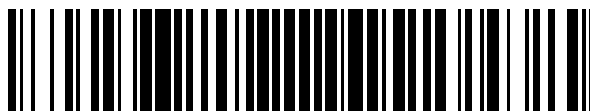


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 230**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C08G 18/24** (2006.01)  
**C08G 18/26** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)  
**C09J 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2012 PCT/EP2012/056128**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12139940**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2012 E 12713948 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2697277**

54 Título: **Composiciones de PU con catalizadores complejados**

30 Prioridad:

**15.04.2011 DE 102011007504**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.07.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**EICHELMANN, HOLGER;**  
**LOSCHEN, CHRISTOPH;**  
**POEL, ANDRE TE;**  
**BLODAU, MARCEL y**  
**STEINHAUSEN, NATALIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 623 230 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de PU con catalizadores complejados

- 5 La invención se refiere a composiciones reticulantes que contienen catalizadores de metal con ligandos seleccionados. A este respecto, los catalizadores muestran una reactividad retardada durante la catálisis de composiciones de PU.
- 10 El documento EP 1857480 describe adhesivos de 2 componentes que contienen catalizadores de Sn y agentes de bloqueo. A este respecto, como agentes de bloqueo se describen compuestos de hidroxiquinolina. El documento US 2006/0180274 describe sistemas de PU de 1 componente con bicatalizadores que contienen adicionalmente compuestos aromáticos que contienen nitrógeno.
- 15 El documento US 6084026 describe sistemas reticulantes que contienen isocianatos y compuestos de polioli, debiendo estar contenidos adicionalmente ácidos carboxílicos o sulfónicos así como sustancias de las clases anillos que contienen N, compuestos  $\beta$ -dicarbonilo o compuestos  $\alpha$ -hidroxi. No se describen  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas.
- 20 El documento US 2008/0099141 describe la adhesión de laminados con adhesivos de PU, añadiéndose un catalizador de metal así como un agente de bloqueo. Este se describe como compuestos 1,2-difenol o como compuestos mercapto.
- 25 El documento DE 198 40 318 describe masas reactivas de prepolímeros que contienen isocianato y polioles. Estos contienen una combinación de catalizador, siendo el catalizador un producto de reacción de compuestos de estaño o de bismuto orgánicos, de un compuesto que contiene tiol o un polifenol reactivo con grupos OH adyacentes en presencia de una amina terciaria y un compuesto de halógeno hidrolizable.
- 30 El documento DE 44 44 249 describe una composición de catalizador para preparar poliuretanos que contienen al menos una amina terciaria y al menos un ácido orgánico. A este respecto, como ácido orgánico se utiliza ácido benzoico que contiene adicionalmente al menos otro grupo capaz de reaccionar con grupos isocianato unido al anillo aromático. No se describe ningún catalizador de estaño.
- 35 El documento DE 37 09 631 describe un catalizador activable para hacer reaccionar un compuesto hidroxilo con un compuesto isocianato. El catalizador activable actúa en presencia de un activador de amina, comprende un catalizador de estaño o de bismuto y un exceso molar de un agente complejante. Como agentes complejantes se describen compuestos mercapto o polifenoles reactivos en presencia de aminas terciarias. Entre otras cosas, también se describen adicionalmente  $\alpha$ -hidroxicetonas. No se describe el uso de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas solas.
- 40 El documento US 4.426.510 A describe composiciones de recubrimiento o de adhesivo con vida útil prolongada y tiempo de curado corto, que comprenden un polioli orgánico, un poliisocianato orgánico, un catalizador de curado de organoestaño y un compuesto seleccionado de (a) compuestos  $\beta$ -dicarbonilo, (b)  $\alpha$ -hidroxicetonas, (c)  $\beta$ -hidroxicetonas con anillos aromáticos unidos entre sí y (d) heterociclos 3-hidroxi-nitrógeno con anillos aromáticos unidos entre sí. Las composiciones realizadas en los Ejemplos contienen octoato de zinc como catalizador y 2,4-pentadiona (un compuesto  $\beta$ -dicarbonilo). No se revela el uso de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o trifenoles con tres grupos OH adyacentes.
- 45 El documento US2007/0117888 A1 describe un sistema de aditivo para aumentar la vida útil de agentes de recubrimiento de poliuretano de dos componentes a base de disolvente. El aditivo se basa en catalizadores de metal seleccionados de cobalto, manganeso o mezclas de los mismos en un porcentaje en peso del 0,01-0,10 % y un quelante orgánico en un porcentaje en peso del 0,03-0,5 % con respecto a la resina sólida. En algunos Ejemplos se revelan composiciones que contienen 2,4-pentadiona (un compuesto  $\beta$ -dicarbonilo). No se revela el uso de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o trifenoles con tres grupos OH adyacentes.
- 50 Se conoce que las reacciones de reticulación de poliuretano como reacción de isocianato con agua o como reacción de isocianato con componentes OH se aceleran por catalizadores de metal o de amina. A este respecto, con frecuencia es deseable obtener la reacción más rápida posible. Por otra parte, se conocen catalizadores que solo muestran una reactividad lenta. Esto permite un tiempo de procesamiento más largo de los materiales; dado el caso, las composiciones aplicadas como adhesivo o agente obturador también pueden seguir procesándose al principio del curado. Sin embargo, una desventaja de tales catalizadores lentos se encuentra forzosamente en que la reticulación completa de una composición correspondiente también dura más. Tales composiciones solo pueden seguir procesándose tras este curado final; los sustratos deberían fijarse previamente para que se conserve la disposición deseada. Estos tiempos de reacción largos son desventajosos así para el procesamiento adicional.
- 55 Por este motivo, el objetivo de la presente invención es poner a disposición composiciones de catalizador y composiciones de poliuretano reticulables que presenten una fase de inducción en la que la reactividad catalítica esté aún reducida, pero que tras este período de inducción presenten una alta reactividad y efecto catalítico para generar una reticulación rápida del sistema que va a reticularse. A este respecto, estos sistemas de catalizador
- 60
- 65

deberían ser adecuados para reacciones de reticulación a base de poliuretanos o por el contrario también poder utilizarse para reacciones de reticulación de sistemas reticulantes a través de condensación de silano. Del mismo modo, es un requisito que las composiciones catalizadoras puedan mezclarse en un sistema de 1 componente o en un sistema de 2 componentes y dar como resultado ahí composiciones estables durante el almacenamiento.

