(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 772**

(51) Int. CI.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2003 PCT/EP2003/00456**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2003 WO03059978**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2003 E 03729482 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 1470173**

(54) Título: **Composición de poliuretano de dos componentes con resistencia temprana elevada**

(30) Prioridad:

18.01.2002 EP 02001289
26.07.2002 EP 02016729
26.07.2002 EP 02016755

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BURCKHARDT, URS;
STADELMANN, URSULA y
KONSTANZER, MARTIN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 de dos componentes con resistencia temprana elevada

Campo técnico

La invención se refiere a composiciones de poliuretano de dos componentes con una resistencia temprana elevada, constituidas por un primer componente (A), que se endurece únicamente mediante reacción con humedad del aire, y un segundo componente (B), que contiene agua enlazada de manera reversible a un material soporte.

Estado de la técnica

Las composiciones de poliuretano se emplean, entre otras cosas, para pegados, hermetizaciones y revestimientos de diversos tipos. Éstas son apropiadas especialmente para pegados o hermetizaciones que requieren una elasticidad de la unión por pegado. Para ciertas aplicaciones de pegado es necesario que la unión por pegado se exponga a una carga mecánica ya tras la aplicación del pegamento, por ejemplo ya que los componentes pegados se mueven, o ya que se debe eliminar una fijación eventual. Para posibilitar tales cargas prematuras, para un pegamento es ventajoso que presente una resistencia temprana elevada; es decir, la unión por pegado es apta para carga hasta un cierto grado, antes de que se efectúe un endurecimiento completo. Los requisitos operativos en la resistencia temprana respecto a momento y carga mecánica varían en gran medida según aplicación, y dependen del proceso de producción concreto, del peso de los componentes pegados, así como del tipo de carga mecánica.

Con sistemas de poliuretano de dos componentes convencionales se pueden obtener resistencias tempranas elevadas, y precisamente en especial si contienen grupos amino primarios o secundarios en su segundo componente. No obstante, tales composiciones de poliuretano de dos componentes son complicadas en el manejo, ya que, por una parte, la proporción de mezcla determinada de ambos componentes se debe mantener muy exáctamente, y por otra parte el mezclado de los componentes se debe efectuar de modo muy conveniente y homogéneo. En caso contrario se produce un pegado deficiente, que no alcanza ni mucho menos las resistencias necesarias, o el sistema no se endurece en absoluto. El mezclado de ambos componentes, debido a la muy elevada reactividad de los grupos amino frente a los grupos isocianato, se debe efectuar muy rápida y eficientemente, y no permite interrupciones de proceso, ya que el mezclado se obtura en caso contrario. La alta reactividad conduce también a un endurecimiento muy rápido, y con ello a tiempos de elaboración muy cortos (períodos de vida útil y tiempos de bote abierto), debido a lo cual se puede dificultar, o incluso imposibilitar, una elaboración cuidadosa según aplicación.

Son más fáciles en el manejo las composiciones de poliuretano de un componente. Éstas contienen prepolímeros de poliuretano con grupos isocianato terminales, que reaccionan, y por consiguiente se reticulan en el caso de contacto con agua en forma de humedad del aire. Ya que el endurecimiento se efectúa por medio del contacto con humedad del aire, estos sistemas se endurecen de fuera hacia dentro, descendiendo hacia dentro la velocidad de endurecimiento, ya que el agua necesaria para el endurecimiento se debe difundir a través de la capa de material que se endurece, de grosor creciente. Debido al endurecimiento, relativamente lento, con tales composiciones de poliuretano de un componente se pueden obtener solo resistencias tempranas insatisfactorias.

Para solucionar el problema de la baja disponibilidad de agua, y con ella el lento endurecimiento en una composición de poliuretano de un componente, se desarrollaron sistemas en los que se introduce con mezclado agua en forma de un segundo componente hidratado para dar una composición de poliuretano de un componente, descrita, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 678 544. Estos sistemas disponen ciertamente de una velocidad de endurecimiento claramente elevada; pero presentan el inconveniente agravante de que, en el endurecimiento, tienden a la formación de burbujas interferentes, que pueden influir negativamente en la resistencia y el comportamiento de adhesión, por ejemplo, de una unión por pegado. La aparición de burbujas es un problema general de sistemas que contienen isocianato, que se endurecen con agua, ya que en la reacción entre grupos isocianato y agua se libera gas de dióxido de carbono (CO_2). En el caso de liberación rápida y solubilidad insuficiente en la composición, o difusión demasiado lenta a través de la misma hacia fuera, éste se puede acumular en forma de burbujas de gas, debido a lo cual el material endurecido se espuma en mayor o menor medida, lo que conduce frecuentemente a una interferencia sensible de las propiedades de empleo.

El documento US 4 469 857 describe un sistema de poliuretano de dos componentes, que contiene polienaminas como agentes de endurecimiento bloqueados en el primer componente que contiene isocianato, que se endurece también únicamente mediante reacción con humedad del aire. No obstante, las polienaminas presentan generalmente el inconveniente de que la estabilidad al almacenaje en combinación con compuestos que contienen isocianato es insuficiente, en especial en combinación con isocianatos reactivos aromáticos, como por ejemplo MDI y TDI.

El documento US 5 194 488 describe una masa de sellado de poliuretano de dos componentes para el pegado de lunas de automóviles con un endurecimiento rápido en un tiempo de elaboración relativamente largo, que está constituida por un primer componente que contiene isocianato, con un agente de endurecimiento bloqueado y un segundo componente hidratado, que libera el agua de manera retardada. Como agente de endurecimiento bloqueado se emplea preferentemente un tamiz molecular cargado con amina o una emamina o cetimina u oxazolidina. El empleo de tamices moleculares cargados con amina como agente de endurecimiento bloqueado en composiciones de poliuretano que contienen grupos isocianato, según la experiencia, conduce a una clara formación de burbujas en el endurecimiento. Además, el empleo de tamices moleculares ofrece solo un margen de acción limitado para la selección de las poliaminas empleables, ya que su tamaño se debe ajustar al tamaño de poro del tamiz molecular. Por lo tanto, solo entran en consideración diaminas reducidas, como etilendiamina. Tales aminas ejercen una fuerte influencia sobre las propiedades mecánicas de la composición endurecida; en especial se aumenta en gran medida la rigidez (módulo E), lo que es indeseable especialmente para pegados elásticos o hermetizaciones. El empleo de enaminas o cetiminas u oxazolidinas como agente de endurecimiento bloqueado en sistemas que contienen isocianato conduce, por otra parte, a problemas con la estabilidad al almacenaje del primer componente que contiene isocianato, en especial si están presentes isocianatos reactivos aromáticos, como por ejemplo MDI y TDI.

Hasta el momento no son conocidos sistemas prácticos en los que una pasta hidratada, o que libera agua, se mezcla para dar una composición de poliuretano que contiene isocianatos aromáticos, que también se endurece solo con humedad, y que no forman burbujas en el caso de endurecimiento y presentan una resistencia temprana elevada.

Descripción de la invención

Es tarea de la presente invención poner a disposición una composición de poliuretano de dos componentes, que presente una resistencia temprana elevada, que se endurezca rápidamente y, sin embargo, no forme burbujas.

Sorprendentemente se descubrió que esto se puede conseguir mediante una composición de poliuretano de dos componentes, en la que el primer componente (A) contiene al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, que se obtiene a partir de al menos un poliisocianato aromático y al menos un poliol, y al menos una polialdimina, que es obtenible a partir de al menos una poliamina con grupos amino alifáticos primarios y al menos un aldehído, que no presenta ninguna agrupación C-H en posición α respecto al grupo carbonilo, en la que, asimismo, el segundo componente (B) contiene agua enlazada a un material soporte.

Con tal composición de poliuretano de dos componentes se pueden formular sistemas prácticos que adquieren una resistencia temprana elevada y se endurecen rápidamente, sin que se produzcan burbujas. Además, de modo inesperado, se mostró que tales composiciones de poliuretano de dos componentes, a pesar de su rápido endurecimiento, muestran una excelente adherencia sobre diversas superficies de cuerpos moldeados. Esto es tanto más sorprendente en tanto que los sistemas de poliuretano reactivos de endurecimiento rápido presentan según la experiencia una adherencia significativamente peor que los de endurecimiento lento. Además, ya el primer componente (A) en si mismo forma una composición de poliuretano práctica de un componente, que se puede endurecer mediante humedad del aire. En este caso, las propiedades mecánicas tras endurecimiento de la composición de poliuretano de un componente, que se endurece lentamente a través de humedad del aire, correspondientemente al primer componente (A) de la composición de poliuretano de dos componentes según la invención, son tan buenas como las de la composición de dos componentes según la invención, en la que el agua enlazada a un material soporte conduce a un rápido endurecimiento.

Vía para la realización de la invención

La presente invención se refiere a una composición de dos componentes en la que el primer componente (A) contiene al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, que se obtiene a partir de al menos un poliisocianato aromático y al menos un poliol, y al menos una polialdimina, que es obtenible a partir de al menos una poliamina con grupos amino alifáticos primarios y al menos un aldehído, que no presenta ninguna agrupación CH en posición α respecto al grupo carbonilo, así como en la que el segundo componente (B) contiene agua enlazada a un material soporte de manera reversible.

En el presente documento, en “polialdimina“, “poliol“, “poliisocianato“, “poliamina“, se entiende por “poli“ moléculas que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales respectivos.

En el presente documento, el concepto “poliuretano“ comprende todos los polímeros que se obtienen según el procedimiento de poliadición de diisocianato. Esto incluye también aquellos polímeros que están casi libres o

completamente libres de grupos uretano, como poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos, policarbodiimidas, etc.

En el presente documento, el concepto “poliaminas con grupos amino alifáticos primarios“ designa siempre compuestos que contienen formalmente dos o más grupos NH_2, que están unidos a un resto alifático, cicloalifático o arilalifático. Por consiguiente, éstos se diferencian de las aminas aromáticas, en las que los grupos amino están unidos directamente a un resto aromático, como por ejemplo en anilina o 2-aminopiridina.

En el presente documento, el concepto “aldehído, que no presenta ninguna agrupación C-H en posición α respecto al grupo carbonilo“ designa un aldehído o un compuesto que contiene grupos formilo, en el que el átomo de carbono que está en posición α (posición 2) respecto al grupo formilo no presenta ningún enlace con un átomo de hidrógeno. Con otras palabras, en este caso se trata de un aldehído que no es enolizable, es decir, que no presenta tautomería ceto-enol.

