinodietiléter. Para ciertas aplicaciones de composiciones de poliuretano puede ser ventajosa una adición con mezclado de tales catalizadores.

Como componentes adicionales en las composiciones de poliuretano descritas pueden estar previstos, entre otros, los siguientes agentes auxiliares y aditivos bastante conocidos en la industria de poliuretanos:

plastificantes, a modo de ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos o sus anhídridos, ftalatos, como por ejemplo ftalato de dioctilo o ftalato de diisodecilo, adipatos, como por ejemplo adipato de dioctilo, sebacatos, fosfatos y sulfonatos orgánicos, polibutenos y otros compuestos que no reaccionan con isocianatos, disolventes, cargas inorgánicas y orgánicas, como por ejemplo carbonatos de calcio, carbonatos de calcio opcionalmente precipitados, en caso dado revestidos con estearatos, hollines, caolines, óxidos de aluminio, ácidos silícicos, polvos de PVC, fibras, a modo de ejemplo de polietileno, pigmentos; modificadores de reología, como por ejemplo agentes espesantes, por ejemplo compuestos de urea, ceras de poliamida, bentonitas o ácidos silícicos pirógenos; agentes adhesivos, en especial silanos, como epoxisilanos, vinilsilanos, isocianatosilanos, y aminosilanos transformados con aldehídos para dar aldiminosilanos; agentes desecantes, como por ejemplo isocianato de p-tosilo y otros isocianatos reactivos, ortoformiatos, óxido de calcio o tamices moleculares; estabilizadores contra calor, radiación lumínica o UV; sustancias ignífugas; sustancias tensioactivas, como por ejemplo agentes humectantes, agentes eluyentes, agentes de ventilación o antiespumantes; fungicidas o sustancias inhibidoras del crecimiento fúngico; así como otras sustancias empleadas habitualmente en la industria de poliuretanos.

Las composiciones de poliuretano descritas se obtienen y se almacenan bajo exclusión de humedad. Las composiciones son estables al almacenaje, es decir, se pueden almacenar en un envase o dispositivo apropiado, como por ejemplo en un barril, una bolsa o un cartucho antes de su aplicación durante varios meses hasta un año, y más tiempo, sin que pierdan su aplicabilidad. En la aplicación, las composiciones de poliuretano entran en contacto con humedad, tras lo cual los grupos isocianato reaccionan con agua y endurecen el polímero de este modo. El agua requerida para la reacción puede proceder del aire (humedad ambiental), o la composición de poliuretano se puede poner en contacto con un componente que contenga agua, por ejemplo mediante extensión, a modo de ejemplo con un agente de pulido, mediante pulverización o por medio de procedimientos de inmersión, o se puede añadir a la composición de poliuretano un componente que contenga agua, por ejemplo en forma de una pasta que contiene agua, que se puede añadir con dosificación, a modo de ejemplo, a través de un mezclador estático.

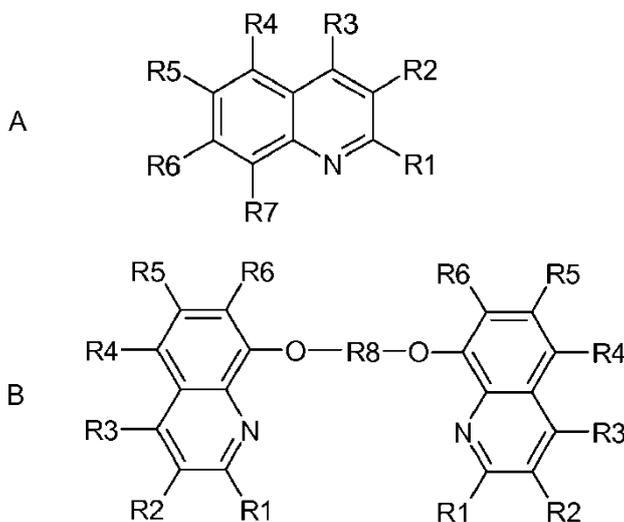
5 La composición de poliuretano descrita es apropiada como masas de sellado de todo tipo, a modo de ejemplo para la hermetización de juntas en construcción, como pegamentos para el pegado de diversos sustratos, a modo de ejemplo para el pegado de componentes en la producción de automóviles, vehículos sobre raíles u otros productos industriales, así como a modo de revestimiento o capa para diversos artículos, o bien sustratos variables. Como revestimientos son preferentes pinturas protectoras, sellados, revestimientos protectores e imprimadores. Entre los revestimientos se deben citar como preferentes especialmente revestimientos para suelos. Tales revestimientos se preparan vertiéndose e igualándose sobre el sustrato una composición reactiva, donde ésta se endurece para dar un revestimiento para suelo. Tales revestimientos para suelos se emplean, a modo de ejemplo, para oficinas, salas de estar, hospitales, escuelas, almacenes, garajes, y otras aplicaciones privadas e industriales.

10 De modo especialmente preferente, la composición según la invención encuentra empleo como pegamento o como imprimador.