El objeto de la invención es una composición reticulable que contiene polímeros reactivos seleccionados de (i) prepolímeros que presentan grupos NCO reactivos, o (ii) polímeros que presentan grupos silano reactivos, dado el caso, aditivos adicionales, y al menos un catalizador a base de metal, conteniendo la composición hasta el 10 % en peso de una sustancia retardante seleccionada de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o trifenoles con tres grupos OH adyacentes.

Otro objeto de la invención es una composición de catalizador a base de compuestos con átomos de metal que están seleccionados de Sn, Ti, Zn, Pb, Bi, Fe, Co o Ni y como ligandos una sustancia retardante seleccionada de compuestos de 5, 6 o 7 anillos de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o 2,3,4- o 3,4,5-trifenoles, dado el caso sustituidos. Otro objeto de la invención es el uso de tales composiciones de catalizador para reticular composiciones poliméricas que se reticulan a través de la reacción NCO/OH o a través de la condensación de SiOR.

Las composiciones de acuerdo con la invención son aquellas que contiene al menos un polímero que presenta grupos NCO o grupos silano. A este respecto, puede tratarse de polímeros que contienen grupos funcionales en la cadena polimérica, puede tratarse de oligómeros con los grupos funcionales correspondientes o de mezclas. Las composiciones de acuerdo con la invención también son aquellas que contienen poliisocianatos monoméricos u oligoméricos que se reticulan con polímeros que presentan al menos dos grupos reactivos con grupos NCO. Las composiciones pueden contener aún otros componentes.

Una composición de acuerdo con la invención puede ser una composición de 2 componentes que contenga como un componente prepolímeros que contienen grupos NCO o poliisocianatos, que contenga como segundo componente al menos un reticulante que presenta al menos dos grupos funcionales que reaccionan con grupos NCO, junto con otros aditivos. Otra composición de acuerdo con la invención puede ser una composición de 1 componente que contenga un prepolímero que contiene grupos NCO, junto con otros aditivos. Otra composición de acuerdo con la invención puede ser una composición que contenga un prepolímero que contiene grupos silano, junto con otros aditivos.

Además, en un componente está contenido un catalizador de metal y al menos una sustancia retardante necesaria de acuerdo con la invención, por ejemplo,  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas, como compuestos de 5, 6 o 7 anillos de  $\alpha$ -hidroxicetonas y/o derivados de 2,3,4- o 3,4,5-trifenol, dado el caso sustituidos.

Ejemplos de polímeros que portan grupos NCO son prepolímeros de poliuretano con al menos dos grupos isocianato que pueden obtenerse, por ejemplo, por la reacción de un componente polioliol con un isocianato al menos difuncional en el exceso estequiométrico.

En el sentido de la presente invención, los prepolímeros de PU son productos de reacción de compuestos que portan grupos OH o grupos NH con un exceso de poliisocianatos. El experto conoce los polímeros y poliisocianatos que pueden utilizarse durante la síntesis de los prepolímeros de PU. A este respecto, se trata de polioles o compuestos correspondientes con grupos amino primarios y/o secundarios conocidos para la aplicación de adhesivo. Para la síntesis de estos prepolímeros son especialmente adecuados polioles con un peso molecular de hasta 20 000 g/mol (peso molecular promedio, MN, como puede determinarse por GPC). A este respecto, por ejemplo, puede tratarse de polioles a base de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliacrilatos, alquilenpolioles o, como otra forma de realización, compuestos análogos con grupos NH.

A este respecto, el componente polioliol o la poliamina puede tener bajo peso molecular, por ejemplo, de aproximadamente 60 g/mol a 1500 g/mol, pero también pueden hacerse reaccionar polímeros de mayor peso molecular, por ejemplo, aquellos con un peso molecular de 1500 a 20 000 g/mol. También es posible hacer reaccionar compuestos con varios grupos funcionales; preferentemente, deberían estar presentes en promedio dos grupos reactivos en el polímero. Son preferentes compuestos de partida que contienen grupos OH, especialmente dioles.

Durante la síntesis de prepolímeros, pueden utilizarse como poliisocianatos los poliisocianatos conocidos en sí con dos o más grupos isocianato. Poliisocianatos adecuados son isocianatos aromáticos, isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Ejemplos son diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4- o 4,4'-difenilmetano (MDI) y mezclas de los isómeros, MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de di- y tetraalquilendifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3- o 1,4-fenileno, los isómeros del diisocianato de tolueno (TDI), ciclohexano de 1-metil-2,4-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos que contienen fósforo o halógeno, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, triisocianato de metilentrifenilto (MIT), 1,4-

diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano o diisocianato de ácidos grasos dímeros. También pueden utilizarse isocianatos polifuncionales, como los que se producen por la trimerización o la oligomerización de diisocianatos o por la reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o grupos amino. Preferentemente, se utilizan diisocianatos.

El control de reacción puede verse afectado por la cantidad de los isocianatos. Si se utiliza un gran exceso de isocianatos, se producen prepolímeros de PU en los que los grupos OH se han funcionalizado en grupos isocianato. A este respecto, solo se comprueba un pequeño aumento del peso molecular. Si se utilizan menores cantidades de isocianatos o si la reacción se lleva a cabo por etapas, se conoce que se aumenta el peso molecular del prepolímero en comparación con los compuestos de partida. En conjunto, en este caso debe garantizarse que se utiliza un exceso de isocianatos con respecto a la reacción total.

