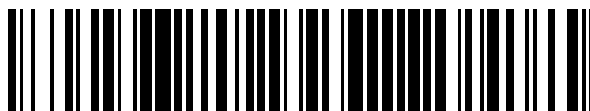


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 457**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2011 E 11161592 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2386586**

54 Título: **Adhesivo de PU con límite de flujo**

30 Prioridad:

27.04.2010 DE 102010028269

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

26.01.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

THIELE, LOTHAR;

LOHR, CHRISTOPH y

OKAMOTO, OLIVER-KEI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 651 457 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de PU con límite de flujo

- 5 La invención se refiere a adhesivos de 1 componente o de 2 componentes reactivos pastosos a temperatura ambiente a base de prepolímeros de poliuretano con un contenido bajo en isocianatos monoméricos, que contienen un compuesto reactivo que disminuye la viscosidad. Estos adhesivos no deben dispersarse durante la aplicación, es decir éstos deben presentar un límite de flujo.
- 10 Por el documento DE 19957351 se conocen adhesivos a base de prepolímeros de PU con bajo contenido en monómeros, que se preparan mediante reacción de dioles de bajo peso molecular con diisocianatos, que se liberan a continuación de diisocianatos monoméricos. Los prepolímeros que contienen grupos NCO se hacen reaccionar a continuación con dioles y se obtienen polímeros reactivos como adhesivos termoplásticos. La viscosidad de fusión de los adhesivos se encuentra por encima de 4,5 Pas a 130 °C, éstos son sólidos a temperatura ambiente.
- 15 Por el documento DE 10150722 se conocen composiciones de adhesivo sólidas, que se preparan a partir de 2,4'-difenilmetanodiisocianato, en el que estos isocianatos se hacen reaccionar con polioles de bajo peso molecular. A este respecto debe estar contenida sólo una baja parte de monómeros residuales en el adhesivo. No se han descrito adhesivos líquidos a temperatura ambiente.
- 20 En el documento WO 2003/006521 se divulgan poliuretanos reactivos con un contenido en NCO del 4 % al 12 % de NCO y un contenido en diisocianatos asimétricos monoméricos del 0,01 % al 0,3 %, que pueden obtenerse mediante reacción de I. al menos un diisocianato asimétrico monomérico con un peso molecular de 160 g/mol a 500 g/mol con II. al menos un diol con un peso molecular de 60 g/mol a 2000 g/mol, ascendiendo la proporción de los grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo a de 1,05 con respecto a 1 a 2,0 con respecto a 1, a) a la temperatura de 20 °C a 130 °C, así como b) eventualmente en presencia de un catalizador y c) eventualmente en presencia de un disolvente aprótico sin etapas de procesamiento y purificación adicionales. Los poliuretanos reactivos de este tipo deben ser adecuados para la preparación de adhesivos y materiales sellantes de uno y dos componentes reactivos, espumas de montaje, masas de relleno así como de espumas blandas, duras e integrales, que eventualmente pueden contener disolventes, y como componente para la preparación de adhesivos termoplásticos reactivos. Como ventaja esencia de estos poliuretanos reactivos en comparación con poliuretanos reactivos conocidos con baja proporción de diisocianatos monoméricos se describe la libertad de productos secundarios, tal como deben producirse habitualmente en el procesamiento térmico de poliuretanos reactivos, y un procedimiento de preparación especialmente económico. No se divulgan adhesivos de poliuretano 2K que contienen un prepolímero de poliuretano con grupos NCO y un peso molecular promediado en número (Mn), tal como puede determinarse con CPG, inferior a 5000 g/mol.
- 25 30 35
- 40 En el documento WO 2009/144280 se describen composiciones de adhesivo y/o material sellante de poliuretano de un componente, que contienen (A) al menos un prepolímero de PU con NCO terminal con bajo contenido en monómeros, con un contenido en NCO inferior al 20 % y (B) al menos un poliisocianato con bajo contenido en monómeros con una funcionalidad isocianato superior o igual a 2,0 y un contenido en NCO superior al 10 %, teniendo la mezcla polimérica un contenido en diisocianatos monoméricos que participan en la construcción de los componentes (A) y/o (B) inferior al 0,5 % en peso por diisocianato específico. Estas composiciones de adhesivo o de material sellante de poliuretano de un componente deben ser adecuadas para su uso como adhesivo para madera de acuerdo con los requerimientos de la norma DIN EN 204 grupo de esfuerzo D4 y con una resistencia superior o igual a 6,0 N/mm² según la norma DIN EN 14257. No se divulgan adhesivos de poliuretano 2K.
- 45 50
- 55 Los adhesivos/materiales sellantes de poliuretano que endurecen con humedad, reactivos contienen polímeros con grupos uretano, eventualmente grupos urea y grupos isocianato reactivos. Para muchos casos de aplicación estas composiciones, debido a los grupos urea y uretano contenidos, contienen disolventes, son de muy alta viscosidad o pastosos. Éstas se procesan por tanto a elevada temperatura entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 100 °C, o se añaden disolventes orgánicos y se procesan a temperatura ambiente. Para campos de aplicación en los que se usa un adhesivo en forma de cartucho, no es conveniente un calentamiento. Para ello se usan adhesivos con baja viscosidad a temperatura ambiente.
- 60 65
- Para reducir la viscosidad de tales prepolímeros con sólo un contenido bajo en diisocianatos monoméricos, están contenidos habitualmente compuestos de bajo peso molecular. Pueden añadirse disolventes inertes, por ejemplo hidrocarburos o plastificantes. Aquellos aditivos que son necesarios para obtener a temperatura ambiente una viscosidad de aplicación adecuada de los adhesivos, tienen distintos inconvenientes. Por ejemplo, con frecuencia son indeseables los disolventes orgánicos en la aplicación técnica. Estos compuestos volátiles son con frecuencia inquietantes desde el punto de vista de la salud. Además deben evaporarse los disolventes antes de la unión de los sustratos, lo que dificulta una aplicación en capas gruesas, o se obtienen tiempos de adhesión largos. Además tienen muchos disolventes el inconveniente de corroer los sustratos de plástico durante la adhesión de éstos y así destrozar la superficie. Si se añaden plastificantes, entonces pueden migrar éstos hacia la unión adhesiva y eventualmente tras esto alterar la adhesión.