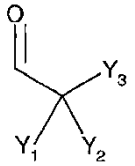
La polialdimina se puede obtener a partir de al menos una poliamina con grupos amino alifáticos primarios y al menos un aldehído mediante una reacción de condensación bajo eliminación de agua. Tales reacciones de condensación son perfectamente conocidas y se describen, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. XI/2, páginas 73 y siguientes.

Como poliaminas con grupos amino alifáticos primarios para la obtención de la polialdimina entran en consideración las poliaminas conocidas en la química de poliuretanos, como se emplean, entre otros, para poliuretanos de dos componentes. Cítense como ejemplos las siguientes: poliaminas alifáticas, como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- y 1,4-butanodiamina, 1,3- y 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y mezclas de las mismas, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, metil-bis-(3-amino-propil)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilendiamina, poliaminas cicloalifáticas, como 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-etilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3,5-dimetilciclohexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-tri-metilciclohexano (= isoforondiamina o IPDA), 2- y 4-metil-1,3-diaminociclohexano y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano, 1-ciclohexilamino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA, producido por Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDA), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]-undecano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, poliaminas alifáticas que contienen grupos éter, como bis-(2-aminoetil)éter, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y oligómeros superiores de las mismas, polioxialquilen-poliaminas teóricamente con dos o tres grupos amino, disponibles, a modo de ejemplo, bajo el nombre Jeffamine® (producidas por Huntsman Chemicals), así como mezclas de las poliaminas citadas anteriormente.

Poliaminas preferentes son 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3-xililendiamina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 3(4), 8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, polioxialquilen-poliaminas teóricamente con dos o tres grupos amino, en especial Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 y Jeffamine® T-403, así como, en especial, mezclas de dos o más de las poliaminas citadas anteriormente.

La polialdimina contenida en la composición según la invención es obtenible a partir de al menos una poliamina con grupos amino alifáticos primarios y por al menos un aldehído. Es una característica esencial de la invención que este aldehído no presente ninguna agrupación C-H en posición α respecto al grupo carbonilo. Por consiguiente, son apropiados todos aquellos aldehídos que no se pueden enolizar y, por lo tanto, las polialdiminas obtenidas a partir de los mismos no pueden formar enaminas.

En una primera forma de realización se emplean aldehídos de la fórmula general (I):



(I)

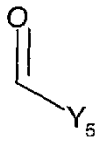
Por una parte, en este caso, independientemente entre sí, Y_1, Y_2, Y_3 representan grupos alquilo o arilalquilo, que pueden estar substituidos respectivamente en caso dado.

Por otra parte, Y_1 puede representar un grupo oxi O-Y_4, representando Y_4 un grupo alquilo o arilalquilo o arilo, en caso dado substituido, y representando Y_2 y Y_3, independientemente entre sí, grupos alquilo o arilalquilo, que pueden estar substituidos respectivamente en caso dado.

Finalmente, Y_1 y Y_2 pueden estar unidos entre sí para dar un anillo carbocíclico o heterocíclico, que presenta un tamaño de anillo entre 5 y 8, preferentemente 6 átomos, y en caso dado uno o dos enlaces monoinsaturados.

Son ejemplos de aldehídos de la fórmula (I) 2,2-dimetilpropanal, 2-ciclopentilpropanal, 2-ciclohexilpropanal, 2,2-dietilbutanal, 3-metoxi- y 3-etoxi- y 3-propoxi- y 3-isopropoxi- y 3-butoxi-2,2-dimetilpropanal, 3-(2-etilhexoxi)-2,2-dimetilpropanal, ésteres de ácido 2-formil-2-metilpropiónico y alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y 2-etilhexanol, ésteres de 2-hidroxi-2-metilpropanal y ácidos carboxílicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico y ácido 2-etilhexanoico.

En otra forma de realización se emplean aldehídos de la siguiente fórmula (II)

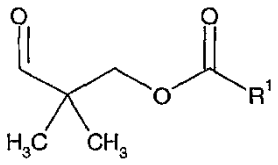


(II),

representando Y_5 un grupo arilo o heteroarilo, en caso dado substituido, que presenta un tamaño de anillo entre 5 y 8, preferentemente 6 átomos. Los heteroátomos en el anillo de heteroarilo son preferentemente nitrógeno y oxígeno.

Son ejemplos de aldehídos de la fórmula (II) benzaldehído, 2- y 3- y 4-tolualdehído, 4-etil y 4-propil y 4-isopropil y 4-butilbenzaldehído, 2,4-diimetilbenzaldehído, 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 4-acetoxibenzaldehído, 4-anisaldehído, 4-etoxibenzaldehído, 2- y 3- y 4-formilpiridina, 2-furfuraldehído, 1-y 2-naftilaldehído, 3- y 4-feniloxibenzaldehído; quinolin-2-carbaldehído y sus isómeros de posición 3, 4, 5, 6, 7 y 8, antracen-9-carbaldehído.

En otra forma de realización se emplean aldehídos de la siguiente fórmula (III):

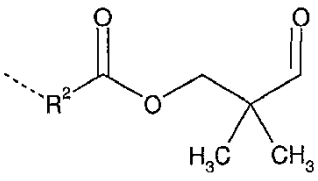


(III)

Para R^1 están presentes 3 posibilidades:

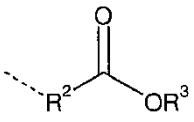
R^1 representa, por una parte, una cadena de alquilo lineal o ramificada, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada.

Por otra parte, R^1 representa un resto de la siguiente fórmula (IV):



(IV)

R^1 representa finalmente un resto de la siguiente fórmula (V):



(V)

R^2 representa una cadena de alquileno lineal o ramificada o cíclica, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada o cíclica.

R^3 representa una cadena de alquilo lineal o ramificada.

Son ejemplos de aldehídos de la fórmula (III) preferentes 2,2-dimetil-3-formoxi-propanal, 2,2-dimetil-3-acetoxi-propanal, 2,2-dimetil-3-propionoxi-propanal, 2,2-dimetil-3-butiroxi-propanal 2,2-dimetil-3-isobutiroxi-propanal, 2,2-dimetil-3-(2-etilhexanoiloxi)-propanal, y los aldehídos indicados como especialmente preferentes a continuación.

En una forma de realización especialmente preferente se emplean aldehídos de la fórmula (III), cuyos restos R^1, R^2 y R^3 están limitados de la siguiente manera:

R^1 representa una cadena de alquilo lineal o ramificada con 11 a 30 átomos de carbono, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada, con 11 a 30 átomos de carbono, o un resto de la fórmula (IV) o (V).

En este caso, R^2 representa una cadena de alquileno lineal o ramificada o cíclica con 2 a 16 átomos de carbono, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada o cíclica, con 2 a 16 átomos de carbono.

En este caso, R^3 representa una cadena de alquilo lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono.

Esta forma de realización de la invención posibilita obtener composiciones de poliuretano sin olor molesto. Esto es extremadamente ventajoso para aplicaciones en el sector de interiores de obras y automóviles, o en aplicación de gran superficie.

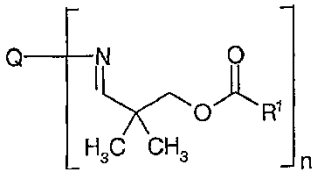
En un método preferente de obtención del aldehído de la fórmula (III) se hace reaccionar aldehído 3-hidroxipiválico, que se puede obtener, a modo de ejemplo, a partir de formaldehído (o paraformaldehído) e isobutiraldehído, en caso dado in situ, con un ácido carboxílico, en especial un ácido graso de cadena larga, para dar el correspondiente éster, esto es, con ácido carboxílico R^1-COOH para dar el correspondiente carboxilato de 3-hidroxipivalaldehído; y/o con un dicarboxilato de monoalquilo HOOC-R^2-COOR^3 para dar el aldehído de la fórmula (III) con el resto R^1 según la fórmula (V); y/o con un ácido dicarboxílico HOOC-R^2-COOH para dar el aldehído de la fórmula (III), en este caso un aldehído, con el resto R^1 según la fórmula (IV). En este caso, las fórmulas (IV) y (V) y R^1, R^2 y R^3 tienen el significado ya descrito. Esta esterificación se puede efectuar sin el empleo de disolventes según métodos conocidos, descritos, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. VIII, páginas 516 - 528.

En el caso de empleo de ácidos dicarboxílicos se obtiene una mezcla de los aldehídos de la fórmula (III) con los restos R^1 según la fórmula (IV) y según la fórmula (V), a modo de ejemplo si en primer lugar se esterifica una parte de grupos ácido carboxílico con 3-hidroxipivalaldehído, y a continuación se esterifican los grupos ácido carboxílico restantes con un alcohol alquílico (R^3-OH). Tal mezcla se puede reutilizar directamente para la obtención de la polialdimina.

Ácidos carboxílicos apropiados para la esterificación con 3-hidroxipivalaldehído son ácidos carboxílicos tanto de cadena corta, como también de cadena larga. Son ejemplos de ácidos carboxílicos de cadena corta apropiados ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico y ácido 2-etilcaprónico. En especial son apropiados ácidos carboxílicos de cadena larga, como por ejemplo: ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúcico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleoesteárico, ácido araquidónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, diácido 1,12-dodecanoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico, diácido 3,6,9-trioxaundecanoico, y derivados similares de polietilenglicol, ácidos ricinoleicos deshidrogenados, así como ácidos grasos de la saponificación técnica de aceites y grasas naturales, como por ejemplo aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de semillas de palma y aceite de palma.

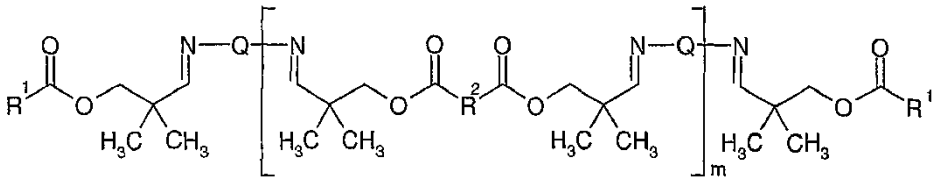
Son preferentes ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido succínico, ácido adípico, ácido acelaico y ácido sebácico, y mezclas técnicas de ácidos grasos, que contienen estos ácidos.

Mediante la reacción de al menos una poliamina con grupos amino alifáticos primarios con al menos un aldehído de la fórmula (III) se producen, a modo de ejemplo, polialdiminas de las fórmulas esquemáticas (VI) y (VII),



(VI)

debiendo representar n 2, 3 o 4, y Q el resto de una poliamina con grupos amino alifáticos primarios tras eliminación de todos los grupos amino primarios; y



(VII)

representando m un número entero de 0 a 10, y siendo Q en la misma molécula igual o diferente, y debiendo representar respectivamente el resto de una poliamina con grupos amino alifáticos primarios tras eliminación de todos los grupos amino primarios. En este caso, los restos R^1 y R^2 en las fórmulas (VI) y (VII) tienen el significado ya descrito.