La reacción del compuesto polioliol con los isocianatos puede realizarse de modo conocido. Es posible que en la mezcla de reacción estén presentes isocianatos sin reaccionar. Otro sistema de funcionamiento garantiza, por el tipo de control de reacción, que en la mezcla solo están presentes pequeños porcentajes de isocianatos monoméricos no reaccionados. Otro sistema de funcionamiento separa por destilación diisocianatos no reaccionados, de manera que pueden prepararse productos especialmente con pocos monómeros.

Para la invención pueden utilizarse los prepolímeros de PU conocidos con grupos NCO reactivos. El experto los conoce y también pueden obtenerse comercialmente. En el contexto de esta invención, son especialmente preferentes prepolímeros de PU que se han preparado a base de polioles de poliéster por reacción con diisocianatos. Por regla general, en el contexto de la presente invención, los prepolímeros de PU adecuados presentan un peso molecular de 500 a aproximadamente 30 000 g/mol, preferentemente de hasta 15 000 g/mol, especialmente de 1000 a 5000 g/mol ( $M_N$ , peso molecular promedio, como se determina por GPC contra estándar de poliestireno).

En el contexto de esta invención, por prepolímeros de PU también deberían entenderse mezclas de prepolímeros con otros poliisocianatos iguales o distintos. Estos pueden estar contenidos ya durante la reacción de preparación de los prepolímeros, pero también pueden añadirse posteriormente a la composición. Otra forma de realización como composición de NCO de 2 componentes utiliza como componente reactivo de NCO solo poliisocianatos que no se han seguido reaccionando. En el caso de los poliisocianatos, puede tratarse de isocianatos alifáticos, aromáticos o poliméricos que ya se han especificado anteriormente.

En los prepolímeros de PU adecuados o los poliisocianatos pueden estar contenidos aún otros aditivos y sustancias auxiliares. Hay que fijarse en que en este caso solo se añadan aquellos componentes que no pueden reaccionar con los grupos isocianato.

Los prepolímeros anteriormente mencionados pueden utilizarse como PU de 1 componente. Se reticulan entonces con agua o humedad. Una forma de realización preferente utiliza tales prepolímeros como PU de 2 componentes. Entonces es necesario mezclar otro componente B para dar lugar a una composición de PU de 2 componentes de acuerdo con la invención inmediatamente antes de la aplicación, que se reticula con los prepolímeros reactivos.

Este componente B debe contener al menos un compuesto que presente al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. A este respecto, por ejemplo, puede tratarse de grupos SH, COOH, NH u OH; son especialmente preferentes polioles, pudiéndose tratar también de mezclas de polioles de distinta estructura química o de distinto peso molecular. Estos compuestos actúan como reticulantes.

Como componente de polioliol para usar en el componente B es adecuada una pluralidad de polioles. Por ejemplo, puede tratarse de aquellos con dos a 10 grupos OH por molécula. Pueden ser compuestos alifáticos, puede tratarse de compuestos aromáticos, también pueden utilizarse polímeros que portan un número suficiente de grupos OH. Puede tratarse de grupos OH primarios o secundarios, siempre que haya una reactividad suficiente con los grupos isocianato.

Ejemplos de tales polioles son polioles alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular con preferentemente dos a diez grupos OH, especialmente con 2 a 36 átomos de C. Ejemplos de ello son polioles C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub>, como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-14, hexanodiol-16, octanodiol-18, dioles de ácidos grasos dímeros, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar; polioles de 1 anillo, como resorcinol, pirogalol, hidroquinona y sus derivados u otros polioles aromáticos.

Otros grupos de compuestos polioliol adecuados son lactonas o poliacetales poliméricos, siempre que estos presenten al menos dos grupos funcionales y un peso molecular adecuado correspondiente. Del mismo modo, como compuestos polioliol son adecuados poli(met)acrilatos funcionales con OH. Tales poli(met)acrilatos pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, portando un número de los monómeros adicionalmente un grupo OH. Otro grupo de polioles son poliuretanos que contienen grupos OH. A este respecto, los poliuretanos conocidos pueden prepararse como producto de reacción de polioles y con un exceso de isocianatos.

Otro grupo de polioles adecuados son, por ejemplo, poliéteres. A este respecto, se trata de productos de reacción de óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C con alcoholes de bajo peso molecular. Ejemplos de tales compuestos son polipropilenglicol, polietilenglicol, poli-THF.

5 Otro grupo adecuado de compuestos poliol son polioles de poliéster. Pueden utilizarse los polioles de poliéster conocidos para adhesivos. Por ejemplo, se trata de productos de reacción de dioles, especialmente dioles de alquileo o dioles de poliéter de bajo peso molecular con ácidos dicarboxílicos. A este respecto, puede tratarse de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos o mezclas de los mismos. Dado el caso, también pueden hacerse reaccionar ésteres de estos ácidos carboxílicos o anhídridos. El experto conoce tales polioles de poliéster en  
10 numerosas configuraciones.

Otros grupos de polioles adecuados son polioles de policarbonato. Estos pueden prepararse por reacción de dioles de bajo peso molecular con carbonatos cíclicos sublimados. El experto conoce tales polioles y pueden obtenerse  
15 comercialmente.

Los polioles pueden presentar un peso molecular de aproximadamente 50 a aproximadamente 20 000 g/mol, especialmente de 250 a 10 000 g/mol. Tales polioles están disponibles comercialmente.