Se conocen también sistemas 1K o 2K que contienen diisocianatos monoméricos aromáticos o alifáticos. Esto son con frecuencia proporciones de isocianatos que no han reaccionado de la síntesis de poliuretano. Éstos disminuyen la viscosidad también en bajas proporciones de poco porcentaje. Sin embargo han de evitarse a ser posible tales isocianatos monoméricos por protección de la salud y del trabajo. Un problema general es a este respecto que cuando la viscosidad de los adhesivos se reduce para una aplicación sencilla, estos productos muy fluidos no pueden aplicarse en superficies verticales. Incluso en la aplicación en capa gruesa horizontal se sabe que el adhesivo se escurre espontáneamente hacia abajo o hacia el lado. Con ello no es posible una adhesión uniforme de grandes superficies desiguales. Si se reducen las cantidades de los aditivos, es entonces la viscosidad sin embargo alta de modo que ya no es posible una aplicación sin aparatos técnicos o sin calentamiento.

A pesar del estado de la técnica conocido existe por tanto además la necesidad de composiciones de poliuretano mejoradas con una baja proporción de diisocianatos monoméricos, cuya viscosidad permita una aplicación a temperatura ambiente. Éstas deben presentar una buena adherencia a distintas superficies. Además deben presentar estos adhesivos en estado no reticulado un límite de flujo, de modo que las cantidades aplicadas no fluyan automáticamente. A este respecto deben evitarse posibles partes constituyentes que migran que alteran la adhesión.

El objetivo se soluciona mediante la facilitación de un adhesivo de poliuretano 2K que puede reticularse, con bajo contenido en monómeros, que está constituido por un componente A que contiene grupos NCO y adicionalmente un componente B que contienen polioles, en el que los dos componentes se almacenan por separado, que contiene al menos un prepolímero de poliuretano con grupos NCO y un peso molecular promediado en número (Mn), tal como puede determinarse con CPG, inferior a 5000 g/mol con un contenido en diisocianatos monoméricos inferior al 0,5 % en peso, con respecto al prepolímero, en el que están contenidos con respecto al adhesivo del 1 % al 30 % en peso de pigmentos y/o cargas así como del 1 % al 40 % en peso de oligómeros de diisocianatos alifáticos, así como aditivos y coadyuvantes habituales, seleccionados de agentes tixotrópicos, catalizadores, resinas, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores, colorantes, agentes para la adhesión o agentes humectantes, en el que el componente A contiene del 3 % al 35 % en peso del prepolímero de PU con grupos NCO, del 2 % al 40 % en peso de los oligómeros de diisocianatos alifáticos, del 0,5 % al 15 % en peso de los pigmentos y/o cargas y/o aditivos, y el componente B contiene del 5 % al 40 % en peso de polioles di- o/y polifuncionales así como del 5 % al 40 % en peso de los pigmentos, cargas y/o aditivos, en el que la suma de todas las partes constituyentes de componentes A y B resulta el 100 %.

A este respecto se trata de un adhesivo de PU 2K, que está constituido por un componente A y adicionalmente un componente B que contiene OH.

Los prepolímeros de PU adecuados y los oligómeros que presentan grupo NCO se usan entonces en el componente de isocianato A. Se trata a este respecto de productos de reacción en sí conocidos de polioles y poliisocianatos, que se caracterizan sin embargo por una baja proporción de diisocianatos monoméricos que no han reaccionado.

Como polioles para la síntesis del prepolímero de PU pueden usarse a este respecto compuestos de polihidroxi, seleccionados de polieterpolioles o poliesterpolioles. Como polioles son adecuados preferentemente compuestos de polihidroxi con dos o bien tres grupos hidroxilo por molécula en el intervalo de peso molecular de 200 a 3000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 400 a 2000 g/mol.