15 La composición de poliuretano se pone en contacto al menos parcialmente con la superficie de cualquier sustrato. Es preferente una puesta en contacto uniforme en forma de una masa de sellado o un pegamento, un revestimiento o una capa, y precisamente en las zonas que se requieren para el empleo de un compuesto en forma de un pegado o sellado, o bien cuyo fondo debe estar cubierto. Puede ser absolutamente necesario que el fondo, o bien el artículo a poner en contacto, se tenga que someter a un tratamiento previo físico y/o químico en la fase inicial de la puesta en contacto, a modo de ejemplo mediante esmerilado, tratamiento por chorro de arena, cepillado o similares, o mediante tratamientos con limpiadores, disolventes, agentes adhesivos, disoluciones de agentes adhesivos o imprimadores, o en la aplicación de un puente adherente o un sellador. Tras la puesta en contacto, como se ha mencionado ya, se efectúa un endurecimiento bajo la influencia de agua.

20 Se ha mostrado que la composición de poliuretano según la reivindicación 1 es especialmente apropiada como pegamento o imprimador sobre superficies esmaltadas, en especial en el caso de empleo de esmaltes para automóviles, en especial en el caso de esmaltes para automóviles cochurados varias veces.

25 Además se reivindica un catalizador para composiciones de poliuretano, que es un compuesto de coordinación (complejo) entre bismuto y un compuesto de nitrógeno aromático de la fórmula A o B



30 significando R1, R2, R3, R4, R5, R6 en cada caso, independientemente entre sí, H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, C₅- a C₁₂-alquilo, COOH, COOR' o halógeno. R7 representa H, metilo, etilo, C₃- a C₁₂-alquilo, OH u OR'', y R8 significa alquilenos o alquilenéter. Finalmente, R' representa un resto alquilo y R'' representa un resto alquilo o un resto alquilo con heteroátomos.

En la fórmula A es preferente como R7 C₁- a C₈-alquilo u O-(CH₂CH₂O)_x-R' u O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' o isómeros de posición de los mismos, con los valores para x de 1-6, u OH. Como R7 es especialmente preferente OH.

35 En la fórmula B es preferente como R8 C₁- a C₈-alquilenos o (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ o (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) o isómeros de posición de los mismos, con los valores para y de 0-5. En este caso son especialmente preferentes valores de y = 2 o 3.

En ambas fórmulas A o B, como sustituyentes R1, R2, R3, R4, R5, R6, independientemente entre sí, son preferentes H o metilo. Es especialmente preferente H.

Como catalizador se ha mostrado especialmente apropiado un compuesto de coordinación entre bismuto y 8-hidroxiquinolina, o entre bismuto y tetraetilenglicol-bis-(8-quinolil)-éter.

Sorprendentemente, se ha mostrado que el catalizador descrito con anterioridad se puede emplear ventajosamente para la obtención de prepolímeros de poliuretano. En este caso se acelera marcadamente la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un polioliol en presencia de al menos un catalizador descrito anteriormente, sin que esto, no obstante, conduzca a problemas acrecentados con la estabilidad al almacenaje de los prepolímeros. Por consiguiente, esto conduce por una parte a tiempos de obtención más cortos de un prepolímero de poliuretano, y por otra parte este prepolímero de poliuretano, y los productos formulados con el mismo, se pueden almacenar durante más tiempo sin que la viscosidad aumente esencialmente.

10 Ejemplos

Ejemplos 1 – 9 y ejemplos comparativos 10 – 26

Se dispusieron en un matraz de vidrio tris(neodecanoato) de bismuto en ácido neodecanoico (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 % en peso) y un compuesto L de coordinación Z en la proporción molar indicada LxZ/Bi según las tablas 1 y 2, y se diluyeron con ftalato de diisodécilo a un contenido total de un 2,0 % en peso de bismuto formalmente. Las mezclas se dispusieron bajo nitrógeno anhidro y se calentaron bajo agitación intensiva durante una hora a 100°C. Las disoluciones o suspensiones de catalizador obtenidas de este modo se mezclaron en un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato, y precisamente en una cantidad de un 3,0 % en peso (es decir, formalmente un 0,06 % en peso de bismuto), referido a un 100 % en peso de prepolímero. El prepolímero empleado en este caso se obtuvo de la siguiente manera:

se hicieron reaccionar 259 g de de polioliol Acclaim[®] 4200 N (Bayer), 517 g de polioliol Caradol[®] MD34-02 (Shell) y 124 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer) según procedimiento conocido a 80°C para dar un prepolímero terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido en grupos isocianato libres, determinado mediante titrimetría, de un 2,35 % en peso y una viscosidad a 20°C de 84 Pa.s.

Tras el mezclado se envasó la composición inmediatamente en tubos de aluminio esmaltados interiormente, se cerraron los mismos herméticamente, y se almacenaron éstos en el horno a 60°C.

El control de la mezcla se efectuó en primer lugar después de un día, y de nuevo después de 7 días. En este caso se determinó respectivamente el tiempo de formación de película y la viscosidad.

El tiempo de formación de película se determinó aplicándose la composición caliente a temperatura ambiente a 23°C y aproximadamente un 50 % de humedad relativa del aire en un grosor de capa de 3 mm sobre cartón, y determinándose entonces el tiempo que transcurría hasta que la composición ya no dejaba residuos de polímero sobre la pipeta en el caso de ligero contacto de su superficie por medio de una pipeta de LDPE.

La viscosidad se midió a 20°C en un viscosímetro cono-placa de la firma Physica. La distancia mínima entre cono y placa ascendía a 0,05 mm; se midió a una velocidad de cizallamiento constante de 30 S⁻¹. La modificación de la viscosidad es una medida de la estabilidad al almacenaje de una composición de poliuretano.

Los resultados de los controles efectuados se indican en las tablas 1 y 2.