Otra forma de realización de la invención utiliza polímeros, conteniendo el polímero  $-Si(OR)_n$  reaccionado con  $n = 2$  o 3. Estos sistemas reticulantes de silano son estables durante el almacenamiento en ausencia de agua. Como polímeros pueden utilizarse polímeros que contienen grupos reticulantes de silano reaccionados durante la  
20 preparación o posteriormente. Por ejemplo, puede tratarse de poliuretanos, poliacrilatos, poliolefinas, poliéteres, poliésteres, como homopolímero o copolímero, como copolímero en bloque o aleatorio. Los grupos silano pueden incorporarse por polimerización por la reacción con monómeros que contienen silano o por funcionalización posterior  
25 con compuestos bifuncionales que contienen silano que pueden hacerse reaccionar con grupos adecuados de los polímeros. Tales polímeros pueden presentar un peso molecular ( $M_N$ ) de hasta 20 000 g/mol. Especialmente, se trata de polímeros líquidos. Los polímeros que contienen silano correspondientes se conocen y pueden obtenerse comercialmente.

También se conocen sistemas reticulantes de silano de 2 componentes, pudiendo contener entonces el segundo componente asimismo prepolímeros de silano, pero siendo posible también usar silanos de bajo peso molecular en el segundo componente. Como alternativa, un segundo componente también puede contener agua. Adicionalmente,  
30 en este segundo componente pueden estar contenidos adicionalmente los aditivos y sustancias auxiliares conocidos habituales.

Las composiciones de 1 componente o de 2 componentes de acuerdo con la invención pueden contener además sustancias auxiliares. Estas deberían ser inertes frente a los grupos reactivos de los polímeros, así, deberían producir composiciones estables durante el almacenamiento. Entre estas se entienden sustancias que, por regla  
35 general, se añaden para modificar las propiedades de los componentes esenciales a la dirección deseada, por ejemplo, su procesabilidad, conservabilidad e incluso adaptar las propiedades de uso al ámbito de aplicación concreto. Ejemplos de ellas son colorantes muy distribuidos, cargas, agentes de dilatación, agentes humectantes, agentes tixotrópicos, resinas, agentes de conservación, estabilizadores, fotoestabilizadores, plastificantes, disolventes y/o agentes adhesivos.

Como cargas o pigmentos son adecuados compuestos inorgánicos no reactivos frente a isocianatos como creta, creta recubierta, cal en polvo, carbonatos de calcio y magnesio, óxidos e hidróxidos de aluminio, ácido silícico precipitado, zeolitas, bentonitas, vidrio, esferas huecas, dióxido de titanio, sulfato de bario u otros óxidos poco  
45 solubles, sulfatos carbonatos de metales, siempre que estos estén presentes como polvo, es decir, presenten un tamaño de grano entre 1 y 200  $\mu m$ , especialmente entre 3 y 50  $\mu m$ . Tales cargas están presentes de manera dispersada en la composición tras el mezclado.  
50

Como componente adicional, la composición de acuerdo con la invención puede contener resina taquificante. La resina provoca una adhesividad adicional. Ejemplos de ello son resinas de hidrocarburo aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, resinas naturales modificadas, colofonia, resinas de terpeno, copolímeros de ácido acrílico o  
55 polímeros de estireno.

Como componente opcional adicional pueden estar contenidos plastificantes. Estos se usan preferentemente para ajustar la viscosidad o la flexibilidad y deberían ser muy compatibles con los polímeros. Plastificantes adecuados son, por ejemplo, aceites blancos medicinales, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburo parafínicos, oligómeros de polipropileno, de polibuteno y de poliisopropeno, oligómeros de poliisopropeno y/o de polibutadieno  
60 hidrogenados, ésteres de benzoato, ftalatos, adipatos, polipropilenglicol o polibutilenglicol.

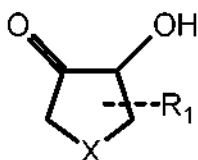
Además, pueden estar contenidos agentes de dilatación, agentes tixotrópicos, estabilizadores y/o fotoestabilizadores. El experto conoce tales aditivos para distintas finalidades de aplicación. Pueden añadirse  
65 disolventes, siempre que sean inertes frente a grupos NCO.

Una composición de acuerdo con la invención debe contener un catalizador de metal. A este respecto, se trata de compuestos que presentan un átomo de metal junto con restos orgánicos. Ejemplos son metales como estaño, titanio, zinc, plomo, bismuto, hierro, cobalto, níquel, calcio, bario, manganeso, vanadio, circonio y/o aluminio. Estos pueden estar presentes, por ejemplo, como sal de ácido carboxílico, quelato como, por ejemplo, acetilacetato, hidróxido, alcoholato, fenolato, óxido; también se conocen grupos mixtos en el catalizador de metal.

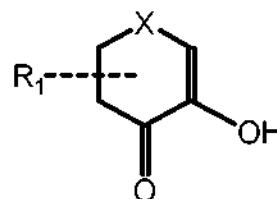
A este respecto, se trata especialmente de compuestos de Sn, Fe, Ti, Al, Bi o Zr como sal de ácido carboxílico, óxido, hidróxido o acetilacetato. La cantidad puede ascender del 0,001 al 10 % en peso con respecto a la composición total. Cantidades preferentes son del 0,01 al 5 % en peso, especialmente del 0,01 al 3 % en peso.