Ejemplos son polipropilenglicoles o polietilenglicoles di- y/o trifuncionales, pueden usarse también copolímeros estadísticos y/o de bloque del óxido de etileno y óxido de propileno. Otro grupo de poliéteres que van a usarse son los politetrametilenglicoles (poli(oxitetrametilen)glicol, poli-THF), que se preparan por ejemplo mediante la polimerización ácida de tetrahydrofurano.

Además son adecuados como polioles aquellos poliésteres que pueden prepararse mediante condensación de ácidos di- o tricarbónicos, tales como por ejemplo ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido graso dimérico o sus mezclas con dioles o trioles de bajo peso molecular tales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol graso dimérico, glicerina, trimetilolpropano o sus mezclas. Otro grupo de los polioles que van a usarse de acuerdo con la invención son los poliésteres a base de ϵ -caprolactona, también denominados policaprolactonas. A este respecto debe ascender el peso molecular de tales poliesterpolioles a por debajo de 2000 g/mol.

Sin embargo pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Éstos pueden ser de origen natural o se modifican. Los poliesterpolioles de este tipo pueden prepararse por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contienen ácidos grasos al menos parcialmente insaturados de manera olefínica con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Puede tratarse por ejemplo también de aceite de ricino.

Otros polioles adecuados son policarbonato-polioles, policaprolactonadióles, dioles diméricos o polibutadienos con funcionalidad hidroxil. Éstos pueden estar contenidos eventualmente en proporción en la mezcla de polioles.

Pueden estar contenidos también alquilendioles alifáticos. Puede tratarse a este respecto de dioles C_2 a C_{24} lineales o ramificados, que presentan grupos OH en el extremo terminal o de manera lateral en la cadena de carbono. Ejemplos son etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos superiores o isómeros. Igualmente son adecuados alcoholes de funcionalidad superior tal como por ejemplo glicerina, trimetilpropano, pentaeritrol o alcoholes de azúcar. Tales polioles de funcionalidad superior son sin embargo menos preferentes y deben estar contenidos sólo en bajas proporciones en los polioles.

Los polioles deben ser preferentemente líquidos. El peso molecular debe ascender preferentemente a por debajo de 2000 g/mol, en particular a por debajo de 1500 g/mol (peso molecular promediado en número, M_N , tal como puede determinarse mediante CPG). A este respecto se prefiere cuando se usan dioles o mezclas de los mismos. Una forma de realización especial usa polieterdioles; otra forma de realización usa aceite de ricino como poliesterpoliol; pueden usarse también mezclas de polioles.

Los diisocianatos monoméricos, que son adecuados para la preparación de los prepolímeros, son aquéllos di- o trisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, cuyo peso molecular es inferior a 500 g/mol. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son todos los isómeros del toluilendiisocianato (TDI) o bien en forma isoméricamente pura o como mezcla de varios isómeros, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), naftalen-1,4-diisocianato (NDI), difenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI), difenilmetan-2,4'-diisocianato así como mezclas del 4,4'-difenilmetandiisocianato con el isómero 2,4', xililen-diisocianato (XDI), 4,4'-di-fenildimetilmetandiisocianato, di- y tetraalquil-difenilmetan-diisocianato, 4,4'-dibencil-diisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato. Ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos adecuados son los productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos mencionados anteriormente tales como por ejemplo el 4,4'-d ciclohexilmetandiisocianato (H12MDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, xililen-diisocianato hidrogenado (H_6 XDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, m- o p-tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI) y ácido graso dimérico-diisocianato. Ejemplos de diisocianatos alifáticos son tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, lisindiisocianato así como 1,12-dodecandiisocianato (C_{12} DI).

Una forma de realización usa isocianatos, que presentan grupos isocianato de distinta reactividad. Ejemplos para ello son los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), naftalen-1,4-diisocianato (NDI), difenilmetan-2,4'-diisocianato (MDI), isoforondiisocianato (IPDI) o 2,4'-MDI hidrogenado. Generalmente se usan preferentemente diisocianatos aromáticos.

La reacción de los diisocianatos monoméricos con los polioles se realiza a este respecto de manera en sí conocida, eventualmente con adición de disolventes apróticos. Para disminuir la formación de oligómeros de peso molecular superior es ventajoso usar un exceso de diisocianatos en proporción a los dioles. La formación de prepolímeros de peso molecular superior debe evitarse en gran parte.

En una forma de realización, tras la finalización de la reacción puede liberarse el producto de reacción a ser posible en gran parte de diisocianato monomérico. La etapa de purificación puede realizarse según procedimientos en sí conocidos. Preferentemente, con el uso de diisocianatos monoméricos puede separarse el diisocianato monomérico en exceso de manera destilativa de la mezcla de reacción. Para ello se realiza la destilación preferentemente a vacío con ayuda de un evaporador de capa delgada o de un evaporador de película delgada. Los procedimientos de destilación de este tipo se han descrito en la bibliografía. En otra forma de realización preferente se prepara el prepolímero de PU mediante selección de isocianatos asimétricos como material de partida de modo que están contenidas sólo proporciones bajas de isocianatos monoméricos.