Estos resultados muestran que las composiciones de los ejemplos 1 a 9 según la invención (que contienen respectivamente un sistema catalizador de bismuto según la invención) (tabla 1), frente al ejemplo comparativo 10 (que contiene exclusivamente carboxilato de bismuto como catalizador) (tabla 2), presentan en su totalidad una mayor estabilidad al almacenaje y, según compuesto aromático L empleado, un tiempo de formación de película más corto a ligeramente más elevado. No obstante, el aumento, indeseable en sí, se sitúa aún absolutamente dentro de lo tolerable con un valor máximo de +8 %.

Tabla 1: Composiciones de poliuretano catalizadas con bismuto según la invención, estabilizadas con compuesto L: influencia del compuesto L sobre el tiempo de formación de película y la estabilidad					
Ej.	Compuesto L	Coordinación (Z) de L	Proporción LxZ / Bi (mol/mol)	Tiempo de formación de película (min) ¹	Aumento de la viscosidad (%) ²
1	Tetraetilenglicol-bis-(8-quinolil)-éter	4	6/1	47	53
2	Imidazol	1	6/1	64	75
3	2-hidroximetilpiridina	2	6/1	69	85
4	2,2'-bipiridilo	2	6/1	72	104
5	5-metilbencimidazol	2	6/1	74	88
6	3,5-dimetilpirazol	1	6/1	76	77
7	8-hidroxiquinolina (oxina)	2	6/1	84	16
8	2-metilquinolina (quinaldina)	1	6/1	85	85
9	Quinolina	1	6/1	85	95

¹Valores de medida para la composición almacenada un día. ² Aumento relativo de la viscosidad de la composición almacenada 7 días frente a la disolución almacenada 1 día: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ y normalizada a prepolímero puro.

ES 2 621 551 T3

Tabla 2: Ejemplos comparativos de composiciones de poliuretano catalizadas con bismuto, estabilizadas con compuesto L: influencia del compuesto L sobre el tiempo de formación de película y la estabilidad.					
Ej.	Compuesto L	Coordinación (Z) de L	Proporción LxZ / Bi (mol/mol)	Tiempo de formación de película (min) ¹	Aumento de la viscosidad (%) ²
10	-	-	-	79	121
11	Tetraquis-(2-etilhexanoato) de circonio		6/1	35	>500
12	Brenzocatequina (catecol)	2	6/1	54	400
13	Salicilaldoxima	2	6/1	58	265
14	2-acetamidofenol ³	2	6/1	58	190
15	Tiodiglicol-bis-(3-aminocrotonato)	4	6/1	65	360
16	Benzoilacetona	2	6/1	66	165
17	Trifenilfosfina	1	6/1	69	126
18	Glicina ³	2	6/1	73	131
19	Acetilacetona	2	6/1	73	360
20	Fosfito de trietilo	1	6/1	77	>500
21	Acetoacetato de etilo	2	6/1	84	162

¹Valores de medida para la composición almacenada un día. ²Aumento relativo de la viscosidad de la composición almacenada 7 días frente a la almacenada 1 día: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ y normalizada a prepolímero puro.

³ Sistema catalizador es una suspensión.

Tabla 2 Ejemplos comparativos de composiciones de poliuretano catalizadas con bismuto, estabilizadas con compuesto L: influencia del compuesto L sobre el tiempo de formación de película y la estabilidad (cont.):						
Ej.	Compuesto L	Coordinación (Z) de L	Proporción LxZ / Bi (mol/mol)	Tiempo de formación de película (min) ¹	Aumento de la viscosidad (%) ²	
22	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (bismutiol I) ³	4	6/1	150	1	
23	Fosfito de difenilo	1	6/1	160	26	
24	4-sulfonil-isocianato de tolueno	1	6/1	160	55	
25	2-mercaptobenzotiazol ³	2	6/1	360	4	
26	Tiourea ⁴	2	6/1	n.m. ⁵	n.m. ⁵	

¹Valores de medida para la composición almacenada un día. ²Aumento relativo de la viscosidad de la composición almacenada 7 días frente a la almacenada 1 día: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ y normalizada a prepolímero puro. ³Sistema catalizador es una suspensión. ⁴Bismuto reducido (nivel de Bi en la pared de vidrio). ⁵n.m. = no mensurable.

Por el contrario, frente al ejemplo comparativo 10 (que contiene exclusivamente carboxilato de bismuto como catalizador), los ejemplos comparativos 11 a 26 (que contienen sistemas catalizadores de bismuto no según la invención) (tabla 2) no ofrecen una mejora en total, u obtienen un resultado claramente peor. De este modo, las composiciones de los ejemplos comparativos 11 a 21 muestran tiempos de formación de película aceptables, pero no son mejores, o incluso son claramente peores que el ejemplo comparativo 10 en la estabilidad al almacenaje. Por el contrario, frente al ejemplo comparativo 10, los ejemplos comparativos 22 a 26 son bastante más estables al almacenaje, pero poseen en su totalidad un tiempo de formación de película más elevado, situándose el aumento, con valores de +90 a +356 %, claramente fuera de lo tolerable. De este modo, la reactividad de estas composiciones se diferencia solo de manera insignificante de la de la composición no catalizada.