Si se emplea un dialdehído de la fórmula (III) con el resto R^1 según la formula (IV) para la obtención de una polialdimina, éste se emplea ventajosamente en una mezcla con un monoaldehído de la fórmula (III), y precisamente en una proporción cuantitativa tal, que para la polialdimina de la fórmula (VII) se obtienen para m valores en el intervalo de 1 a 10 en media; o se dosifica de modo que esté presente un exceso de grupos aldehído en proporción con los grupos amino en la obtención de la polialdimina, seleccionándose el exceso de aldehído de modo que se obtenga para m igualmente valores en el intervalo de 1 a 10 en media para la polialdimina de la fórmula (VII). De ambas maneras se obtiene una mezcla de polialdiminas oligómeras con una viscosidad convenientemente manejable.

Como polialdimina se pueden emplear también mezclas de diversas polialdiminas, en especial también mezclas de diferentes polialdiminas obtenidas con ayuda de diferentes poliaminas con grupos amino primarios alifáticos, transformadas con aldehídos de la fórmula (I), (II) o (III) diferentes o iguales. Puede ser absolutamente ventajoso producir mezclas de polialdiminas empleándose mezclas de poliaminas con diferente número de grupos amino primarios alifáticos.

Para la obtencion de la polialdimina se emplea el aldehído estequiométricamente o en exceso estequiométrico respecto a los grupos amino primarios de la poliamina.

La composición de poliuretano de dos componentes según la invención contiene en el primer componente (A) al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, producido a partir de al menos un poliisocianato aromático y al menos un poliol.

Esta reacción se puede efectuar haciéndose reaccionar el poliol y el poliisocianato con procedimientos habituales, a modo de ejemplo a temperaturas de 50ºC a 100ºC, en caso dado bajo empleo concomitante de catalizadores apropiados, dosificándose el poliisocianato de modo que sus grupos isocianato estén presentes en exceso estequiométrico en proporción con los grupos hidroxilo del poliol. El exceso de poliisocianato se selecciona de modo que en el prepolímero de poliuretano resultante, tras la reacción de todos los grupos hidroxilo del poliol, permanezca 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. En caso dado, el prepolímero de poliuretano se puede preparar bajo empleo concomitante de disolventes o plastificantes, no conteniendo los disolventes o plastificantes empleados grupos reactivos frente a isocianatos.

Como polioles para la obtención del prepolímero de poliuretano se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes polioles comerciales, o cualquier mezcla de los mismos:

polioxialquilenpolioles, también llamados polieterpolioles, que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoniaco, o compuestos con varios grupos OH o NH, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles que presentan un bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), producidos, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores complejos de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación más elevado, preparados, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH o alcoholatos alcalinos.

Son especialmente apropiados polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles, en especial polioxipropilendioles o polioxipropilentrioles.

Son especialmente apropiados polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles con un grado de insaturación menor que 0,02 mEq/g y con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, así como polioxipropilendioles y –trioles con un peso molecular de 400 a 8000 g/mol.

Del mismo modo, son especialmente apropiados los denominados polioxipropilendioles o -trioles “EO-endcapped“ (encapsulados con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropilenpolioxietilenpolioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropilenpolioles puros una vez concluida la polipropoxilación con óxido de etileno, y presentando éstos grupos hidroxilo primarios de este modo. En el presente documento, se entiende siempre por “peso molecular“ o “peso molar“ la media de peso molecular M_n.

- Polibutadienos hidroxifuncionales.

- Poliesterpolioles, obtenidos, a modo de ejemplo, a partir de alcoholes di- a trivalentes, como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo ε-caprolactona.

- Polioles de policarbonato, como son accesibles mediante reacción, a modo de ejemplo, de los alcoholes citados anteriormente – empleados para la síntesis de poliesterpolioles – con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno.

Estos polioles citados presentan un peso molecular medio de 250 a 30000 g/mol, y una funcionalidad de OH media en el intervalo de 1,6 a 3.

Adicionalmente a estos polioles citados, en la obtención del prepolímero de poliuretano se pueden emplear concomitantemente alcoholes di- o polivalentes de bajo peso molecular, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonanodioles, decanodioles, undecanodioles isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, alcoholes grasos dímeros, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, alcoholes sacáricos, y otros alcoholes de valencia superior, productos de alcoxilación de bajo peso molecular de los alcoholes di- y polivalentes citados anteriormente, así como mezclas de los alcoholes citados anteriormente.

Para la obtención del prepolímero de poliuretano se emplean poliisocianatos aromáticos comerciales. Como ejemplos menciónense los siguientes poliisocianatos, 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, diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, oligómeros y polímeros de los isocianatos citados anteriormente, así como cualquier mezcla de los isocianatos citados anteriormente. Son especialmente preferentes MDI y TDI.

El prepolímero de poliuretano y la polialdimina se mezclan entre sí, dosificándose la polialdimina en una cantidad de 0,1 a 1,1 equivalentes de grupos aldimina por equivalente de grupos isocianato del prepolímero de poliuretano. Adicionalmente se puede añadir un catalizador para la hidrólisis de la polialdimina, a modo de ejemplo un ácido carboxílico orgánico, como ácido benzoico o ácido salicílico, un anhídrido de ácido carboxílico orgánico, como anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido hexahidroftálico, un sililéster de ácidos carboxílicos orgánicos, un ácido sulfónico orgánico, como ácido p-toluenosulfónico o ácido 4-dodecilbencenosulfónico, u otro ácido orgánico o inorgánico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente.

La composición según la invención contiene un segundo componente (B), que contiene agua unida a un material soporte de manera reversible. Para la invención es una característica esencial que el agua no se pueda emplear por separado. Ésta debe estar unida a un material soporte. Sin embargo, la unión debe ser reversible, es decir, el agua debe ser accesible para la reacción con la polialdimina.

El mezclado del segundo componente (B) con el primer componente (A) conduce a una disponibilidad inmediata de agua en la composición total, mediante lo cual ésta se endurece mucho más rápidamente que una composición de un componente. Ya que el endurecimiento limpio del poliuretano que contiene isocianato con la polialdimina no es interferido, bajo influencia de agua, por una sobredosificación estequiométrica de agua respecto a los grupos isocianato y aldimina, y ya que una subdosificación de agua se puede compensar tras endurecimiento subsiguiente a través de la humedad del aire, el funcionamiento del sistema es poco dependiente del cumplimiento de una determinada proporción de mezcla entre ambos componentes (A) y (B), como es el caso en un sistema de poliuretano convencional de dos componentes. Por los mismos motivos, el mezclado de ambos componentes no se debe efectuar tampoco de manera homogénea. Por consiguiente, el sistema de dos componentes según la invención se puede manejar de modo sensiblemente más sencillo. A modo de ejemplo, se puede aplicar con dispositivos que serían inadecuados para sistemas de poliuretano convencionales de dos componentes.

Materiales soporte apropiados para el componente (B) pueden ser hidratos o acuocomplejos, en especial compuestos orgánicos, que tienen agua enlazada de modo coordinativo o como agua de cristalización. Son ejemplos de tales hidratos $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot ½H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Otros materiales soporte apropiados contienen materiales porosos, que incluyen agua en cavidades. En este caso se trata en especial de silicatos y zeolitas especiales. Son especialmente apropiados kieselgur y tamices moleculares. En este caso, el tamaño de las cavidades se debe seleccionar de modo que sea óptimo para la absorción de agua. Por lo tanto, se muestran apropiados tamices moleculares con el tamaño de poro de 4 Å.

Otra posibilidad de materiales soporte apropiados son aquellos materiales soporte son aquellos materiales soporte que absorben agua en cantidades no estequiométricas, y tienen una consistencia pastosa o forman geles. Los materiales soporte pueden ser inorgánicos u orgánicos. Son ejemplos a tal efecto geles de sílice, arcillas, como montmorillonita, bentonitas, hectorita, o polisacáridos, como celulosa y almidón, o ácidos poliacrílicos, que son conocidos también bajo el concepto “superabsorbentes“ y se emplean, a modo de ejemplo, en la obtención de artículos higiénicos. Además son apropiados materiales soporte que portan grupos iónicos. Como materiales soporte son especialmente preferentes polímeros de poliuretano con grupos carboxilo o grupos ácido sulfónico como cadenas laterales, respectivamente sus sales, en especial sus sales amónicas. Estos materiales soporte pueden absorber y enlazar agua hasta que se ha agotado la capacidad de absorción de agua.

Los polímeros de poliuretano con grupos carboxilo o grupos ácido sulfónico especialmente preferentes, respectivamente sus sales como cadenas laterales, se pueden obtener, a modo de ejemplo, a partir de poliisocianatos y polioles, que contienen grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico. A continuación los grupos ácidos se pueden neutralizar con bases, en especial aminas terciarias, a modo de ejemplo en estado transformado completamente. Las propiedades del material soporte son fuertemente dependientes de los polioles y poliisocianatos funcionales empleados. En especial se debe asegurar la hidrofilia, o bien hidrofobia de los isocianatos y polioles seleccionados. Se ha mostrado que sobre todo los polioles de cadena corta proporcionan materiales soporte muy apropiados.

Para la composición según la invención es importante que la cantidad de agua presente en el segundo componente (B) no sobrepase la capacidad de absorción del material soporte. El segundo componente (B) se debe presentar siempre como gel homogéneo o como una pasta homogénea, también tras almacenaje más largo, y no debe desprender cantidades esenciales de agua líquida.

Para reacciones rápidas son preferentes aquellos materiales soporte que pueden desprender rápidamente el agua enlazada. Por este motivo son muy apropiados sobre todo polímeros orgánicos con grupos iónicos como materiales soporte.

La liberación de agua se efectúa preferentemente a temperatura ambiente y temperaturas inferiores. No obstante, también puede ser deseable que la liberación se efectúe solo a temperaturas superiores. Mediante la selección del material soporte se puede influir en gran medida de la temperatura de liberación.

La proporción de equivalentes de agua empleados respecto a equivalentes de grupos aldimina empleados asciende preferentemente a 0,5 hasta 10,0, en especial 1,0 a 5,0.