Los prepolímeros de PU adecuados presentan grupos NCO, sin embargo deben contener como máximo el 0,5 % en peso de diisocianato monomérico, con respecto al prepolímero, en particular menos del 0,2 % en peso. Los prepolímeros de PU con bajo contenido en monómeros producidos son altamente viscosos en el estado libre de disolventes, por ejemplo con una viscosidad a 50 °C de 10000 a 400000 mPas (viscosímetro Brookfield, según la norma EN ISO 2555, a la temperatura indicada) o tienen una baja temperatura de fusión, por ejemplo por debajo de 80 °C. Preferentemente tales prepolímeros pueden fluir a temperatura ambiente (25 °C).

Una parte constituyente necesaria de acuerdo con la invención del adhesivo son como aditivo oligómeros de diisocianatos alifáticos. A este respecto puede tratarse de derivados del isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (IPDI), 4,4'-hexan-1,6-diisocianato (HDI), difenilmetandiisocianato hidrogenado (H12-MDI) o ciclohexan-1,4-diisocianato, por ejemplo biurets, uretdionas o isocianuratos. En particular son adecuados derivados líquidos a 20 °C, por ejemplo derivados trifuncionales. De manera muy especialmente preferente se usan como aditivo HDI-isocianuratos, HDI-biurets, HDI-uretdionas.

La cantidad del aditivo puede variar en amplios intervalos, por ejemplo del 1 % al 40 % en peso, en particular del 2 % al 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso con respecto al adhesivo total. A este respecto deben

encontrarse estos aditivos con bajo contenido en monómeros, es decir el contenido en diisocianatos monoméricos debe encontrarse por debajo del 0,5 %, con respecto al aditivo. En formas de realización especiales debe ser la cantidad del aditivo menor que la cantidad del prepolímero.

5 El adhesivo de PU puede contener eventualmente uno o varios aditivos adicionales. Por esto se entiende sustancias que se añaden por regla general para modificar las propiedades del adhesivo, por ejemplo para adaptar su procesabilidad, capacidad de almacenamiento y también propiedades de uso al campo de aplicación concreto. Ejemplos de esto son agentes tixotrópicos, catalizadores, resinas, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores, colorantes, agentes para la adhesión o agentes humectantes.

10 Para ajustar la viscosidad, es posible por ejemplo en una forma de realización que los adhesivos de PU de acuerdo con la invención contengan una proporción del 0,5 % al 25 % en peso de ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos. Éstos deben ser compatibles con el prepolímero. A este respecto puede tratarse por ejemplo de ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos C_2 a C_{24} . El componente alcohol se selecciona de alcoholes monohidroxilados con 1 a 12 átomos de C. A este respecto debe ascender la suma de todos los átomos de C de lo ésteres al menos a 8.

15 En el caso de los ésteres contenidos de esta forma de realización se trata de aquéllos que presentan un punto de ebullición por encima de 160 °C, preferentemente por encima de 200 °C, en particular por encima de 250 °C. Puede tratarse de ésteres de ácidos carboxílicos saturados o insaturados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido oleico, ácido linolénico, ácido azelaico; ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido ftálico; ácido carboxílico cíclico tal como ácido ciclohexancarboxílico o ácido ciclohexandicarboxílico. Estos ácidos deben encontrarse completamente esterificados. Una forma de realización especial usa ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados de ácidos carboxílicos de C_6 a C_{22} , en particular ácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados con 10 a 22 átomos de C. Se prefieren muy especialmente ésteres de ácidos monocarboxílicos. Preferentemente se encuentran mezclas de ésteres de distintos ácidos carboxílicos, en particular de materias primas naturales. Los ésteres de ácidos carboxílicos deben presentar a 25 °C una viscosidad por debajo de 1000 mPas, preferentemente por debajo de 200 mPas, en particular por debajo de 100 mPas.

20 Además contiene el adhesivo de acuerdo con la invención cargas y/o pigmentos. Como cargas son adecuados compuestos inorgánicos no reactivos frente a isocianatos tales como por ejemplo carbonato de calcio, carbonato de calcio revestido, carbonatos de calcio-magnesio, sulfato de bario, óxidos de aluminio, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, zeolitas, bentonitas, mica, arenas de cuarzo, vidrio, esferas huecas, dióxido de titanio, óxido de zirconio, óxidos de hierro, minerales molidos, pigmentos de color, en tanto que éstos se encuentren como polvo, es decir presentan un tamaño de grano entre 1 y 200 μm , en particular entre 3 y 100 μm . Tales cargas se encuentran distribuidas finamente tras el mezclado en el adhesivo de PU. Las zeolitas añadidas actúan simultáneamente como agente secante. En el adhesivo de PU 2K pueden estar contenidos los pigmentos también proporcionalmente en el componente B. La cantidad asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente del 3 % al 25 % en peso.