Ejemplos 27-35

Se dispusieron tris(neodecanoato) de bismuto en ácido neodecanoico (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 % en peso) y un compuesto L de coordinación Z en un matraz de vidrio en la proporción molar indicada LxZ / Bi según la tabla 3, y se diluyó con ftalato de diisodécilo a un contenido total de un 2,0 % en peso de bismuto formalmente. La mezcla se dispuso bajo nitrógeno anhidro y se calentó durante una hora a 100°C bajo agitación intensiva. La disolución de catalizador obtenida en este caso se introdujo con mezclado en el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato descrito en el ejemplo 1 tras el enfriamiento, y precisamente en una cantidad de un 3,0 % en peso (es decir, formalmente un 0,06 % en peso de bismuto), referido a un 100 % en peso de prepolímero, y las mezclas se almacenaron y se analizaron como se describe en el ejemplo 1. Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 3.

Los resultados en la tabla 3 muestran que las composiciones de los ejemplos 7 y 27 a 35 según la invención (que contienen respectivamente un sistema catalizador de bismuto según la invención), frente al ejemplo comparativo 10 (que contiene exclusivamente carboxilato de bismuto como catalizador), presentan una mayor estabilidad al almacenaje en su totalidad, es decir, a través de todo el intervalo de proporción entre compuesto L de coordinación Z y bismuto (LxZ / Bi, mol / mol). Según proporción empleada, el efecto de estabilización es más o menos pronunciado

Cuanto más alta se selecciona la proporción, tanto más estable es la composición. Por el contrario, en el caso de una proporción más elevada, también aumenta el tiempo de formación de película. No obstante, el aumento es aún tolerable (+16 %) también en el caso de proporción máxima seleccionada en el ejemplo 35. El mejor cuadro de propiedades en suma (estabilidad elevada, tiempo de formación de película corto), la proporción LxZ / Bi resulta en

el intervalo medio (6/1) a inferior (0,2/1).

Tabla 3: Composiciones de poliuretano catalizadas con bismuto, estabilizadas con compuesto L: influencia de la proporción LxZ / Bi sobre el tiempo de formación de película y la estabilidad.

Ej.	Compuesto L (Z = 2)	Proporción LxZ / Bi (mol/mol)	Tiempo de formación de película (min) ⁶	Aumento de la viscosidad (%) ⁷
10	-	0 / 1	79	121
27	8-hidroxiquinolina	0.2 / 1	80	80
28	8-hidroxiquinolina	0.5 / 1	80	67
29	8-hidroxiquinolina	1.0 / 1	80	50
30	8-hidroxiquinolina	1.5 / 1	81	44
31	8-hidroxiquinolina	2 / 1	82	37
32	8-hidroxiquinolina	4 / 1	83	19
7	8-hidroxiquinolina	6 / 1	84	16
33	8-hidroxiquinolina	8 / 1	87	16
34	8-hidroxiquinolina	10 / 1	92	13
35	8-hidroxiquinolina	12 / 1	92	13

⁶ Valores de medida para la composición almacenada un día. ⁷ Aumento relativo de la viscosidad de la composición almacenada 7 días frente a la almacenada 1 día: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ y normalizada a prepolímero puro.

Ejemplos 36-38 y ejemplo comparativo 39

- 5 Se dispusieron 3 partes en peso de tris(neodecanoato de bismuto en ácido neodecanoico (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 % en peso) y 1 parte en peso de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm & Haas; contenido en estaño 18,5 Gew.-%) con un compuesto L de coordinación Z en la proporción molar indicada LxZ / (Bi+Sn) según la tabla 4 en un matraz de vidrio, y se diluyeron con ftalato de diisodecilo a un contenido total de un 1,0 % en peso de bismuto formalmente (o bien un 0,31 % en peso de estaño).
- 10 Las mezclas se dispusieron bajo nitrógeno anhidro y se calentaron durante una hora a 100°C bajo agitación intensiva. Las disoluciones de catalizador obtenidas en este caso se introdujo con mezclado en el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato descrito en el ejemplo 1 tras el enfriamiento, y precisamente en una cantidad de un 3,0 % en peso (es decir, formalmente un 0,03 % en peso de bismuto, o bien un 0,01 % en peso de estaño), referido a un 100 % en peso de prepolímero, y las mezclas se almacenaron y se analizaron como se describe en el ejemplo 1. Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 4.

15

Tabla 4: Composiciones de poliuretano catalizadas con bismuto/estaño, estabilizadas con compuesto L: influencia del co-catalizador de estaño.

Ej.	Compuesto L (Z = 2)	Proporción LxZ / (Bi+Sn) (mol/mol)	Tiempo de formación de película (min) ⁸	Aumento de la viscosidad (%) ⁹
36	8-hidroxiquinolina	6 / 1	46	14
37	8-hidroxiquinolina	2 / 1	45	40
38	8-hidroxiquinolina	1 / 1	42	68
39	-	0 / 1	40	105

⁸ Valores de medida para la composición almacenada un día. ⁹ Aumento relativo de la viscosidad de la composición almacenada 7 días frente a la almacenada 1 día: $[\eta(7d) / \eta(1d) - 1] \times 100\%$ y normalizada a prepólímero puro.