En las composiciones de poliuretano descritas pueden estar presentes adicionalmente, entre otros, los siguientes adyuvantes 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; diluyentes reactivos y reticulantes, a modo de ejemplo isocianatos alifáticos, como por ejemplo 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-isocianatometil-ciclohexano (= diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4‘- y -4,4‘-difenilmetano, diisocianato de 1,3- y 1,4-tetrametilxilileno, isocianuratos de estos isocianatos, oligómeros y polímeros de estos isocianatos, así como sus aductos con polioles; disolventes; cargas inorgánicas y orgánicas, como por ejemplo carbonatos de calcio molturados o precipitados, que están revestidos, en caso dado, con estearatos, en especial carbonato de calcio finamente dividido revestido, hollines, caolines, óxidos de aluminio, ácidos silícicos y polvo de PVC o bolas huecas; fibras, a modo de ejemplo de polietileno; pigmentos; catalizadores, como por ejemplo compuestos orgánicos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetilacetonato de dibutilestaño, compuestos orgánicos de bismuto o complejos de bismuto, o compuestos que contienen grupos amina, como por ejemplo 2,2‘-dimorfolinodietiléter, u otros catalizadores para la reacción de grupos isocianato habituales en la química de poliuretanos; 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, así como formas oligómeras de estos silanos; agentes desecantes, como por ejemplo isocianato de p-tosilo y otros isocianatos reactivos, ortoformiatos, óxido de calcio o tamices moleculares; estabilizadores frente a calor, radiación lumínica y UV; substancias ignífugas; substancias tensioactivas, como por ejemplo agentes humectantes, agentes eluyentes, agentes de ventilación o antiespumantes, fungicidas o substancias que inhiben el crecimiento fúngico; así como otras substancias empleadas habitualmente en la química de poliuretanos, siendo claro para el especialista si estas substancias son apropiadas para ambos o solo para uno de ambos componentes (A) y (B) en cada caso.

La composición de poliuretano de dos componentes según la invención permite en especial también la formulación de composiciones blancas, que se endurecen rápidamente y sin la formación de burbujas. Es sabido que los sistemas blancos formulados según el estado de la técnica presentan frecuentemente una formación de burbujas extremadamente intensa.

La obtención y el almacenaje de los dos componentes, en especial del primer componente (A), se efectúa bajo exclusión de humedad. Ambos componentes son estables al almacenaje por separado, es decir, se pueden almacenar en un envase o dispositivo apropiado, como por ejemplo en un bidón, una bolsa o un cartucho, durante varios meses a un año y más tiempo antes de su aplicación, sin que pierdan su aplicabilidad. En una forma de realización, el segundo componente (B) se puede almacenar en un depósito como se describe más adelante, que está integrado en una pieza superpuesta de dosificación.

También es posible envasar y almacenar los dos componentes en depósitos separados entre sí a través de paredes separadoras. Son ejemplos de tales depósitos cartuchos coaxiales o cartuchos gemelos.

En el caso de mezclado de ambos componentes (A) y (B), la polialdimina se hidroliza para dar un aldehído y una poliamina, tras lo cual esta última reacciona con el prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato y, por consiguiente, éste se endurece al menos parcialmente.

El mezclado de ambos componentes (A) y (B) se efectúa ventajosamente de manera continua durante la aplicación. En una forma de realización preferente, el mezclado de ambos componentes (A) y (B) se efectúa por medio de una pieza superpuesta de dosificación que contiene dos rotores de dosificación engranados. Tales piezas superpuestas de dosificación preferentes se describen en detalle en la solicitud de patente EP 0 749 530. La pieza superpuesta de dosificación se coloca, preferentemente para aplicaciones menores, sobre un cartucho comercial que contiene el primer componente (A), mientras que el segundo componente (B) se encuentra en un depósito, que está integrado en la pieza superpuesta de dosificación. La dosificación y el mezclado se efectúan en la aplicación en esta pieza

superpuesta de dosificación, que se acciona de manera pasiva a través de la carga por presión del cartucho, a modo de ejemplo por medio de una prensa para cartuchos comercial. Para un mejor entremezclado se puede aplicar adicionalmente un mezclador estático en el orificio de salida de esta pieza superpuesta de dosificación.

Por el contrario para aplicaciones industriales se emplea ventajosamente una extracción de ambos componentes (A) y (B) a partir de bidones o depósitos Hobbock. En este caso, ambos componentes (A) y (B) se mezclan ventajosamente con una pieza superpuesta de dosificación, que se diferencia esencialmente de la pieza superpuesta de dosificación descrita anteriormente en que ésta dispone de una conexión tubular para el segundo componente (B).

En una forma de realización, el mezclado de ambos componentes (A) y (B) de la composición de poliuretano se efectúa de modo sensiblemente homogéneo.

En otra forma de realización, el mezclado de ambos compoenntes (A) y (B) de la composición de poliuretano se efectúa esencialmente de manera estratificada.

Una aplicación típica se efectúa mezclándose en primer lugar ambos componentes (A) y (B) de la composición de poliuretano como se ha descrito, y poniéndose en contacto a continuación la composición de poliuretano mezclada con al menos una superficie de cuerpo sólido, y endureciéndose la misma. La puesta en contacto de la superficie de cuerpo sólido se efectúa típicamente como aplicación de un cordón sobre la superficie.

La reticulación comienza inmediatamente tras el mezclado de ambos componentes (A) y (B). El agua adicional, que puede influir sobre el endurecimiento, puede penetrar en la composición de poliuretano aplicada tras la aplicación desde el entorno, a modo de ejemplo como humedad del aire.

Si se emplea la polialdimina en exceso, es decir, si la proporción de grupos aldimina respecto a los grupos isocianato se selecciona en el intervalo subestequiométrico, los grupos isocianato excedentes reaccionan con el agua presente del segundo componente (B) o con humedad del aire.

La reacción del prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato con la polialdimina que se hidroliza no se debe efectuar forzosamente a través de la poliamina. Naturalmente, también son posibles reacciones con etapas intermedias de hidrólisis de polialdimina para dar poliamina. A modo de ejemplo es concebible que la polialdimina que se hidroliza reaccione en la forma de un semiaminal directamente con el prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato.

Como consecuencia de las reacciones descritas anteriormente, la composición de poliuretano se endurece.

La composición de poliuretano descrita se distingue por una excelente resistencia temprana, endurecimiento exento de burbujas, y presenta una adherencia extremadamente buena sobre diversas superficies de cuerpos sólidos, lo que no es evidente en absoluto debido al endurecimiento muy rápido, ya que las composiciones de poliuretano que se endurecen rápidamente tienden, según la experiencia, a debilidades en la estructura adhesiva. La composición de poliuretano descrita dispone además de excelentes propiedades mecánicas en estado endurecido. Estas son comparables a las propiedades mecánicas de una correspondiente composición de poliuretano de un componente, que se endurece lentamente sólo a través de la humedad del aire. La composición de poliuretano endurecida de dos componentes dispone de una dilatación elevada y una resistencia a la tracción elevada, en el caso de módulos de elasticidad que se pueden ajustar en un amplio intervalo a los requisitos de la respectiva aplicación mediante variación de los componentes empleados, como por ejemplo de los polioles, poliisocianatos y poliaminas.

En una forma de realización preferente, los aldehídos, que se disocian de polialdimina en su hidrólisis, se distinguen por que, debido a su presión de vapor elevada, permanecen en la composición de poliuretano endurecida, y por que no provocan ningún tipo de olor molesto en este caso. En el caso de empleo de ácidos grasos de cadena larga, el resto ácido graso hidrófobo ocasiona una menor absorción de agua de la composición de poliuretano endurecida, lo que aumenta la estabilidad del material de poliuretano frente a hidrólisis. Además, un resto ácido graso hidrófobo ofrece una buena protección contra la lixiviación de aldehídos de la composición de poliuretano endurecida en el caso de contacto con agua más duradero. Estos sistemas de poliuretano presentan además una buena estabilidad a la luz.

La composición de poliuretano descrita es apropiada como masa de sellado de todo tipo, a modo de ejemplo para la hermetización de juntas en construcción, como pegamento para el pegado de diversos substratos, a modo de ejemplo para el pegado de componentes en la obtención de automóviles, vehículos sobre carriles, barcos, u otros

materiales industriales, así como a modo de revestimiento o capa para diversos artículos, o bien superficies de cuerpos sólidos variables.

Como revestimientos son preferentes pinturas protectoras, sellados, revestimientos protectores y revestimientos imprimadores. Entre los recubrimientos se deben citar como preferentes los revestimientos de suelos. Tales recubrimientos se preparan vertiéndose típicamente e igualándose una composición reactiva sobre el substrato, donde se endurece para dar un revestimiento de suelo. A modo de ejemplo, tales revestimientos de suelos se emplean para oficinas, salas de estar, hospitales, escuelas, almacenes, garajes, y otras aplicaciones privadas e industriales. Estas aplicaciones son de gran superficie, lo que puede conducir a dificultades higiénicas en el trabajo y/o cargas por olor incluso en el caso de aplicaciones en la zona exterior. Además, una gran parte de los revestimientos de suelos se aplica en la zona interior. Por lo tanto, el olor en revestimientos de suelos constituye generalmente un gran problema.

La composición de poliuretano se pone en contacto al menos parcialmente con la superficie de cualquier substrato. 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.

Ejemplos

Polioles empleados

Acclaim® 4200 N (Bayer): poliol de óxido de polipropileno-poliol lineal con funcionalidad OH teórica 2, peso molecular medio aproximadamente 4000, índice de OH aproximadamente 28 mg de KOH/g, grado de insaturación aproximadamente 0,005 mEq/g.

Caradol® MD34-02 (Shell): poliol de óxido de polipropileno-óxido de polietileno no lineal, terminado en óxido de etileno, con funcionalidad OH teórica 3, peso molecular medio aproximadamente 4900, índice de OH aproximadamente 35 mg de KOH/g, grado de insaturación aproximadamente 0,08 mEq/g.

Caradol® ED56-11 (Shell): poliol de óxido de polipropileno lineal con funcionalidad OH teórica 2, peso molecular medio aproximadamente 2000, índice de OH aproximadamente 56 mg de KOH/g.

Obtención de las polialdiminas:

Polialdimina A1

En un matraz esférico se dispusieron 62,0 g de α,ω-polioxipropilendiamina (Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido en amina = 8.22 mmol de NH_2/g). Bajo buena refrigeración y agitación intensiva se añadieron desde un embudo de goteo 89,5 g de 2,2-dimetil-3-isobutiroxipropanal. Después de 10 minutos de agitación se separaron por destilación los componentes volátiles. El producto de reacción obtenido de este modo, líquido a temperatura ambiente, presentaba un contenido en aldimina, determinado como contenido en amina, de 3,58 mmol de NH_2/g.