25 Los adhesivos de acuerdo con la invención pueden contener eventualmente de manera adicional catalizadores, que aceleren la reticulación del prepolímero de PU tras la aplicación. Como catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo los compuestos organometálicos del estaño, del hierro, del titanio, del zirconio o del bismuto, tales como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos, carboxilatos de dialquil-estaño(IV), alcóxidos de titanio o zirconio, compuestos de quelato de Ti o Zr, sales de hierro II o hierro III o carboxilatos de bismuto. Adicionalmente son adecuadas también aminas terciarias alifáticas en particular en caso de estructura cíclica, por ejemplo trietanolamina, trimetanolamina, dietanolhexilamina, diaza-biciclo-octano (DABCO), trietilamina, dimetilbencilamina, diazabicycloundeceno (DBU), dimorfolinodietiléter (DMDEE) o di-(2,6-dimetilmorfolinoetil)éter. Los catalizadores pueden encontrarse también en forma oligomerizada o polimerizada. A este respecto debe ascender la cantidad a menos del 2 % en peso del adhesivo.

30 Como estabilizadores en el sentido de esta invención ha de entenderse por un lado estabilizadores, que provocan una estabilidad de la viscosidad del prepolímero de poliuretano durante la preparación, almacenamiento o bien aplicación, por ejemplo cloruros de ácido carboxílico o p-toluensulfonilisocianato. Las cantidades deben ascender a este respecto a del 0,05 % al 1 % en peso. Además ha de entenderse como estabilizadores en el sentido de esta invención antioxidantes, estabilizadores UV o estabilizadores frente a la hidrólisis. Cuando el prepolímero de PU está constituido predominantemente por módulos de poliéter, son necesarios principalmente antioxidantes, eventualmente en combinación con agentes protectores frente a UV. Si las partes constituyentes esenciales del prepolímero de poliuretano están constituidas por módulos de poliéster, se usan también estabilizadores frente a la hidrólisis.

35 El adhesivo de acuerdo con la invención puede contener también agentes para la adhesión. Puede tratarse a este respecto de sustancias reactivas, que pueden contraer una reacción con la superficie de sustrato. Como agente para la adhesión se usan preferentemente silanos organofuncionales tales como silanos con funcionalidad hidroxilo, con funcionalidad (met)acriloxi, con funcionalidad mercapto, con funcionalidad amino o con funcionalidad epoxi. Tales compuestos se conocen por el experto.