De los resultados de la tabla 4 se desprende que las composiciones de los ejemplos 36 a 38 según la invención (que contienen en cada caso un sistema catalizador de bismuto según la invención, combinado con un co-catalizador de estaño), tanto frente a los ejemplos 7, 29 y 31 (que contienen respectivamente un sistema catalizador de bismuto según la invención sin co-catalizador de estaño), como también frente al ejemplo comparativo 10 (que contiene exclusivamente carboxilato de bismuto como catalizador, sin co-catalizador de estaño), presentan tiempos de formación de película claramente menores. En este caso, la estabilidad al almacenaje de las composiciones es aproximadamente tan buena como la de composiciones exentas de estaño. El ejemplo comparativo 39, que contiene estaño y bismuto, pero no contiene un compuesto de nitrógeno aromático, presenta ciertamente un tiempo de formación de película claramente más corto frente al ejemplo comparativo 10, pero posee una estabilidad al almacenaje deficiente.

Por consiguiente, los ejemplos 36 a 38 muestran que las composiciones según la invención, o bien el sistema catalizador de bismuto según la invención, se pueden combinar ventajosamente con un catalizador de estaño.

Ejemplo 40 y ejemplos comparativos 41 – 43

Este ejemplo justifica la obtención de una composición de poliuretano según la invención y su empleo como pegamento.

En un mezclador de vacío se elaboraron 1500 g de prepólímero 1, 250 g de prepólímero 2, 1000 g de caolín, 625 g de hollín, 500 g de ftalato de diisodécilo (DIDP; Palatinol[®] Z, BASF), 1000 g de agente espesante de urea, 25 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest[®] A-187, OSi Crompton) y 100 g de una de las disoluciones de catalizador 1 a 4 según la tabla 5 para dar una pasta exenta de grumos, homogénea.

Los prepolímeros 1 y 2 se prepararon como sigue:

Prepolímero 1: se hicieron reaccionar 2155 g de polioliol Acclaim[®] 4200 N (Bayer), 4310 g de polioliol Caradol[®] MD34-02 (Shell) y 1035 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur[®] 44 MC L, Bayer) según procedimientos conocidos a 80°C para dar un prepólímero terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido en grupos isocianato libres determinado mediante titrimetría de un 2,36 Gew.-%.

Prepolímero 2: se hicieron reaccionar 590 g de polioliol Acclaim[®] 4200 N (Bayer), 1180 g de polioliol Caradol[®] MD34-02 (Shell) y 230 g de Isophorondiisocyanat (IPDI; Vestanat[®] IPDI, Degussa) según procedimientos conocidos a 80°C para dar un prepólímero terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido en grupos isocianato libres determinado mediante titrimetría de un 2,12 Gew.-%.

El agente espesante de urea se preparó como sigue:

En un mezclador de vacío se dispusieron y se calentaron ligeramente 1000 g de ftalato de diisodécilo (DIDP;

Palatinal® Z, BASF) y 160 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer). Después se añadieron a gota lentamente 90 g de monobutilamina bajo agitación intensiva. La pasta producida se continuó agitando una hora bajo vacío y refrigeración.

Las disoluciones de catalizador 1 a 4 se obtuvieron como sigue:

5 Disolución de catalizador 1: se dispusieron tris(neodecanoato) de bismuto en ácido neodecanoico (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 Gew.-%), y una disolución de 8-hidroxiquinolina (coordinación Z = 2) en ftalato de diisodécilo (DIDP) en proporción molar LxZ / Bi de 1,5 / 1 en un matraz de vidrio, y se diluyeron con DIDP a un contenido total en bismuto de un 5,85 % en peso formalmente. La mezcla se calentó durante una hora a 80°C bajo agitación intensiva, y después se enfrió a temperatura ambiente.

10 Disolución de catalizador 2: se dispuso tris(neodecanoato) de bismuto en ácido neodecanoico (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 Gew.-%) en un matraz de vidrio, y se diluyó con DIDP a un contenido total en bismuto de un 5,85 % en peso formalmente.

15 Disolución de catalizador 3: se dispusieron tris(neodecanoato) de bismuto en ácido neodecanoico (NeoBi 200, Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 Gew.-%) y una disolución de 4-sulfonil-isocianato de tolueno (coordinación Z = 1) en ftalato de diisodécilo (DIDP) en proporción molar L x Z / Bi de 3 / 1 en un matraz de vidrio, y se diluyeron con DIDP a un contenido total en bismuto de un 5,85 % en peso formalmente.

Disolución de catalizador 4: se mezclaron 10 g de 2,2'-dimorfolinodietiléter (DMDEE) y 1 g de dilaurato de dibutilo (DBTDL; Metatin® Katalysator 712, Acima / Rohm & Haas; contenido en estaño 18,5 % en peso) con 89 g de DIDP, y se mezclaron para dar una disolución homogénea.

20 Los pegamentos obtenidos de este modo se envasaron en cartuchos de aluminio con un diámetro de 45 mm inmediatamente tras su obtención, éstos se cerraron herméticamente y se almacenaron en el horno a 60°C. Tras un día se analizaron los pegamentos sobre fuerza de eyección, tiempo de formación de película, resistencia temprana, así como sobre propiedades de adherencia. Después de 7 días se midió de nuevo la fuerza de eyección.

25 La fuerza de eyección (APK) se determinó respectivamente en un cartucho recién abierto, que presentaba temperatura ambiente, prensándose el pegamento en la punta del cartucho a temperatura ambiente a través de un orificio de 5 mm. La eyección se efectuó mediante una máquina de ensayo de tracción con una velocidad constante de 60 mm/min.

El tiempo de formación de película (HBZ) se determinó como se describe en el ejemplo 1.