De acuerdo con la invención, la composición debe contener además hasta el 10 % en peso de al menos una sustancia retardante. Como sustancia retardante se entienden aquellos compuestos que al principio dejan desarrollar lentamente la reacción de reticulación junto con un catalizador de metal, pero con el tiempo la velocidad de reacción se vuelve más rápida. Esta puede hacerse reaccionar con el catalizador como compuesto quelante, puede añadirse con el catalizador como producto intermedio mixto o se añade en sí a la composición reticulante. La sustancia retardante se selecciona de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o trifenoles con tres grupos OH adyacentes. Las  $\alpha$ -hidroxicetonas pueden presentar distintas estructuras. Por ejemplo, puede tratarse de compuestos alifáticos o cicloalifáticos; también pueden utilizarse compuestos aromáticos con uno o varios anillos de fenilo fusionados. Pueden presentar sustituyentes en la estructura fundamental; también es posible utilizar sustancias con varios grupos similares. Como otra clase de sustancias con los efectos de acuerdo con la invención también pueden utilizarse trifenoles con tres grupos OH fenólicos adyacentes. Asimismo, estos pueden portar sustituyentes, como sustituyentes de alquilo o anillos aromáticos.

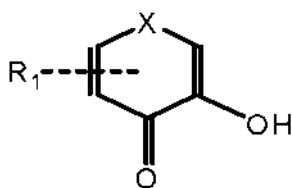
En el caso de las  $\alpha$ -hidroxicetonas, se trata especialmente de estructuras cíclicas de 5, 6 o 7 anillos que presentan un grupo cetónico y un grupo  $\alpha$ -OH adyacente. También pueden estar contenidos heteroátomos en el anillo, por ejemplo, O, N o S. También pueden estar contenidos uno o varios sustituyentes de alquilo o de arilo que, dado el caso, también pueden estar sustituidos. También son posibles grupos insaturados. Clases de compuestos adecuados pueden representarse por las Fórmulas (I), (II), (III), (IV) o (V), pudiendo estar contenidos de uno a tres restos R1 en el anillo.



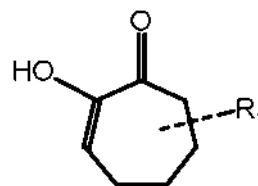
(I)



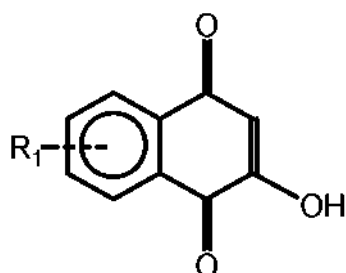
(II)



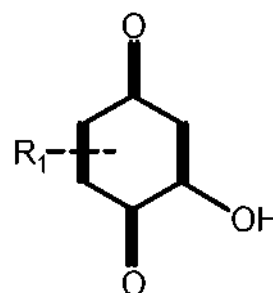
(III)



(IV)



(V)



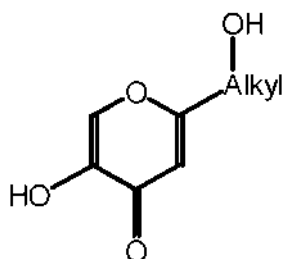
(VI)

Con X = NH, O, S

R<sub>1</sub> = alquilo C1 a C12; restos alquilo cíclicos de 5 o 6 anillos, restos alquilo sustituidos con OH, restos alquilo con grupos éter, éster, amida, carboxilo; restos arilo o hidrógeno.

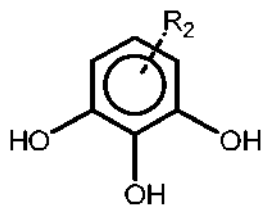
5 Ejemplos de compuestos alifáticos adecuados son hidroxicetonas que presentan al menos un grupo OH en la posición α. Especialmente, también son adecuados formas vinílogas de 1,2-dicetonas. Son especialmente adecuadas hidroxicetonas cíclicas. Tales compuestos pueden presentar uno o varios sustituyentes. Como sustituyentes R<sub>1</sub> son preferentes grupos alquilo cíclicos o lineales; también pueden formar anillos aromáticos. Del mismo modo, los restos R<sub>1</sub> pueden presentar sustituyentes adicionales, como grupos insaturados, grupos OH  
10 adicionales, grupos carboxilo, grupos éster o amida o grupos éter. Varias estructuras de hidroxicetonas también pueden estar unidas entre sí a través de R<sub>1</sub>. Por ejemplo, pueden seleccionarse hidroxi-4-pironas, furanonas, tiofuranonas, 1-alquilpirroles, benzoquinonas, naftoquinonas, piranonas, hidropiridinonas o estructuras cetónicas de 7 anillos correspondientes. Ejemplos de ello son 2,5-dimetil-4-hidroxi-furanona, 2-hidroxi-4-hidroxi-furanona, 2-  
15 hidroxil-1,4-naftoquinona, maltol, etilmaltol, ácido kójico, α-tropolona, 5-alquil-tropolona, 5-hidroxi-5-alquil-tropolona, β-tujaplicina, flavonol, morina, fisetina o estructuras correspondientes.

20 Preferentemente, son adecuadas α-hidroxicetonas cíclicas con 5, 6 o 7 estructuras de anillo que presentan un grupo hidroxialquilo adicional, por ejemplo, un grupo CH<sub>2</sub>-OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH o un grupo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-OH, especialmente como se representa en la Fórmula (VI).



(VII)

25 Otra forma de realización de la invención utiliza como sustancia retardante trifenoles con tres grupos OH adyacentes. A este respecto, se trata de compuestos de la Fórmula general



(VIII)

30 En la que R<sub>2</sub> = H; restos alquilo C1 a C12; restos alquilo cíclicos de 5 o 6 anillos, tales restos alquilo con grupos amino, éter, carboxilo, éster, amida; restos alquilo sustituidos con OH; o pueden ser 6 anillos aromáticos. Especialmente, son adecuados sustituyentes OH, COOH o éster. Ejemplos de ello son ácido gálico, ésteres de ácido gálico con alcoholes C1, C2, C3 a C12, tanino, pirogalol, 5-alquil-pirogalol o compuestos que presentan varios de tales sustituyentes de trifenol. Especialmente, son adecuados derivados de fenol 1- R<sub>2</sub>-3,4,5-OH, en la que R<sub>2</sub> debería significar restos alquilo o restos cicloalquilo sustituidos con grupos funcionales que contienen oxígeno.