- El prepolímero de PU puede contener adicionalmente una resina. A este respecto se trata de productos orgánicos líquidos a sólidos, para los que es característica una distribución más o menos amplia de la masa molar relativa. Éstos presentan en la mayoría de los casos una estructura amorfa. Pueden usarse las resinas conocidas, siendo éstas de origen natural o sintético. Las resinas naturales pueden ser tanto de origen vegetal como también animal o también sus derivados. Ejemplos de esto son resinas de urea, de melamina, de hidrocarburo, terpénicas, de cumarona/indeno, de furano, de aldehído, de cetona, de cetona/aldehído, de fenol, alquídicas, de éster de glicerol, de poliéster, epoxídicas, de poliamida y de isocianato. Estas resinas pueden contener grupos reactivos con isocianatos, o éstas presentan tales grupos.
- Tales aditivos los conoce el experto. Los coadyuvantes que van a usarse pueden mezclarse con el componente A, el prepolímero, en tanto que éstos no presenten grupos reactivos con grupos NCO, en particular que no contengan tampoco humedad. Generalmente pueden añadirse los aditivos de modo que se proporcione miscibilidad y estabilidad en el adhesivo.
- A partir de los prepolímeros de PU pueden prepararse adhesivos de poliuretano 2K de acuerdo con la invención. A este respecto se almacenan los componentes por separado y se mezclan antes de la aplicación. El segundo componente B contiene compuestos que contienen OH, que pueden reticularse con grupos NCO. Este contiene uno o varios polioles, pudiéndose tratar de polioles de bajo peso molecular o de polímeros con grupos OH. Este componente B debe ser igualmente líquido a temperatura ambiente.
- Como polioles del componente B son adecuados los polioles mencionados anteriormente, tales como poliésterpolioles, polieterpoliol o alquilenpolioles. Ejemplos de otros polioles adecuados son polioles aromáticos, alcoholes de azúcar, polieterdioles o trioles, poliéster-polioles, poli(met)acrilatopolioles, polioles olefínicos, tales como hidroxí-polibutenos, hidroxí-poliisoprenos, policarbonatos, polilactonas, poliamidas que contienen OH u otros polioles, siempre que éstos sean miscibles de manera homogénea en el componente reticulador B.
- Como partes constituyentes que contienen grupos OH pueden seleccionarse en particular polioles líquidos con una funcionalidad de 2 a 5. Puede tratarse de uno o varios de los polioles expuestos anteriormente. A este respecto puede encontrarse el peso molecular también más alto, éste puede ascender por ejemplo a hasta 10000 g/mol. Preferentemente presentan estos polioles una funcionalidad por encima de dos y pueden elevar las densidades de reticulación del adhesivo reticulado.
- En los adhesivos de PU 2K de acuerdo con la invención están contenidos aditivos y coadyuvantes en el componente de prepolímero de PU reactivo con NCO, sin embargo en particular se añaden pigmentos o cargas al componente que contiene grupos OH. La cantidad del componente que contiene grupos OH se selecciona con respecto al componente A de modo que se obtenga una proporción de NCO:OH, que presenta un bajo exceso de grupos isocianato. Por ejemplo debe ascender la proporción de NCO:OH a de 1,01 a 2:1, en particular a de 1,05 a 1,5:1. A este respecto se consideran todos los grupos NCO del componente A, aquéllos en el polímero de PU y aquéllos de los oligómeros. Los dos componentes se almacenan por separado hasta la aplicación y se mezclan directamente antes de la aplicación y entonces se usan como adhesivo.
- Los prepolímeros con bajo contenido en monómeros adecuados de acuerdo con la invención tienen una alta viscosidad. Por tanto son éstos menos adecuados para una aplicación directa como adhesivo. La viscosidad de un adhesivo 2K de acuerdo con la invención debe ascender a entre 10000 y 1000000 mPas, preferentemente hasta 200000 mPas, en particular por debajo de 100000 mPas, medida a la temperatura de aplicación. Ésta debe encontrarse en particular entre 15 y 50 °C, en particular debe encontrarse la viscosidad a temperatura ambiente (25 °C). Puede ajustarse la viscosidad por encima de la cantidad de los oligómeros de los diisocianatos alifáticos. En una forma de realización preferente puede estar el adhesivo de PU libre de disolventes orgánicos con un punto de ebullición por debajo de 160 °C. Con ello es posible esparcir tales adhesivos desde un cartucho habitual a mano.
- Como alternativa pueden aplicarse éstos también por medio de bombas, tubos flexibles y boquillas de aplicación. El experto sabe que pueden mezclarse sustancias que pueden fluir de viscosidad similar de manera especialmente sencilla y de manera segura en la aplicación. Por tanto es conveniente que los dos componentes presenten viscosidades similares. Un mezclado puede realizarse por ejemplo mediante mezcladoras estáticas en sí conocidas. También son adecuadas mezcladoras dinámicas.
- Los adhesivos de acuerdo con la invención deben presentar un límite de flujo. Por esto ha de entenderse que un adhesivo aplicado no debe fluir por sí mismo. Éste debe ser estable. A este respecto se mezclan los componentes y se evalúan inmediatamente tras esto. De manera correspondiente a los requerimientos, un adhesivo debe fluir sólo mediante acción de una fuerza externa. Esto puede determinarse en el ensayo práctico. Por ejemplo puede aplicarse una masa en espesor de capa definido de aprox. 1 cm, ésta se coloca entonces perpendicular y se comprueba un deslizamiento de la masa bajo la fuerza de gravedad. Los adhesivos de acuerdo con la invención deben ser estables, es decir deben presentar un límite de flujo.
- Si se mide en productos con límite de flujo la tensión de cizallamiento en relación al gradiente de cizallamiento, se produce una modificación del gradiente de cizallamiento sólo por encima de un valor mínimo de la tensión de

cizallamiento. La tensión de cizallamiento que corresponde a este límite de flujo debe ascender de acuerdo con la invención a menos de 100 Pa, medida con una velocidad de cizallamiento de $0,1 \text{ s}^{-1}$. En caso de gradiente de cizallamiento más alto aumenta la tensión de cizallamiento de manera lineal o no lineal. Tras sobrepasar el límite de flujo se trata del comportamiento newtoniano (según Bingham) o tixotrópico (según Casson), debiendo estar presente en cada caso un límite de flujo. Las determinaciones generales con respecto al límite de flujo y al comportamiento de viscosidad están descritas en H.-G. Elias, Makromoleküle, volumen 1, pág. 890 a 905. Las mediciones se realizaron con un viscosímetro Ares de la empresa TA Instruments con un sistema placa-placa con un intersticio de medición de 1 mm a 25 °C. En particular, en caso del adhesivo 2K de acuerdo con la invención debe encontrarse la tensión de cizallamiento a 25 °C por debajo de 100 Pa.

Los adhesivos de acuerdo con la invención, en una forma de realización preferente, no contienen plastificantes, sino sólo los oligómeros de diisocianatos alifáticos indicados de acuerdo con la invención. En otra forma de realización están los adhesivos de acuerdo con la invención libres de disolventes orgánicos con un punto de ebullición por debajo de 160 °C, en particular inferior a 200 °C. Una forma de realización especial selecciona los isocianatos para la síntesis del prepolímero en particular de TDI, MDI, sus isómeros o mezclas, otra forma de realización selecciona los polioles de polietilenglicoles, polipropilenglicoles o copolímeros con un peso molecular por debajo de 1500 g/mol. En particular deben contener los adhesivos un agente para la adhesión a base de silano y adicionalmente un catalizador.