30 La resistencia temprana se determinó como sigue. En primer lugar se trataron previamente dos plaquetas de vidrio de 40 x 100 x 6 mm con activador Sika® en el lado a pegar (disponible en Sika Schweiz AG). Tras un tiempo de ventilación de 10 minutos, el pegamento se aplicó sobre una plaqueta de vidrio como cordón triangular a lo largo del borde longitudinal. Después de aproximadamente un minuto, el pegamento se prensó bajo empleo de la segunda plaqueta de vidrio por medio de una máquina de tracción (Zwick) a un grosor de pegamento de 4 mm (correspondiente a una anchura de pegado de aproximadamente 1 cm), después se almacenó durante 90 minutos a 23°C y en un 50 % de humedad relativa del aire, y a continuación se separó con una velocidad de tracción de 100 mm/min, y se registró la fuerza máxima a tal efecto en N/cm².

Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 5.

Ejemplo	Disolución de catalizador	APK reciente ¹⁰ (N)	APK tras almacenaje ¹¹ (N)	HBZ ¹² (min)	Resistencia temprana ¹³ (N/cm ²)
40	1	632	779	25	20
41	2	912	>2000	15	21

Tabla 5: propiedades de las composiciones de poliuretano						
Ejemplo	Disolución de catalizador	APK reciente ¹⁰ (N)	APK tras almacenaje ¹¹ (N)	HBZ ¹² (min)	Resistencia temprana ¹³ (N/cm ²)	
42	3	615	643	36	8	
43	4	689	784	17	22	

¹⁰ Fuerza de eyección tras un día de almacenaje a 60 °C. ¹¹ Fuerza de eyección tras 7 días de almacenaje a 60 °C. ¹² Tiempo de formación de película. ¹³ tras 90 minutos.

Para los ensayos de adherencia se purificó previamente el sustrato con isopropanol, y después de 30 segundos de tiempo de ventilación se aplicó el pegamento desde el cartucho de aluminio como cordón triangular.

5 Tras 7 días de almacenaje a temperatura ambiente y en un 50 % de humedad relativa del aire (en la tabla 6 indicada como RT) y otros 7 días a 40°C y en un 100 % de humedad relativa del aire (en la tabla 6 indicada como KK (clima de agua de condensación), se sometió a ensayo la adherencia por medio del “test de cordón”. En este caso se corta se corta en el extremo poco por encima del área de pegado. El extremo del cordón cortado se sujeta con unos alicates de boca redonda y se separa del sustrato. Esto se efectúa mediante arrollado cuidadoso del cordón sobre la punta de los alicates, así como colocación de un corte perpendicular al sentido de extracción del cordón hasta el sustrato en blanco. La velocidad de extracción de cordón se debe seleccionar de modo que haya que hacer un corte (distancia de corte aproximadamente 2 a 3 mm) cada 3 segundos. El tramo de ensayo debe ascender al menos a 8 cm. La valoración de las propiedades de adherencia se efectúa por medio del pegamento que queda en el sustrato tras extracción del cordón (rotura cohesiva), y precisamente mediante estimación de la fracción cohesiva del área adherente, según la siguiente escala:

- 15
- 1 = > 95% de rotura cohesiva
 - 2 = 75 - 95% de rotura cohesiva
 - 3 = 25 - 75% de rotura cohesiva
 - 4 = < 25% de rotura cohesiva
 - 5 = rotura adhesiva

20 Mediante la adición “P” se indica que el imprimador se desprende del sustrato, y por lo tanto la adherencia del imprimador sobre el sustrato representa un punto débil. Resultados de ensayo con valores de rotura cohesiva de menos de un 75 % se consideran insuficientes.

Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 6.

Tabla 6: adherencia de las composiciones de poliuretano sobre chapas de acero revestidas con esmaltes para automóvil					
		Esmalte transparente 2K-PUR		Esmalte transparente pulverulento de acrilato	
		1x	5x	1x	5x
Cochura ¹⁴	Almacenaje	1x	5x	1x	5x
Ejemplo 40	RT	1	1	1	1

Tabla 6: adherencia de las composiciones de poliuretano sobre chapas de acero revestidas con esmaltes para automóvil

		Esmalte 2K-PUR	transparente	Esmalte pulverulento	transparente de acrilato
	KK	1	1	1	1
Ejemplo 41	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Ejemplo 42	RT	1	1	1	1
	KK	1	1	1	1
Ejemplo 43	RT	1	4	4	4
	KK	1	4	4	4

¹⁴Número de ciclos de cochura de esmalte (respectivamente 20 minutos a 135 °C por ciclo de cochura).

Los resultados en la tabla 5 y en la tabla 6 muestran que la composición de poliuretano del ejemplo 40 según la invención presenta propiedades apropiadas para una aplicación como pegamento, esto es, una excelente estabilidad al almacenaje (visible por medio de la baja diferencia entre fuerza de eyección reciente y fuerza de eyección tras almacenaje), una alta resistencia temprana, así como buenas propiedades de adherencia sobre esmaltes para automóvil de generación más reciente, en especial también en el caso de cochura múltiple. Además, el tiempo de formación de película algo más elevado tiende a permitir una elaborabilidad más larga del pegamento tras la aplicación. Las composiciones de pegamento de los ejemplos comparativos 41 a 43 (que contienen sistemas catalizadores de bismuto no según la invención) presentan debilidades frente al ejemplo 40 en su totalidad. La composición del ejemplo comparativo 41 (que contiene exclusivamente carboxilato de bismuto como catalizador) tiene ciertamente una alta resistencia temprana, y posee buenas propiedades de adherencia; no obstante, no es suficientemente estable al almacenaje. La composición del ejemplo comparativo 42 (que contiene un sistema catalizador a partir de carboxilato de bismuto y 4-sulfonil-isocianato de tolueno) es estable al almacenaje y posee buenas propiedades de adherencia; no obstante, ésta se endurece mucho más lentamente y, por consiguiente, presenta una baja resistencia temprana. La composición del ejemplo comparativo 43 (que contiene una amina terciaria como catalizador) es finalmente estable al almacenaje y presenta una alta resistencia temprana; por el contrario, sus propiedades de adherencia son insuficientes.