Polialdimina A2

En un matraz esférico se dispusieron 100,0 g de α,ω-polioxipropilendiamina (Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido en amina = 8,22 mmol de NH_2/g). Bajo buena refrigeración y agitación intensiva se añadieron desde un embudo de goteo 75,0 g de isobutiraldehído. Después de 12 horas de agitación se separaron los componentes volátiles por destilación. El producto de reacción obtenido de este modo, líquido a temperatura ambiente, presentaba un contenido en aldimina, determinado como contenido en amina, de 5,66 mmol de NH_2/g.

Polialdimina A3

En un matraz esférico con refrigerante de reflujo y separador de agua (Dean Stark) se pesaron 40,5 g de formaldehído (37 % en agua, exento de metanol), 36,0 g de isobutiraldehído, 100,0 g de ácido láurico y 1,0 g de ácido 4-toluenosulfónico, y se colocaron los mismos bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó en baño de aceite bajo agitación intensiva, tras lo cual comenzó a separarse el agua. después de cuatro horas se evacuó la

instalación en vacío de chorro de agua. Se reunieron en total alrededor de 35 ml de destilado en el separador. La mezcla de reacción se enfrió y, desde un embudo de goteo, se añadieron 48,6 g de α,ω-polioxipropilendiamina (Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido en amina = 8.22 mmol de NH_2/g). Después se separaron completamente los componentes volátiles por destilación. El producto de reacción líquido obtenido de este modo, líquido a temperatura ambiente, presentaba un contenido en aldimina, determinado como contenido en amina, de 2,17 mmol de NH_2/g.

Polialdimina A4

En un matraz esférico se dispusieron 100,0 g de α,ω-polioxipropilendiamina (Jeffamine® D-230, Huntsman; contenido en amina = 8,22 mmol de NH_2/g). Bajo buena refrigeración y agitación intensiva se añadieron gota a gota 91,0 g de benzaldehído. Una vez efectuada la adición se agitó 10 minutos más a temperatura ambiente, después se separó el agua completamente por destilación en vacío de chorro de agua. El producto de reacción líquido obtenido de este modo presentaba un contenido en aldimina, determinado como contenido en amina, de 4,65 mmol de NH_2/g.

Polialdimina A5

En un matraz esférico se dispusieron 50,0 g de 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD, DuPont; contenido en amina = 17.11 mmol de NH_2/g). Bajo buena refrigeración y agitación intensiva se añadieron gota a gota 76,0 g de 2,2-dimetilpropanal. Una vez efectuada la adición se agitó 10 minutos más a temperatura ambiente, después se separó el agua completamente por destilación en vacío de chorro de agua. El producto de reacción líquido obtenido de este modo presentaba un contenido en aldimina, determinado como contenido en amina, de 7,86 mmol de NH_2/g.

Obtención del componente hidratado (B)

Se obtuvo un polímero orgánico que contiene grupos iónicos, con un peso molecular medio de aproximadamente 20000 mediante poliadición de diisocianato de isoforona (IPDI; Vestanat® IPDI, Degussa) con poliol Caradol® ED56-11 (Shell), aminoetiletanolamina y ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico en N-metilpirrolidona, subsiguiente neutralización con trietilamina, y adición de agua hasta un contenido en agua de un 25 % en peso. Se obtuvo una pasta homogénea, que permanece inalterada y no desprende agua, tampoco tras almacenaje más largo.

La pasta obtenida de este modo se empleó como segundo componente (B) para todos los ejemplos 1 a 15 descritos a continuación.

Ejemplos 1 a 7

Los ejemplos 1 a 7 documentan la obtención de composiciones de poliuretano de dos componentes según la invención y su empleo como pegamentos.

a) Obtención del primer componente (A)

En un mezclador de vacío se elaboraron 2500 g de prepolímero 1, 1000 g de prepolímero 2, 3500 g de caolín, 2540 g de agente espesante de urea, 50 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, OSi Crompton) y 10 g de ácido benzoico bajo exclusión de humedad para dar una pasta exenta de grumos, homogénea.

Los prepolímeros 1 y 2 se obtuvieron como sigue:

Prepolímero 1: se hicieron reaccionar 1295 g de poliol Acclaim® 4200 N (Bayer), 2585 g de poliol Caradol® MD34-02 (Shell), 620 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) y 500 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) según procedimiento conocido a 80ºC para dar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido en grupos isocianato libres, determinado por titrimetría, de un 2,03 % en peso.

Prepolímero 2: se hicieron reaccionar 1230 g de poliol Acclaim® 4200 N (Bayer), 615 g de poliol Caradol® MD34-02 (Shell) y 155 de diisocianato de toluileno (TDI; Desmodur® T-80 P L, Bayer; mezcla 80:20 del isómero 2,4 y del isómero 2,6) según procedimiento conocido a 80ºC para dar un prepolímero terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido en grupos isocianato libres, determinado por titrimetría, de un 1,54 % en peso.

El agente espesante de urea se obtuvo como sigue:

En un mezclador de vacío se dispusieron y se calentaron ligeramente 3000 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) y 480 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer). Después se añadieron gota a gota lentamente 270 g de monobutilamina bajo agitación intensiva. La pasta producida se agitó adicionalmente una hora bajo vacío y refrigeración.

Para la obtención de los primeros componentes (A) de cada uno de los ejemplos 1 a 7 se combinaron a continuación respectivamente 1000 g de esta pasta con la cantidad de polialdimina 1 indicada para el ejemplo en cuestión (en cada caso correspondientemente a la proporción indicada NH_2 / NCO), y se mezcló la misma de manera homogénea bajo vacío.

Tabla 1: cantidad de polialdimina 1 y proporción NH_2 / NCO en los primeros componentes (A) de los ejemplos 1 a 7.

	g de polialdimina 1 / 1000 g de pasta	Proporción NH_2 / NCO
Ejemplo 1 (A)	13,9	0,3
Ejemplo 2 (A)	18,5	0,4
Ejemplo 3 (A)	23,1	0,5
Ejemplo 4 (A)	27,8	0,6
Ejemplo 5 (A)	32,4	0,7
Ejemplo 6 (A)	37,0	0,8
Ejemplo 7 (A)	41,7	0,9

Inmediatamente tras su obtención, los primeros componentes (A) de los ejemplos 1 a 7 obtenidos de este modo se envasaron en cartuchos de aluminio con un diámetro de 45 mm, éstos se cerraron herméticamente, y se almacenaron en el horno a 60ºC.

b) Examen del primer componente (A)

Después de un día se examinaron los primeros componentes (A) sobre fuerza de eyección, tiempo de formación de película y velocidad de templado completo; después de 7 días se midió de nuevo la fuerza de eyección de los primeros componentes (A).

La fuerza de eyección (APK) de los primeros componentes (A) se determinó respectivamente en un cartucho recién abierto, a temperatura ambiente, prensándose la composición de poliuretano en la punta del cartucho a 23ºC, sin adición con mezclado de un componente hidratado, a través de un orificio de 5 mm. La eyección se efectuó mediante una máquina de control de tracción con una velocidad constante de 60 mm/min. La modificación de la fuerza de eyección es una medida de la estabilidad al almacenaje de una composición de poliuretano.

El tiempo de formación de película se determinó aplicándose los primeros componentes a temperatura ambiente (A) a 23ºC y en un 50 % de humedad relativa del aire, sin adición con mezclado de un componente hidratado, en un grosor de capa de 3 mm sobre cartón, y determinándose a continuación el tiempo que transcurrió hasta que la capa aplicada no dejaba residuos sobre la pipeta en el caso de ligero toque de su superficie por medio de una pipeta de LDPE.

La velocidad de endurecimiento de los primeros componentes (A) se determinó a 23ºC y en un 50 % de humedad relativa del aire sobre substrato de PTFE.

Los resultados de los controles efectuados se indican en la tabla 2.

Tabla 2: fuerza de eyección, tiempo de formación de película y velocidad de endurecimiento de los primeros componentes (A) de los ejemplos 1 a 7.

	APK reciente[1] (N)	APK almacenado[2] (N)	Tiempo de formación de película (minutos)	Velocidad de endurecimiento (mm/día)
(Ref.)[3]	621	820	180	3,0
Ejemplo 1 (A)	612	801	60	3,2
Ejemplo 2 (A)	595	788	50	3,3
Ejemplo 3 (A)	586	786	42	3,5
Ejemplo 4 (A)	586	774	35	3,4
Ejemplo 5 (A)	572	757	31	3,4
Ejemplo 6 (A)	550	734	28	3,2
Ejemplo 7 (A)	534	731	26	3,2

[1] Fuerza de eyección después de un día de almacenaje a 60ºC. [2] Fuerza de eyección después de 7 días de almacenaje a 60 °C. [3] (Ref.)= valor de referencia: el mismo primer componente (A) que para el ejemplo 1 a 7, pero sin mezclado de polialdimina 1 y ácido benzoico.

Los resultados en la tabla 2 muestran que los primeros componentes (A) de los ejemplos 1 a 7, bajo exclusión de humedad, disponen de una excelente estabilidad al almacenaje (tan buena o mejor que el pegamento de referencia que no contiene polialdimina), y asimismo también se endurecen sin adición con mezclado de un segundo componente hidratado (B).

c) Obtención de las composiciones de poliuretano de dos componentes según la invención

Después de un día de almacenaje en el horno a 60ºC se calentaron los primeros componentes (A) a 80ºC y se aplicaron los mismos bajo mezclado del segundo componente (B) a temperatura ambiente.

El mezclado de ambos componentes (A) y (B) se efectuó continuamente durante la aplicación por medio de una pieza superpuesta de dosificación de tipo Sika® Boosters (adquirible en Sika Schweiz AG), en la que la substancia presente en el depósito integrado se había substituido por el segundo componente (B). El Sika® Booster modificado de este modo se aplicó sobre un cartucho que contenía el primer componente (A) del respectivo ejemplo, y se accionó pasivamente a través de la carga por presión del cartucho por medio de una prensa para cartuchos comercial. En el orificio de salida del Sika® Boosters modificado se enroscó un mezclador estático, con un diámetro de 16 mm y 6 elementos mezcladores, correspondientes a una vía de mezclado de 70 mm. A través de este

dispositivo mezclador se efectuó el mezclado de ambos componentes (A) y (B) de la composición de poliuretano de dos componentes esencialmente de modo estratificado. La dosificación del segundo componente (B) ascendía a un 2 % en peso, referido al primer componente (A).

d) Examen de las composiciones de poliuretano de dos componentes según la invención como pegamentos:

Inmediatamente tras su obtención, las composiciones de poliuretano de dos componentes según la invención se examinaron sobre período de vida útil, resistencia temprana y formación de burbujas, sobre propiedades mecánicas tras el endurecimiento, así como sobre propiedades de adherencia.