En una forma de realización preferente está constituido el adhesivo 2K por un componente A con del 3 % al 35 % en peso de un prepolímero de PU adecuado de acuerdo con la invención con grupos NCO, del 2 % al 40 % en peso de oligómeros de isocianatos alifáticos, del 0,5 % al 15 % en peso de pigmentos y/o cargas y/o aditivos, así como un componente B que contiene del 5 % al 40 % en peso, polioles di- o/y polifuncionales, del 5 % al 40 % en peso de pigmentos, cargas y/o aditivos. A este respecto, la suma de todas las partes constituyentes de componentes A y B debe resultar el 100 %.

Los adhesivos de PU de acuerdo con la invención pueden aplicarse sobre distintos sustratos. Mediante la viscosidad seleccionada pueden procesarse éstos a temperatura ambiente. Éstos fluyen bien en el sustrato y pueden aplicarse en capa gruesa. Los adhesivos reticular mediante el segundo componente que contiene grupos OH o también mediante humedad del aire. A este respecto puede acelerarse la reticulación mediante temperatura elevada.

Como sustratos son adecuados los sustratos conocidos de madera, plástico, metal, cerámica o piedra. A este respecto debe limpiarse la superficie de partículas de polvo sueltas adherentes, tras esto puede aplicarse el adhesivo y el segundo sustrato puede colocarse sobre el primer sustrato. Dependiendo de la duración del tiempo de reacción es conveniente fijar eventualmente los dos sustratos uno contra otro.

Tras la reticulación muestran los sustratos adheridos una adhesión estable entre sí. La adhesión a la superficie es buena, la cohesión dentro del adhesivo es igualmente excelente. Mediante la reacción de los aditivos de isocianatos alifáticos con partes constituyentes de adhesivo que contienen OH se incorporan éstos de manera fija en el polímero y no pueden migrar. Éstos elevan la densidad de reticulación. Puede evitarse una alteración de la adhesión mediante partes constituyentes que migran.

Otra ventaja de los adhesivos de acuerdo con la invención es la buena estabilidad en almacenamiento. A este respecto se muestra también en caso de almacenamiento forzado sólo un bajo aumento de la viscosidad. Los aditivos que reducen la viscosidad siguen permanecen mezclados de manera estable en el adhesivo, no se produce ninguna separación de fases.

Además es ventajoso poder ajustar proporciones de mezcla sencillas, por ejemplo entre 1,5 : 1 y 1 : 1,5 de los componentes individuales para adhesivos 2K, sin modificar el adhesivo en sus propiedades.

Una ventaja de aplicación técnica se encuentra en la baja viscosidad, así pueden aplicarse productos 1K o 2K desde cartuchos a mano. Tras la aplicación y eventualmente alisado de la capa es ésta estable. Ésta no se desliza por sí misma y no fluye hacia puntos más profundos del sustrato. También es posible una aplicación desde boquillas de aplicación, mediante la viscosidad seleccionada puede alimentarse la composición también a través de tubos flexibles. Una estabilidad se forma en la superficie de aplicación.

Los siguientes ejemplos explican la invención.

Procedimientos de medición de acuerdo con la invención y ejemplos:

viscosidad: viscosímetro Brookfield, según la norma EN ISO 2555

peso molecular: peso molecular promediado en número (M_N), tal como puede determinarse con CPG, patrón de poliestireno

límite de flujo: viscosímetro Ares (empresa TA Instruments) sistema placa-placa,

intersticio de medición 1 mm, T = 25 °C.

Resistencia a la tracción y al cizallamiento: norma DIN EN 1465

Preparación de prepolímero:

Prepo1:

5 Con respecto a cinco veces la cantidad molar de (2,4-TDI) se añade la cantidad molar simple de polipropileno-glicol 400 lentamente y tras disminuir la reacción exotérmica se calienta durante 2 horas hasta 80 °C. Después se realiza la separación del isocianato en exceso por medio de evaporación de capa delgada a presiones de hasta 0,07 mbar y temperaturas entre 165 y 170 °C. El contenido en 2,4-TDI monomérico se encuentra entonces por debajo del 0,02 %, y la viscosidad asciende a 266.000 mPas a 25 °C. El producto se estabiliza con el 0,2 % de cloruro de benzoílo.

10 Prepo2:
De manera análoga se preparan prepolímeros con polipropilenglicol de masas molares promedio de 575 g/mol. A este respecto se usan mezclas de polipropilenglicol 400 y 1000. El contenido en 2,4-TDI libre se encuentra por debajo del 0,02 %, y la viscosidad determinada a 25 °C asciende a 133.000 mPas.

15 Prepo3:
De manera análoga se prepara un prepolímero con polipropilenglicol de masas molares promedio de 675 g/mol. A este respecto se usan mezclas de polipropilenglicol 400 y 1000. El contenido en 2,4-TDI libre se encuentra por debajo del 0,02 %, y la viscosidad determinada a 25 °C asciende a 74.000 mPas.