Ejemplo 44 y ejemplos comparativos 45 – 46:

Este ejemplo justifica la obtención de una composición de poliuretano según la invención y su empleo como imprimador.

Al imprimador de poliuretano Sika® Primer-209 (disponible comercialmente en Sika Schweiz AG), que contiene un prepolímero de poliuretano, se añadió un sistema catalizador según la tabla 7, éste se mezcló convenientemente bajo nitrógeno, y la mezcla se aplicó por medio de pincel sobre una chapa purificada con isohexano, que estaba revestida con un esmalte para automóvil cochurado varias veces. Tras un tiempo de ventilación de 30 minutos se aplicó SikaTack®-Plus HM (disponible comercialmente en Sika Schweiz AG), un pegamento de poliuretano de módulo elevado, que se endurece por humedad, que se calentó previamente a 80°C, por medio de cartucho. La adherencia del pegamento se analizó tras almacenaje a temperatura ambiente y en un 50 % de humedad relativa del aire.

La estabilidad al almacenaje de los ejemplos en la tabla 7 se valoró mediante un aumento de la viscosidad después de 30 días de almacenaje a temperatura ambiente, o bien 50°C, en comparación directa con Sika® Primer-209.

Tabla 7: adherencia del imprimador de poliuretano sobre chapas de acero revestidas con esmaltes para automóvil (esmalte transparente 2K-PU a 150 °C 5x cochurado durante 20 m en cada caso)

Ejemplo	Sistema catalizador añadido	Adherencia	Estabilidad al almacenaje	
			RT	50°C
44	0,5 % en peso ¹⁵ de NeoBi 200 ¹⁶ y 0,025 % en peso ¹⁵ de 8-hidroxiquinolina	1	Buena	Buena
45	0,5 % en peso ¹⁵ de NeoBi 200 ¹⁶	1	Mala	Mala
46	-	5P-4P	Buena	Buena

¹⁵ referido a Sika® Primer-209. ¹⁶NeoBi 200 = tris(neodecanoato) de bismuto en ácido neodecanoico (Shepherd Chemicals; contenido en bismuto 20,0 % en peso).

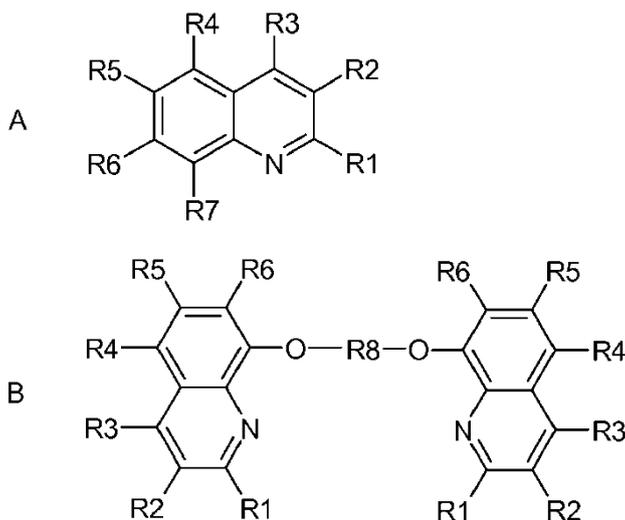
5 Los resultados de la tabla 7 muestran que la composición de poliuretano del ejemplo 44 según la invención presenta propiedades apropiadas para una aplicación como imprimador, esto es, tanto buena adherencia sobre esmaltes para automóvil, como también una buena estabilidad al almacenaje. Por el contrario, frente al ejemplo 44, las composiciones de imprimador de los ejemplos comparativos 45 y 46 presentan debilidades: la composición del ejemplo comparativo 45 (adición de carboxilato de bismuto como catalizador) tiene ciertamente buenas propiedades de adherencia sobre esmaltes para automóvil, pero no es suficientemente estable al almacenaje; la composición del ejemplo comparativo 46 (sin adición de catalizador) es ciertamente estable al almacenaje, pero tiene propiedades de adherencia insuficientes sobre la nueva generación de esmaltes para automóvil.

10

REIVINDICACIONES

1.- Composición de poliuretano de un componente que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, obtenido a partir de al menos un poliisocianato con al menos un polioli; y al menos un sistema catalizador, que es obtenible a partir de al menos un compuesto de bismuto y al menos un compuesto aromático, que contiene al menos un átomo de nitrógeno, que es parte del sistema aromático.