35 Las sustancias retardantes también pueden contener varios grupos funcionales similares. Sin embargo, en conjunto, el peso molecular debería encontrarse por debajo de 500 g/mol. La cantidad se selecciona de manera que una composición de acuerdo con la invención contiene hasta el 10 % en peso de las α-hidroxicetonas y/o trifenoles, especialmente del 0,001 al 5 % en peso. A este respecto, con respecto al átomo de metal, deberían estar contenidos de 0,25 a 4 mol de un compuesto retardante, o bien de manera individual o incluso como mezcla. La cantidad puede  
40 seleccionarse de manera que la velocidad de reacción se adapta a los requisitos de la aplicación.

Independientemente de una teoría, se supone que los compuestos retardantes forman un complejo con el átomo de metal, que muestra entonces el efecto catalítico deseado.

45 Un objeto de la invención es una composición de catalizador de al menos uno de los compuestos de metal anteriormente mencionados y del compuesto retardante, como la α-hidroxicetona y/o el trifenol dado el caso sustituido. A este respecto, las sustancias pueden seleccionarse de manera que la mezcla de catalizador es incolora.

La composición de catalizador puede ser líquida en sí, pero también es posible que esta esté presente de manera disuelta o dispersada en disolventes, aceites y plastificantes no reactivos. Puesto que solo se utilizan pequeñas cantidades de la mezcla de catalizador en una composición reticulable, no es esencial una cantidad de disolvente añadida. Otra forma de realización utiliza la composición de catalizador sobre un material de soporte sólido, por ejemplo, polímeros inertes en polvo o polvos inorgánicos con superficie grande. A este respecto, el compuesto retardante también se une entonces sobre la superficie del material de soporte. Otra forma de realización une químicamente la sustancia retardante a un esqueleto polimérico, y agrega entonces a este producto de reacción un compuesto de metal adecuado. La mezcla de catalizador de acuerdo con la invención contiene una sustancia retardante. Para obtener las propiedades de catalizador deseadas, en una forma de realización resulta apropiado si no está contenido ningún otro compuesto catalíticamente activo. Por ejemplo, no debería estar contenido ningún compuesto amino o terc.-amino adicional.

Formas de realización especiales de la invención utilizan mezclas de catalizador que contienen Sn o Bi como átomo de metal. Otras formas de realización utilizan compuestos retardantes que no contienen especialmente en el sustituyente ningún átomo de azufre o de nitrógeno y ningún grupo tiol. Otra forma de realización preferente utiliza compuestos retardantes que, adicionalmente a los grupos complejantes, presenta aún al menos otro grupo funcional especialmente en el resto R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub>, por ejemplo, grupos OH, éster o carboxilo.

Estas mezclas de catalizador pueden utilizarse para la catálisis de sistemas de 1 o de 2 componentes. Especialmente, son adecuadas para composiciones que pueden reticularse por una reacción NCO-OH o una condensación de silano.

En el caso de las composiciones de acuerdo con la invención, se trata de composiciones reticulantes de 1 componente o de 2 componentes. Estas contienen uno o varios polímeros que presentan grupos reactivos, por ejemplo, grupos isocianatos o grupos silano hidrolizables. Adicionalmente a los polímeros, pueden estar contenidos otros componentes, por ejemplo, resinas, plastificantes, agentes adhesivos, diluyentes reactivos, disolventes, pigmentos o cargas, como ya se ha especificado anteriormente. Dado el caso, es posible que las composiciones contengan cocatalizadores conocidos en sí, por ejemplo, aminas terciarias, como DABCO, DBU, DBN o aminas poliméricas.

En el caso de los sistemas de 1 componente, puede tratarse de polímeros que presentan grupos NCO. Si se aplica la composición, se expone después a la humedad ambiental. Estos sistemas NCO se reticulan junto con la humedad presente sobre el sustrato y la humedad ambiental. Esto se acelera por catalizadores de acuerdo con la presente invención.

Otra forma de realización utiliza como sistema de 1 componente polímeros que puede reticularse a través de grupos alcoxisilano. Si se aplica la composición, se expone después a la humedad ambiental. Estos sistemas se reticulan junto con la humedad presente sobre el sustrato y la humedad ambiental. Esto puede acelerarse asimismo por catalizadores de acuerdo con la presente invención.

Una forma de realización especialmente preferente utiliza agentes de recubrimiento de 2 componentes. A este respecto, un componente puede ser un componente que contiene NCO. A este respecto, puede tratarse de isocianatos monoméricos u oligoméricos, pero también es posible que se utilicen los prepolímeros de PU que contienen NCO anteriormente mencionados. Los componentes adicionales deberían contener polímeros que portan grupos que pueden reaccionar con los grupos NCO del primer componente. Tras el mezclado, ambos componentes reaccionan habitualmente de manera espontánea. Esta reacción puede acelerarse por los catalizadores de acuerdo con la invención. Resulta preferente si la composición de catalizador está presente mezclada en el componente OH.

También pueden utilizarse composiciones de 2 componentes junto con la mezcla de catalizador de acuerdo con la invención, que constan de los sistemas de NCO o de silano de 1 componente anteriormente descritos. El segundo componente puede contener entonces polímeros y aditivos inertes y compatibles habituales, pero contiene adicionalmente una cantidad de agua suficiente para la reticulación. Una mezcla de ambos componentes da como resultado entonces asimismo una composición reticulante.