Para la determinación del período de vida útil, es decir, del máximo tiempo posible en el que el pegamento se puede elaborar tras su aplicación – por ejemplo mediante extensión o presión de una superficie de cuerpo sólido o de un artículo a pegar -, se aplicó el pegamento en forma de un cordón triangular de aproximadamente 1 cm de sección transversal sobre una lámina de LDPE, y después se cubrió el cordón a intervalos de tiempo regulares respectivamente con una plaqueta de vidrio, que se trató previamente con Sika® Aktivator (adquirible en Sika Schweiz AG) y se ventiló durante 10 minutos antes de empleo, las plaquetas de vidrio se prensaron inmediatamente a un grosor de pegado de aproximadamente 5 mm, y se rotularon con el tiempo transcurrido entre aplicación de cordón y prensado de las plaquetas. Tras el endurecimiento durante un día a 23ºC y en un 50 % de humedad relativa del aire se determinó la adherencia entre pegamento y vidrio mediante separación de la capa de pegamento, como se describe más adelante. La última de las plaquetas de vidrio que mostró aún un cuadro de adherencia completamente cohesivo indicaba entonces el período de vida útil.

La resistencia temprana se determinó como sigue. En primer lugar se trataron previamente con Sika® Aktivator (adquirible en bei Sika Schweiz AG) dos plaquetas de vidrio de dimensiones 40 x 100 x 6 mm sobre el lado a pegar. Tras un tiempo de ventilación de 10 minutos se aplicó el pegamento como cordón triangular a lo largo del borde longitudinal en una de las plaquetas de vidrio. Tras aproximadamente un minuto, el pegamento aplicado se prensó bajo empleo de la segunda plaqueta de vidrio por medio de una máquina de tracción (Zwick) a un grosor de pegado de 5 mm (correspondiente a una anchura de pegado de aproximadamente 1 cm), después se almacenó a 23ºC y en un 50 % de humedad relativa del aire. Respectivamente después de 60, 120 y 240 minutos se separaron por carga respectivamente tres de las plaquetas de vidrio pegadas con una velocidad de 200 mm/min, se registró la fuerza máxima a tal efecto en N/cm de longitud de cordón y se promedió a través de las tres muestras.

La formación de burbujas se determinó de las siguiente manera. Se aplicó el pegamento como cordón triangular de aproximadamente 1 cm de diámetro sobre una plaqueta de vidrio, que se trató previamente con Sika® Aktivator (adquirible en bei Sika Schweiz AG) y se ventiló durante 10 minutos antes de empleo, se cubrió el cordón triangular con una banda de LDPE, y se prensó la misma a un grosor de pegamento de 5 mm. Tras endurecimiento del pegamento durante un día a 23ºC y en un 50 % de humedad relativa del aire se cortó el pegamento, y se valoró cualitativamente el mismo por medio de la cantidad de burbujas apreciables a simple vista, tanto en el pegamento, como también en la superficie de pegado entre vidrio y pegamento.

Los resultados de los exámenes efectuados se indican en la tabla 3.

Tabla 3: período de vida útil, resistencia temprana y formación de burbujas de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención.

	Período de vida útil (Min.)	Resistencia temprana (N/cm)			Formación de burbujas
		Después de 60 Min.	Después de 120 Min.	Después de 240 Min.	
(Ref.)[4]	>30	1,8	2,2	7,1	Nula
Ejemplo 1	28	3,6	5,8	14,8	Nula
Ejemplo 2	24	7,3	13,6	25,7	Nula

Tabla 3: período de vida útil, resistencia temprana y formación de burbujas de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención.

	Período de vida útil (Min.)	Resistencia temprana (N/cm)			Formación de burbujas
		Después de 60 Min.	Después de 120 Min.	Después de 240 Min.	
Ejemplo 3	22	10,7	32,4	70,9	Nula
Ejemplo 4	22	23,0	70,2	152,0	Nula
Ejemplo 5	20	30,9	83,6	166,0	Nula
Ejemplo 6	20	30,5	85,3	169,3	Nula
Ejemplo 7	18	30,2	85,8	169,7	Nula

[4] (Ref.)= valor de referencia: el mismo pegamento que para el ejemplo 1 a 7, pero primer componente (A) sin polialdimina 1 ni ácido benzoico.

Los resultados en la tabla 3 muestran que las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención, en contrapartida al pegamento de referencia que no contiene polialdimina, disponen de valores de resistencia temprana buenos a excelentes después de una a 4 horas tras su aplicación. Esto es especialmente marcado para los ejemplos 3 a 7, en especial 4 a 7 (proporción NH_2 / NCO = 0,6 a 0,9), que presentan valores de resistencia temprana después de 4 horas, que se aproximan a los valores para la resistencia tras endurecimiento completo. En este caso, el rápido desarrollo de resistencia no menoscaba el período de vida útil, que es suficientemente largo para una elaboración practicable en todos los ejemplos. Del mismo modo, a pesar de una reacción de endurecimiento muy rápida, no se llega a la formación de burbujas de gas interferentes, como se producirían frecuentemente, por lo demás, en composiciones de poliuretano que se endurecen rápidamente por humedad, y que conducirían a pérdidas en las propiedades mecánicas y en la adherencia en las mismas.

Las propiedades mecáncias de los pegamentos se determinaron aplicándose el pegamento como película de aproximadamente 2 mm sobre substratos de PTFE, endureciéndose la película durante 7 días a 23ºC y en un 50 % de humedad relativa del aire, y examinándose a continuación según la norma DIN EN 53504 sobre resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo E en el caso de un 0,5 a un 5 % de alargamiento (velocidad de tracción 200 mm/min).

Los resultados de los exámenes efectuados se indican en la tabla 4.

Tabla 4: propiedades mecánicas de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención.

	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo E (MPa)	Resistencia a la tracción y al cizallamiento (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
(Ref.)[5]	4,6	3,7	2,2	220

Tabla 4: propiedades mecánicas de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención.

	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo E (MPa)	Resistencia a la tracción y al cizallamiento (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
Ejemplo 1	4,5	3,4	2,7	250
Ejemplo 2	4,3	3,4	3,0	230
Ejemplo 3	4,6	3,6	3,1	250
Ejemplo 4	4,5	3,3	3,2	250
Ejemplo 5	4,5	3,3	3,0	250
Ejemplo 6	4,5	3,3	3,5	280
Ejemplo 7	4,5	3,4	3,6	260

[5] (Ref.)= valor de referencia: el mismo pegamento que para el ejemplo 1 a 7, pero primer componente (A) sin polialdimina 1 ni ácido benzoico.

Los resultados en la tabla 4 muestran que las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención disponen de muy buenos valores para las propiedades mecánicas tras endurecimiento completo. En este caso, los valores para todos los ejemplos, independientemente de la proporción NH_2 / NCO seleccionada, se diferencian apenas insignificantemente de los valores para el pegamento de referencia que no contiene polialdimina, en especial no se produce un aumento no deseado de los valores para el módulo E.

Para los ensayos de adherencia, la superficie de cuerpo sólido se purificó previamente con isopropanol (esmalte cubriente de acrilato, Autocryl Pluss weiss, Akzo Nobel), o bien se esmeriló con lana abrasiva (aluminio crudo, AlMgSi1, firma Rocholl, Schönbrunn, Alemania; acero galvanizado por inmersión en baño fundido, crudo, galvanizado por inmersión en caliente ST 02 Z 275-NA, Rocholl), se trató previamente con Sika® Aktivator (adquirible en Sika Schweiz AG) y, después de 10 minutos de tiempo de ventilación, se aplicó el pegamento como cordón triangular de aproximadamente 1 cm de diámetro, se cubrió el cordón con una banda de LDPE, y se prensó ligeramente la misma. Después de 7 días de almacenaje a 23ºC y un 50 % de humedad relativa del aire (en la tabla 5 indicada como “RT“) y otros 7 días a 70ºC y en un 100 % de humedad relativa del aire (en la tabla 5 indicada como “KK“ (clima de agua de condensación)) se sometió a ensayo la adherencia por medio del “ensayo de cordón“. En este caso se corta en el extremo apenas por encima de la superficie de pegado. El extremo del cordón cortado se sujeta con unos alicates de boca redonda y se retira de la superficie. Esto se efectúa mediante arrollado cuidadoso del cordón sobre la punta de los alicates, así como emplazamiento de un corte perpendicular al sentido de tracción del cordón hasta la superficie desnuda. La velocidad de extracción del cordón se debe seleccionar de modo que aproximadamente cada 3 segundos de deba hacer un corte (distancia de corte aproximadamente 2 a 3 mm). El tramo de ensayo debe ascender al menos a 8 cm. La valoración de las propiedades adhesivas se efectúa por medio del pegamento que queda sobre la superficie tras la extracción del cordón (rotura por cohesión), y precisamente mediante estimación de la fracción cohesiva de superficie adherente, según la siguiente escala:

1 = más de un 95 % de rotura cohesiva

2 = 75-95 % de rotura cohesiva

3 = 25-75 % de rotura cohesiva

4 = menos de un 25 % de rotura cohesiva

5 = rotura cohesiva

Resultados de ensayo con valores de rotura cohesiva de menos de un 75 % se consideran insatisfactorios.

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

Tabla 5: adherencia de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención sobre diversas superficies de cuerpos sólidos

	Esmalte cubriente acrílico		Aluminio		Acero	
	RT	KK	RT	KK	RT	KK
(Ref.)[6]	1	1	1	1	1	1
Ejemplo 1	1	1	1	1	1	1
Ejemplo 3	1	1	1	1	1	1
Ejemplo 5	2	1	1	1	1	1

[6] (Ref.)= valor de referencia: el mismo pegamento que para el ejemplo 1 a 7, pero primer componente sin polialdimina 1 ni ácido benzoico.

Los resultados en la tabla 4 muestran que las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención presentan una excelente adherencia sobre diversos substratos. A pesar del muy rápido desarrollo de resistencia, que conduce frecuentemente, como es sabido, a pérdidas de adherencia en composiciones de poliuretano que se endurecen por humedad habituales, en este caso éstas no se diferencian del pegamento de referencia formulado sin polialdimina en su comportamiento de adherencia.