2.- Composición de poliuretano de un componente según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto aromático en el sistema catalizador presenta la fórmula A o B,



10 significando R1, R2, R3, R4, R5, R6 en cada caso, independientemente entre sí, H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, C₅- a C₁₂-alquilo, COOH, COOR' o halógeno, significando R7 H, metilo, etilo, C₃- a C₁₂-alquilo, OH o OR'', y significando R8 alquileno o alquilenéter, así como R' alquilo y R'' alquilo o alquilo con heteroátomos.

15 3.- Composición de poliuretano de un componente según la reivindicación 2, caracterizada por que en el compuesto aromático de la fórmula A R7 significa H, metilo, etilo, C₃- a C₈-alquilo o O-(CH₂CH₂O)_x-R' o O-(CH₂CH(CH₃)O)_x-R' o isómeros de posición de los mismos, con los valores para x de 1 - 6, u OH, preferentemente OH.

20 4.- Composición de poliuretano de un componente según la reivindicación 2, caracterizada por que en el compuesto aromático de la fórmula B R8 significa C₁- a C₈-alquileno o (CH₂CH₂O)_yCH₂CH₂ o (CH₂CH(CH₃)O)_yCH₂CH(CH₃) o isómeros de posición de los mismos, con los valores para y de 0 - 5, en especial y = 2 o 3.

5.- Composición de poliuretano de un componente según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que en el compuesto aromático de la fórmula A o B los sustituyentes R1, R2, R3, R4, R5, R6 en cada caso, independientemente entre sí, son H o metilo, en especial H.

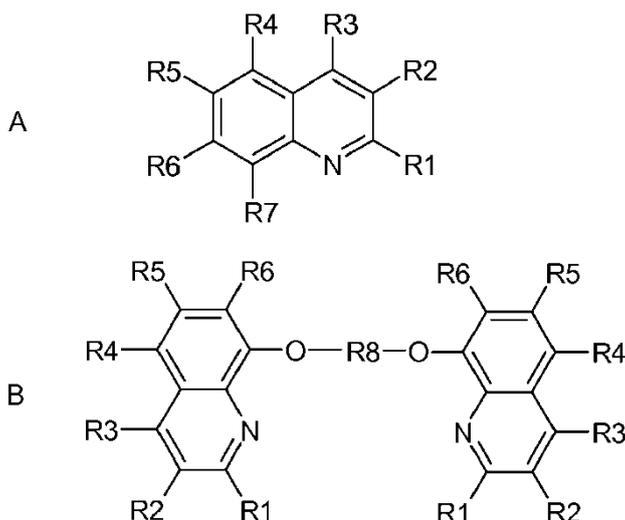
25 6.- Composición de poliuretano de un componente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el compuesto de bismuto es un carboxilato de bismuto Bi(OOC-R''')₃, significando R''' un resto C₅- a C₁₇-alquilo, en especial un resto C₅- a C₁₁-alquilo, preferentemente un resto C₇- o C₉-alquilo.

30 7.- Composición de poliuretano de un componente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el sistema catalizador la proporción molar de (compuesto aromático en el sistema catalizador multiplicado por la coordinación del compuesto aromático en el sistema catalizador) respecto a bismuto asciende a 0,2 : 1 a 12 : 1, en especial 0,2 : 1 a 6 : 1.

8.- Composición de poliuretano de un componente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el compuesto aromático forma un enlace coordinativo con bismuto.

9.- Composición de poliuretano de un componente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que adicionalmente está presente al menos un compuesto de estaño.

- 10.- Composición de poliuretano de un componente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición se endurece por humedad.
- 11.- Empleo de la composición según una de las reivindicaciones 1 – 10 como pegamento, masa de sellado, revestimiento o capa.
- 5 12.- Empleo de la composición según una de las reivindicaciones 1 – 10 como imprimador.
- 13.- Procedimiento para el pegado, sellado o revestimiento de una superficie, caracterizado por que comprende un paso de puesta en contacto con una composición según una de las reivindicaciones 1 – 10.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la superficie es un esmalte, preferentemente un esmalte para automóvil, en especial un esmalte para automóvil cochurado varias veces.
- 10 15.- Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que comprende un paso adicional de endurecimiento al aire.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 – 15, caracterizado por que comprende adicionalmente un paso de puesta en contacto con un componente que contiene agua o una adición con mezclado del mismo.
- 17.- Catalizador para composiciones de poliuretano, caracterizado por que el catalizador es un compuesto de coordinación entre bismuto y un compuesto aromático de la fórmula A o B,
- 15



- 20 significando R1, R2, R3, R4, R5, R6 en cada caso, independientemente entre sí, H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, C₅- a C₁₂-alquilo, COOH, COOR' o halógeno, significando R7 H, metilo, etilo, C₃- a C₁₂-alquilo, OH u OR'', y significando R8 alquileno o alquilenéter, así como R' alquilo y R'' alquilo o alquilo con heteroátomos.
- 18.- Catalizador para composiciones de poliuretano, caracterizado por que el catalizador es un compuesto de coordinación entre bismuto y 8-hidroxiquinolina, o entre bismuto y bis-(8-quinolil)-éter de tetraetilenglicol.
- 25 19.- Procedimiento para la obtención de un prepolímero de poliuretano, caracterizado por que para la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un polirol se emplea un catalizador según la reivindicación 17 o 18.
- 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, que comprende adicionalmente un paso de obtención del sistema catalizador mediante reacción de un compuesto de bismuto con al menos un compuesto aromático, que contiene al menos un átomo de nitrógeno que es parte del sistema aromático, mezclándose entre sí el compuesto de bismuto y el compuesto aromático.