En la forma de realización de la reticulación de sistemas reactivos de NCO, es posible que la  $\alpha$ -hidroxicetona cíclica o el trifenol dado el caso sustituido se incorpore a la masa reticulada durante la reacción de reticulación. Los grupos funcionales también pueden reaccionar con los grupos NCO. Esto da como resultado masas reticuladas que contienen un ligando formador de complejos incorporado permanentemente. Con ello también puede obtenerse una migración reducida del catalizador de metal.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse como adhesivo, sellador, masa de relleno o agente de recubrimiento. A este respecto, los agentes de recubrimiento están habitualmente en estado muy fluido, de manera que pueden aplicarse y se extienden sobre una superficie de sustrato. En la forma de realización como sellador, están seleccionadas habitualmente composiciones más viscosas que frecuentemente no fluyen en sí. Pueden presentar propiedades tixotrópicas, es decir, tras la aplicación conforman rápidamente un límite de fluencia, de manera que las masas aplicadas ya no fluyen o se deslizan. En la forma de realización como adhesivo, se



conocen adhesivos fluidos y tixotrópicos. También son posibles formas de realización que no contengan ningún disolvente o plastificante.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen un catalizador de átomos de metal y compuestos retardantes. Por la mezcla del catalizador con la composición de 2 componentes no se ve afectada la estabilidad de almacenamiento en el estado anhidro o en el estado de los componentes separados. Cuando se mezclan o aplican las composiciones de 1 componente o preferentemente de 2 componentes, se inicia la reacción de reticulación. A este respecto, la reacción inicial se retrasa por la composición de catalizador, es decir, en los primeros minutos tras la mezcla de los componentes, solo aparece una reacción lenta. Este espacio de tiempo se denomina período de inducción. Tras el transcurso del período de inducción, aumenta el efecto catalítico de las mezclas de catalizador de acuerdo con la invención en los sistemas reticulantes. La reacción de reticulación se acelera considerablemente; esto se manifiesta, por ejemplo, por un aumento de la viscosidad o por un incremento rápido de la reticulación.

15 Las composiciones de catalizador de acuerdo con la invención pueden prepararse por separado. Son estables durante el almacenamiento y en las composiciones reticulables tampoco dan como resultado una reacción prematura de los componentes. Las composiciones reticulables que contienen las mezclas de catalizador adecuadas dan por el resultado, tras el procesamiento sobre los sustratos, masas que, inmediatamente tras la aplicación o tras la adhesión, pueden modificarse en su posicionamiento mutuo y mejorarse. Sin embargo, tras el transcurso del período de inducción, se realiza una reacción de reticulación rápida. A este respecto, se deduce que los sustratos pegados pueden procesarse posteriormente poco tiempo tras la unión, sin que se vea afectada la unión adhesiva.

La invención se explica con más detalle por los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1:

25 Se prepara una mezcla de poliol líquida de trimetilolpropano (aproximadamente el 3,8 %) y un poliol de poliéster de ácido adípico/neopentilglicol (M aproximadamente 530 g/mol, índice de hidroxilo = 210) con un índice de OH total de 250 mg de KOH/g de cuerpos sólidos. A esto se mezclan el 0,01 % de DOTL (catalizador de estaño) (componente 1).

30 Este componente de poliol se mezcla a 40 °C de acuerdo con el peso 1:1 con Desmodur N 3300 (isocianurato de HDI).

35 Después, la reacción se determina a 40 °C por la medición de la viscosidad (Brookfield RVDT-II, según la norma EN ISO 2555). Las series de ensayos se llevan a cabo con:

- V1: como se ha descrito (comparación)
- V2: + 0,1 % de DOTL (comparación)
- V3: V2 + 0,1 % de ácido kójico
- 40 V4: V2 + 0,25 % de ácido kójico
- V5: V2 + 0,15 % de ácido gálico
- V6: V2 + 0,3 % de 8-OH-quinolina (ensayo comparativo)

Tabla de viscosidad.

45

Viscosidad mPas	V1	V2 Comparación	V3	V4	V5	V6 Comparación
2 min		4000				
4 min		9000	< 2000	< 2000	< 2000	< 2000
8 min		90 000	< 2000	< 2000	< 2000	< 2000
20 min		no apreciable	< 2000	< 2000	< 2000	< 2000
40 min	8000		2000	2000	< 2000	2000
60 min	17 000		3000	2500	< 2000	3000
80 min	40 000		4000	3000	2000	4000
100 min	90 000		6000	4000	3000	9000
Valor NCO						
72 h	2,1			1,6		2,5
96 h	2,4		0	0		1,9
168 h	0					

La reticulación completa se determinó por espectroscopía de IR a través del grupo NCO. (Altura de pico por encima de la línea de base)

Los ensayos de acuerdo con la invención muestran una reacción lenta al principio, pero una reticulación completa más rápida.

5 Se pegan láminas con el adhesivo V1 (comparación) y con V4. Las muestras pegadas se almacenan a 25 °C y en un entorno normal.

Estructura 1: PET 12 µm / PE 70 µm  
Estructura 2: PET 12 µm / CPP 50 mm

10 Peso de revestimiento 2 g/m<sup>2</sup>, almacenamiento/curado a 25 °C

Se determina el tiempo en el que se comprueba una grieta estructural.

15 S1/V1 4 d, 3,5 N/15 mm (comparación)  
S1/V4 3 d, 3,4 N/15 mm  
S2/V1 7 d, 2,3 N/15 mm (comparación)  
S2/V4 4 d, 2,2 N/15 mm

20 Las adhesiones de acuerdo con la invención muestran un curado más rápido con mayor tiempo de procesamiento.

25 A partir de V4 y V6 se prepara un laminado de láminas de 12 µm de PET y 70 µm de CPP con un peso de capa de 2 g/m<sup>2</sup> y se cura a 25 °C durante 14 días. Se preparan bolsas de 14,4 x 14,4 cm, se llenan con 100 ml de agua o con el 3 % de ácido acético y se cierran mediante sellado. Después, las muestras se calientan en autoclave durante 30 minutos a 121 °C y el material de relleno (agua, ácido acético) se investiga en cuanto a componentes de catalizador.