Ejemplo comparativo 8 (comp. 8)

Como se describe para los ejemplos 1 a 7, se elaboraron 1250 g de prepolímero 1, 500 g de prepolímero 2, 1750 g de caolín, 1240 g de agente espesante de urea, 25 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, OSi Crompton) y 50 g de disolución de catalizador 1 para dar una pasta homogénea.

Los prepolímeros 1 y 2 y el agente espesante de urea se obtuvieron como se describe en los ejemplos 1 a 7.

La disolución de catalizador 1 se obtuvo como sigue:

Se combinaron 10 g de 2,2'-dimorfolinodietiléter (DMDEE) y 1 g de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL; Metatin® catalizador 712, Acima / Rohm & Haas; contenido en estaño 18,5 % en peso) con 89 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF), y se mezclaron para dar una disolución homogénea.

Inmediatamente tras la obtención, el primer componente (A) obtenido de este modo se envasó en cartuchos de aluminio con un diámetro de 45 mm, éstos se cerraron herméticamente y se almacenaron en el horno a 60ºC. Después de un día se examinó el primer componente (A) sobre fuerza de eyección, como se describe en los ejemplos 1 a 7. Después de 7 días se midió de nuevo la fuerza de eyección.

Después de un día de almacenaje en el horno a 60ºC se calentó el primer componente (A) a 80ºC y se aplicó bajo mezclado del segundo componente (B) a temperatura ambiente, como se describe para los ejemplos 1 a 7. El pegamento obtenido de este modo se examinó sobre resistencia temprana y formación de burbujas, como se describe para los ejemplos 1 a 7.

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

Tabla 6: propiedades del primer componente (A) y de la composición de poliuretano de dos componentes del ejemplo comparativo 8.

	APK comp. reciente[7] (A) (N)	APK comp. almacenada[8] (A) (N)	Resistencia temprana tras 240 min. (N/cm)	Formación de burbujas
Comp. 8	603	860	35,3	muchas[9]

[7] Fuerza de eyección después de un día de almacenaje a 60 °C. [8] Fuerza de eyección después de 7 días de almacenaje a 60 °C. [9] Se encuentran burbujas sobre todo en la superficie de pegado entre vidrio y pegamento (conduce a la rotura adhesiva en el caso de carga).

Los resultados en la tabla 6 muestran que la composición de poliuretano de dos componentes del ejemplo comparativo 8, que está acelerada por medio de catálisis de NCO convencional por medio de catalizador de amina/estaño, tiende fuertemente a la formación de burbujas en la aplicación. De este modo, el pegamento se reduce de manera masiva en sus propiedades mecánicas tras el endurecimiento, y sobre todo también en sus propiedades de adherencia (fuerza adhesiva), lo que puede conducir al fallo funcional de una unión por pegado.

Ejemplos comparativos 9 a 12 (comp. 9 a comp. 12)

Como se describe para los ejemplos 1 a 7 se elaboraron 1250 g de prepolímero 1, 500 g de prepolímero 2, 1750 g de caolín, 1240 g de agente espesante de urea, 25 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, OSi Crompton) y 10 g de ácido benzoico para dar una pasta homogénea.

Los prepolímeros 1 y 2 y el agente espesante de urea se obtuvieron como se describe en los ejemplos 1 a 7.

Para cada uno de los ejemplos comparativos comp. 9 y comp. 12 se combinaron a continuación respectivamente 1000 g de esta pasta con la cantidad, indicada en la tabla 7 para el respectivo ejemplo, de un agente de endurecimiento bloqueado (para todos los ejemplos en proporción NH_2 / NCO = 0,70), y éstos se mezclaron de manera homogénea bajo vacío y exclusión de humedad.

Inmediatamente tras su obtención, los primeros componentes (A) obtenidos de este modo se envasaron en cartuchos de aluminio con un diámetro de 45 mm, éstos se cerraron herméticamente y se almacenaron en el horno a 60ºC. Después de un día, los primeros componentes (A) se examinaron sobre fuerza de eyección, como se describe en los ejemplos 1 a 7. Después de 7 días se midió de nuevo la fuerza de eyección.

Después de un día de almacenaje en el horno a 60ºC se calentaron los primeros componentes (A) a 80ºC y se aplicaron bajo mezclado del segundo componente (B) a temperatura ambiente, como se describe para los ejemplos 1 a 7. El pegamento obtenido de este modo se examinó sobre formación de burbujas, como se describe para los ejemplos 1 a 7.

Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 7.

Tabla 7: tipo y cantidad de agente de endurecimiento bloqueado en el primer componente (A), fuerza de eyección y formación de burbujas de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos comparativos comp. 9 a comp. 12

	Agente de endurecimiento bloqueado en comp. **(A)**	g de agente de endurecimiento/1000 g de pasta	APK comp. **(A)** reciente[10] (N)	APK comp. **(A)** almacenada[11] (N)	Formación de burbujas
Comp. 9	Polialdimina 2	20.3	1290	>2500	Nula
Comp. 10	Policetimina[12]	19.3	1750	>2500	Nula
Comp. 11	Polixoxazolidina[13]	27.9	1330	>2500	Nula
Comp. 12	Etilendiamina/tamiz molecular[14]	69.0	580	780	Abundante

[10] Fuerza de eyección después de un día de almacenaje a 60ºC. [11] Fuerza de eyección después de 7 días de almacenaje a 60 °C. [12] Isoforondi(metil-isobutil-cetimina), CAS 66230-21-5 (Desmophen® LS 2965, Bayer). [13] Endurecedor OZ (Bayer). [14] Obtenido mediante suspensión de 10 g de etilendiamina y 90 g de tamiz molecular activado (4Ä) en 100 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF) y agitación durante 2 días a 23°C.

Los resultados en la tabla 7 muestran que las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos comparativos comp. 9 a comp. 12 presentan debilidades en su totalidad frente a las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 1 a 7 según la invención. Las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos comparativos comp. 9 a comp. 11 se endurecen ciertamente sin burbujas; no obstante, sus primeros componentes (A) no son estables al almacenaje en su totalidad, ya que contienen como agentes de endurecimiento bloqueados substancias que reaccionan con isocianatos aromáticos también en ausencia de agua. La polialdimina 2 empleada en el ejemplo comparativo comp. 9 está constituida por un aldehído que presenta una agrupación C-H en posición α respecto al grupo formilo. En los ejemplos comparativos comp. 10 y comp. 11 están contenidos dos agentes de endurecimiento bloqueados, conocidos por la aplicación en esmaltes de PUR, en el ejemplo comparativo comp. 10 está contenida una policetimina, y en el ejemplo comparativo comp. 11 está contenida una polioxazolidina. En el ejemplo comparativo comp. 12 a su vez, el primer componente (A), que contiene como agente de endurecimiento bloqueado una diamina unida a tamiz molecular, si bien de manera estable al almacenaje; pero el pegamento obtenido tras el mezclado del segundo componente (B) tiende a la formación de burbujas, que reducen sus propiedades mecánicas tras el endurecimiento, y tienen por consecuencia debilidades en el comportamiento de adherencia.

Ejemplo 13

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

En un mezclador de vacío se elaboraron 1000 g de prepolímero 1, 1250 g de prepolímero 3, 1250 g de hollín, 600 g de caolín, 250 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF), 300 g de agente espesante de urea, 25 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, OSi Crompton), 325 g de polialdimina 3 (es decir, NH_2/NCO = 0.66) y 5 g de ácido benzoico bajo exclusión de humedad para dar una pasta exenta de grumos, homogénea.

El prepolímero 1 y el agente espesante de urea se obtuvieron como se describe en el ejemplo 1.

El prepolímero 3 se obtuvo como sigue:

Se hicieron reaccionar 1770 g de poliol Acclaim® 4200 N (Bayer) y 230 g de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) según procedimiento conocido a 80ºC para dar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO. El producto de reacción tenía un contenido en grupos isocianato libres, determinado mediante titrimetría, de un 1,97 % en peso.

Inmediatamente tras su obtención, el primer componente (A) obtenido de este modo se envasó en cartuchos de aluminio con un diámetro de 45 mm, éstos se cerraron herméticamente y se almacenaron en el horno a 60ºC. Después de un día se examinó el primer componente (A) sobre fuerza de eyección, como se describe en los ejemplos 1 a 7. Después de 7 días se midió de nuevo la fuerza de eyección.

Después de un día de almacenaje en el horno a 60ºC se calentó el primer componente (A) a 80ºC y se aplicó bajo mezclado del segundo componente (B) a temperatura ambiente, como se describe para los ejemplos 1 a 7. El pegamento obtenido de este modo se examinó sobre formación de burbujas, así como sobre sus propiedades mecánicas tras el endurecimiento, como se describe para los ejemplos 1 a 7.

Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 8.

Tabla 8: fuerza de eyección del primer componente (A), formación de burbujas y propiedades mecánicas de la composición de poliuretano del ejemplo 13 según la invención

	APK comp. **(A)** reciente[15] (N)	APK comp. **(A)** almacenada[16] (N)	Formación de burbujas	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo E (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
(Ref.)[17]	1220	1740	Abundante	8,1	7,3	360
Ejemplo 13	1115	1580	Nula	7,9	6,8	500

[15] Fuerza de eyección después de un día de almacenaje a 60ºC. [16] Fuerza de eyección después de 7 días de almacenaje a 60°C. [17] (Ref.)= valor de referencia: el mismo pegamento que para el ejemplo 13, pero el primer componente (A) sin polialdimina 1 ni ácido benzoico, a tal efecto adicionalmente con 150 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF), así como con 50 g de disolución de catalizador 1 según el ejemplo 8.

Los resultados en la tabla 8 muestran que el primer componente (A) de la composición de poliuretano de dos componentes del ejemplo 13 según la invención dispone de una buena estabilidad al almacenaje, similar a la del primer componente (A) del pegamento de referencia exento de polialdimina, acelerado mediante catálisis de NCO convencional por medio de catalizador de amina/estaño. En contrapartida al pegamento de referencia propenso a las burbujas, el pegamento según la invención se endurece completamente sin burbujas. Tras endurecimiento completo, éste dispone de muy buenos valores para las propiedades mecánicas. En este caso, los valores se diferencian apenas insignificantemente de los valores para el pegamento de referencia; en especial no se produce un aumento no deseado de los valores para el módulo E. El pegamento del ejemplo 13 no presenta un olor molesto en ningún momento.

Ejemplos 14 y 15

Estos ejemplos documentan la obtención de composiciones de poliuretano de dos componentes según la invención y su empleo como pegamentos.

Como se describe para el ejemplo 13, se elaboraron 1000 g de prepolímero 1, 1250 g de prepolímero 3, 1250 g de hollín, 600 g de caolín, 250 g de ftalato de diisodecilo (DIDP; Palatinol® Z, BASF), 300 g de agente espesante de urea y 25 g de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Silquest® A-187, OSi Crompton) bajo exclusión de humedad para dar una pasta homogénea.