No puede encontrarse Sn y ácido kójico de V4 por encima del límite de detección. En el ensayo comparativo V6 puede comprobarse 8-hidroxiquinolina en ambas soluciones.

30 Ejemplo 2:

Se prepara un componente de polioliol a partir de aceite de ricino (50 %) y creta (50 %). Para esto, se mezcla el 0,02 % de DOTL (catalizador de estaño).

35 Este componente se mezcla con MDI bruto en la relación 4:1.

La viscosidad inicial asciende a 1500 mPas (25 °C). Se determina el tiempo hasta llegar a 100 000 mPas.

40 V7 sin sustancia retardante: 17 min (comparación)  
V8 con adicionalmente el 0,05 % de ácido kójico: 102 min

La composición de acuerdo con la invención muestra un efecto retardante incluso para tales masas de relleno.

45 Ejemplo 3:

Se prepara un prepolímero a partir de PPG 400 y PPG 1000 (1:1) y 4,4-MDI, que contiene un resto de contenido de NCO del 13 %.

50 Para esto, como segundo componente se añade una mezcla de polioliol de poliéster diol de PPG (1000) / triol de PPG (450) / triol de PPG (1000) en 10/10/80. (NCO:OH = 1,4:1)

Dado el caso, el catalizador DOTL (catalizador de estaño) se mezcla en el componente de polioliol junto con la sustancia retardante.

55 Después, la reacción se determina a 40 °C por la medición de la viscosidad.

Las series de ensayos se llevan a cabo con:

60 V9: Ejemplo 3 sin catalizador (comparación)  
V10: V9 + 0,1 % de DOTL (comparación)  
V11: V9 + 0,25 % de tanino  
V12: V9 + 0,1 % de ácido kójico  
V13: V9 + 0,25 % de ácido kójico  
V14: V9 + 0,5 % de ácido gálico  
65 V15: V9 + 0,5 % de catecol (comparación)  
V16: V9 + 0,5 % de ácido 3,4-hidroxi-cinámico (comparación)

## ES 2 623 230 T3

Tabla de viscosidad.

	V9 comp.	V10 comp.	V11	V 12	V 13	V 14	V 15 comp.	V 16 comp.
<u>Viscosidad mPas</u>								
2 min	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
4 min	2000	2500	2000	2000	2000	2000	2800	2500
8 min	2000	4000	2000	2000	2000	2000	3500	3000
16 min	2000	9500	2200	2100	2000	2000	7500	6000
20 min	2100	17 000	2400	2400	2100	2000	10 000	8000
30 min	2800	49000	3000	4000	3000	2300	> 50 000	20000
40 min	4000	> 50 000	6000	7500	4500	5000		> 50 000
60 min	6500		10 000	12 000	8000	8000		

5 La velocidad de reacción, medida como aumento de la viscosidad, muestra un retraso en la reacción incluso con reticulación a través de isocianatos aromáticos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición reticulable que contiene polímeros reactivos seleccionados de (i) prepolímeros que presentan grupos NCO reactivos, o (ii) polímeros que presentan grupos silano reactivos, dado el caso, aditivos adicionales, y al menos un catalizador a base de metal, conteniendo la composición hasta el 10 % en peso de una sustancia retardante seleccionada de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o trifenoles con tres grupos OH adyacentes.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el catalizador se selecciona de compuestos de Ca, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Ti, V, Zr, Zn, Sn, Pb o Bi.
3. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que como  $\alpha$ -hidroxicetona cíclica se utilizan compuestos de 5, 6 o 7 anillos y como trifenol se utilizan derivados de 2,3,4- o 3,4,5-OH sustituidos con 1-alquilo.
- 15 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la sustancia retardante está contenida con de 0,25 a 4 mol por mol del compuesto de metal.
- 20 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la sustancia retardante presenta al menos otro grupo OH, COOH o éster.
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la sustancia retardante presenta una masa molar por debajo de 500 g/mol o está unida a un portador sólido.
- 25 7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se trata de una composición de 2 componentes de PU.
8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada por que el catalizador y la sustancia retardante están presentes en el componente OH de la composición de 2 componentes de PU.
- 30 9. Composición según la reivindicación 8, caracterizada por que tras la reticulación de la composición, la sustancia retardante está unida químicamente a la red de una composición de poliuretano.
- 35 10. Composición de catalizador para reacciones de reticulación de sistemas reactivos de NCO-OH o reactivos de Si(OR), conteniendo el catalizador un átomo de metal seleccionado de Sn, Zn, Ti, Zr, Pb, Bi, Fe, Co, Ni, Mn, V o Al y una sustancia retardante seleccionada de compuestos de 5, 6 o 7 anillos de  $\alpha$ -hidroxicetonas cíclicas y/o derivados de 1-alquil-2,3,4- o 3,4,5-trifenol.
- 40 11. Composición de catalizador según la reivindicación 10, caracterizada por que la sustancia retardante presenta al menos otro grupo funcional, preferentemente un grupo OH, éster o COOH.
- 45 12. Composición de catalizador según la reivindicación 10 u 11, caracterizada por que la sustancia retardante está contenida con de 0,25 a 4 mol con respecto al átomo de metal.
13. Uso de una composición de catalizador según la reivindicación 10 a 12 a partir de un catalizador de metal y sustancias retardantes como catalizador en composiciones de PU reticulantes o en sistemas reticulantes de silano.
14. Uso según la reivindicación 13, utilizándose una composición reticulable según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 15. Uso según la reivindicación 13 o 14 para preparar adhesivos, selladores o masas de relleno reticulantes de 2 componentes de PU o de 1 componente de PU.