El prepolímero 1 y el agente espesante de urea se obtuvieron como se describe en el ejemplo 1, el prepolímero 3 se obtuvo como se describe en el ejemplo 13.

Para la obtención de los primeros componentes (A) de cada uno de los ejemplos 14 y 15 se combinaron a continuación respectivamente 1000 g de esta pasta con el tipo y la cantidad de catalizador ácido y polialdimina indicados en la tabla 9 para el respectivo ejemplo (en cada caso correspondientemente a la proporción indicada NH_2 / NCO), y se mezcló la misma de manera homogénea bajo vacío.

Tabla 9: tipo y cantidad de catalizador ácido y polialdimina, así como proporción NH_2 / NCO en los primeros componentes (A) de los ejemplos 14 y 15.

	Catalizador ácido, g/1000 g de pasta	Polialdimina, g/1000 g de pasta	Proporción NH_2 / NCO
Ejemplo 14 **(A)**	Ácido salicílico, 5	Polialdimina 4, 32.4	0,66
Ejemplo 15 **(A)**	Ácido benzoico, 5	Polialdimina 5, 19.2	0,66

Inmediatamente tras la obtención, los primeros componentes (A) obtenidos de este modo se envasaron en cartuchos de aluminio con un diámetro de 45 mm, éstos se cerraron herméticamente y se almacenaron en el horno a 60ºC. Después de un día se examinaron los primeros componentes (A) sobre fuerza de eyección, como se describe en los ejemplos 1 a 7. Después de 7 días se midió de nuevo la fuerza de eyección.

Después de un día de almacenaje en el horno a 60ºC, los primeros componentes (A) se calentaron a 80ºC y se aplicaron respectivamente bajo mezclado del segundo componente (B) a temperatura ambiente, como se describe para los ejemplos 1 a 7. Los pegamentos obtenidos de este modo según la invención se examinaron sobre formación de burbujas, así como sobre sus propiedades mecánicas tras el endurecimiento, como se describe para los ejemplos 1 a 7.

Los resultados de los exámenes efectuados se indican en la tabla 10.

Tabla 10: fuerza de eyección de los primeros componentes (A), formación de burbujas y propiedades mecánicas de las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 14 y 15 según la invención.

	APK comp. **(A)** reciente[18] (N)	APK comp. **(A)** almacenada[19] (N)	Formación de burbujas	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo E (MPa)	Alargamiento de rotura (%)
Ejemplo 14	1140	1600	Nula	7,7	6,2	620
Ejemplo 15	1180	1620	Nula	8,9	8,0	490

[18] Fuerza de eyección tras un día de almacenaje a 60 °C. [19] Fuerza de eyección después de 7 días de almacenaje a 60 °C.

Los resultados en la tabla 10 muestran que los primeros componentes (A) de los ejemplos 14 y 15 disponen de una buena estabilidad al almacenaje. Las composiciones de poliuretano de dos componentes de los ejemplos 14 y 15 según la invención se endurecen completamente sin burbujas, y tras endurecimiento completo disponen de muy buenos valores para las propiedades mecánicas.

REIVINDICACIONES

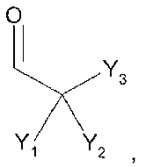
1.- Composición de poliuretano de dos componentes, en la que el primer componente (A) contiene

- al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales, obtenido a partir de al menos un poliisocianato aromático y al menos un poliol, y

- al menos una polialdimina, que es obtenible a partir de al menos una poliamina con grupos amino alifáticos primarios y al menos un aldehído, que no presenta ninguna agrupación C-H en posición α respecto al grupo carbonilo;

y el segundo componente (B) contiene agua unida de manera reversible a un material soporte.

2.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el aldehído presenta la fórmula



representando

Y_1, Y_2, Y_3, independientemente entre sí, grupos alquilo o arilalquilo, en caso dado substituidos, o

Y_1 un grupo oxi O-Y_4, representando Y_4 un grupo alquilo o arilalquilo o arilo, en caso dado substituido, e

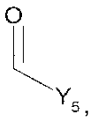
Y_2 e Y_3, independientemente enter sí, grupos alquilo o arilalquilo, que pueden estar substituidos respectivamente en caso dado,

o

estando unidos Y_1 e Y_2 entre sí para dar un anillo carbocíclico o heterocíclico, que presenta un tamaño de anillo entre 5 y 8, preferentemente 6 átomos, y en caso dado uno o dos enlaces monoinsaturados, y representando

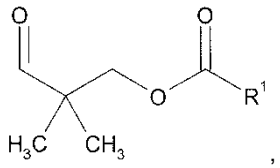
Y_3 un grupo alquilo o arilalquilo, en caso dado substituido.

3.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el aldehído presenta la fórmula



representando Y_5 un grupo arilo o heteroarilo, en caso dado substituido, que presenta un tamaño de anillo entre 5 y 8, preferentemente 6 átomos.

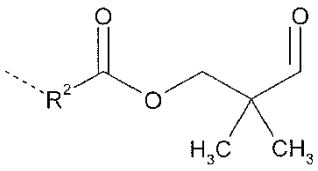
4.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el aldehído presenta la fórmula



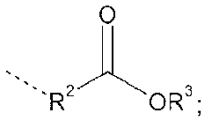
representando R^1

una cadena de alquilo lineal o ramificada, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada;

o



o

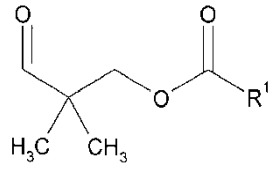


representando R^2 una cadena de alquileno lineal o ramificada o cíclica, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada o cíclica,

y representando

R^3 una cadena de alquilo lineal o ramificada.

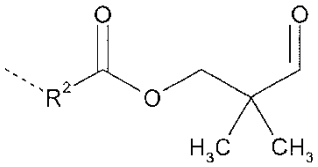
5.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 4, caracterizada por que el aldehído presenta la fórmula



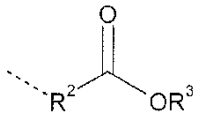
representando R^1

una cadena de alquilo lineal o ramificada con 11 a 30 átomos de carbono, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada, con 11 a 30 átomos de carbono;

o



o



representando R^2 una cadena de alquileno ramificada o cíclica con 2 a 16 átomos de carbono, en caso dado con al menos un heteroátomo, en especial con al menos un oxígeno de éter, o una cadena de hidrocarburo mono- o poliinsaturada, lineal o ramificada o cíclica, con 2 a 16 átomos de carbono, y

R^3 una cadena de alquilo lineal o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono.

6.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 4 o 5, caracterizada por que el aldehído empleado para la obtención de la polialdimina es obtenible mediante una reacción de esterificación de 3-hidroxipivalaldehído con un ácido carboxílico, en especial sin empleo de un disolvente, obteniéndose 3-hidroxipivalaldehído, en caso dado in situ, a partir de formaldehído, o bien paraformaldehído, e isobutiraldehído.

7.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 6, caracterizada por que el ácido carboxílico empleado para la obtención del aldehído se selecciona a partir del grupo que comprende ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido succínico, ácido adípico, ácido acelaico y ácido sebácico.

8.- Composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamina con grupos amino alifáticos primarios se selecciona a partir del grupo constituido por 1,6-hexametilendiamina, MPMD, DAMP, IPDA, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3-xililendiamina, 1,3-bis-(aminometil)ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 3(4), 8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclohexano, polioxialquilen-poliaminas teóricamente con dos o tres grupos amino, en especial Jeffamine® EDR-148, Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 y Jeffamine® T-403, así como mezclas de dos o más de las poliaminas citadas anteriormente.

9.- Composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, para la obtención de la polialdimina, el aldehído se emplea estequiométricamente o en exceso estequiométrico respecto a los grupos amino primarios de la poliamina.

10.- Composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el poliol presenta una funcionalidad de OH media de 1,6 a 3 para la obtención del prepolímero de poliuretano.

11.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 10, caracterizada por que el poliol es un polioxialquilenpoliol, en especial un polioxialquilendiol o –triol, en especial un polioxipropilendiol o –triol, o un polioxipropilendiol o –triol encapsulado con EO.

12.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 10 u 11, caracterizada por que el poliol es un polioxialquilen-poliol con un grado de insaturación < 0,02 mEq/g y un peso molecular M_n de 1000 a 30000 g/mol.

13.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 12, caracterizada por que el poliol es un poliol obtenido por medio de catálisis con DMC.

14.- Composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el prepolímero de poliuretano y la polialdimina se presentan en proporción de 0,1 a 1,1, en especial de 0,5 a

1,1, preferentemente en proporción de 0,6 a 0,9 equivalentes de grupo aldimina por equivalente de grupos isocianato.

15.- Composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el material soporte del segundo componente (B) es un polímero que presenta grupos iónicos.

16.- Composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción de equivalentes de agua empleados respecto a equivalentes de grupos aldimina empleados asciende a 0,5 hasta 10,0, en especial a 1,0 hasta 5,0.

17.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 16, caracterizada por que los dos componentes se mezclan de modo sensiblemente homogéneo.

18.- Composición de poliuretano de dos componentes según la reivindicación 16, caracterizada por que lso dos componentes se mezclan de manera sensiblemente estratificado.

19.- Procedimiento de aplicación de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada por que comprende los siguientes pasos:

- mezclado de los dos componentes (A) y (B),

- puesta en contacto de al menos una superficie de cuerpo sólido con la composición de poliuretano mezclada,

- endurecimiento de la composición de poliuretano mezclada.

20.- Procedimiento de aplicación según la reivindicación 19, caracterizado por que la puesta en contacto de la superficie de cuerpo sólido se efectúa como aplicación de un cordón sobre la superficie.

21.- Procedimiento de aplicación según la reivindicación 19 o 20, caracterizado por que el mezclado de los dos componentes (A) y (B) se efectúa por medio de una pieza superpuesta de dosificación que contiene dos rotores de dosificación engranados, así como, en caso dado, adicionalmente por medio de un mezclador estático dispuesto en el orificio de salida de esta pieza superpuesta de dosificación.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que la pieza superpuesta de dosificación se aplica sobre un cartucho comercial, que contiene el primer componente (A), y el segundo componente (B) está presente en un depósito integrado en la pieza superpuesta de dosificación.

23.- Empleo de una composición de poliuretano de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 18 como pegamento, masa de sellado o recubrimiento, en especial como pegamento o masa de sellado.