20 Prepo4:
Según el mismo esquema de ensayo se hace reaccionar también (4,4'-MDI) con polipropilenglicol 750. La evaporación de capa delgada se realiza con igual presión sin embargo en el intervalo de temperatura de aproximadamente 200 °C. El contenido en 4,4'-MDI libre se encuentra en el 0,08 %, la viscosidad a 25 °C en 212.000 mPas.

25 Todos los prepolímeros son altamente viscosos y se sacan hilos durante el procesamiento.

Todos los prepolímeros fluyen lentamente y no son estables.

35 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

El prepolímero 1 se mezcla con las cantidades indicadas a continuación de trímero de hexametilendiisocianato (HDI), éster de ácido carboxílico, cargas y catalizador.

	% en masa
prepolímero 1	58,6
trímero de HDI	15,0
laurato de isobutilo	6,5
carbonato de calcio revestido	15,0
Aerosil R 202	4,0
2,2'-dimorfolinodietiléter	0,9

40 Un cordón de pegado, aplicado horizontalmente sobre una placa de madera perpendicular, de este adhesivo de 1 cm de altura no fluye. El límite de flujo del producto se encuentra en 28 Pa (gradiente de cizallamiento de 0,1 s⁻¹).

45 Se pegan probetas de madera de haya (10x2 cm) y se someten a ensayo tras 24 h. La resistencia a la tracción y al cizallamiento asciende a 4,3 MPa.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

50 El prepolímero 1 se sustituye por el prepolímero 3 y se mezcla igualmente con trímero de HDI y los aditivos indicados en el ejemplo 1.

Un cordón de pegado, aplicado horizontalmente sobre una placa de madera perpendicular, de este adhesivo de 1 cm de altura no fluye. El límite de flujo del producto se encuentra en 22 Pa (gradiente de cizallamiento de 0,1 s⁻¹).

55 La resistencia a la tracción y al cizallamiento de las probetas de madera de haya pegadas asciende a 3,3 MPa.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

El componente OH indicado a continuación se mezcla con un componente NCO, que se basa en el prepolímero 1 y trímero de HDI, en la proporción en masa 1 : 1.

5

Componente OH (componente B)

	% en masa
aceite de ricino	39,4
Voranol CP 260	5,5
Desmophen 1400BT	20,0
carbonato de calcio	14,4
carbonato de calcio revestido	11,5
tamiz molecular 3 A	5,2
Aerosil R202	3,5
DABCO 33LV	0,5

Componente NCO (componente A)

10

	% en masa
prepolímero 1	24,1
trímero de HDI	57,4
sulfato de bario	9,0
tamiz molecular 3 A	5,0
Aerosil R202	4,5

Con ayuda de un molde se aplica un cuadrado de 2 x 5 cm de longitud lateral sobre una chapa de acero limpiada. El espesor del cuadrado de adhesivo asciende a 1 cm. Tras la separación del molde se coloca perpendicularmente la chapa. El cuadrado de adhesivo conserva su forma y no fluye. El límite de flujo del producto mezclado (sin catalizador) se encuentra en 24 Pa (gradiente de cizallamiento de $0,1 \text{ s}^{-1}$).

15

La resistencia a la tracción y al cizallamiento de probetas de aluminio asciende a 7,3 MPa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Adhesivo de poliuretano 2K que puede reticularse con bajo contenido en monómeros que está constituido por un componente A que contiene grupos NCO y adicionalmente un componente B, que contiene polioles, en el que los dos componentes se almacenan por separado, que contiene al menos un prepolímero de poliuretano con grupos NCO y un peso molecular promediado en número (M_n), tal como puede determinarse con CPG, inferior a 5000 g/mol con un contenido en diisocianatos monoméricos inferior al 0,5 % en peso, con respecto al prepolímero, en el que con respecto al adhesivo están contenidos del 1 % al 30 % en peso de pigmentos y/o cargas así como del 1 % al 40 % en peso de oligómeros de diisocianatos alifáticos, así como aditivos y coadyuvantes habituales, seleccionados de
- 10 agentes tixotrópicos, catalizadores, resinas, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores, colorantes, agentes para la adhesión o agentes humectantes, en el que el componente A contiene del 3 % al 35 % en peso del prepolímero de PU con grupos NCO, del 2 % al 40 % en peso de los oligómeros de isocianatos alifáticos, del 0,5 % al 15 % en peso de los pigmentos y/o cargas y/o aditivos, y el componente B contiene del 5 % al 40 % en peso de polioles di- o/y polifuncionales así como del 5 % al 40 % en peso de los pigmentos, cargas y/o
- 15 aditivos, en el que la suma de todas las partes constituyentes de componentes A y B resulta el 100 %.
2. Adhesivo de PU según la reivindicación 1, caracterizado por que el prepolímero se prepara mediante reacción de polieterpolioles di- o tri-funcionales y/o poliesterpolioles con un exceso de diisocianatos aromáticos.
- 20 3. Adhesivo de PU según la reivindicación 2, caracterizado por que el contenido de diisocianatos monoméricos del prepolímero se reduce mediante destilación a vacío.
4. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 o 3, caracterizado por que está contenido del 2 % al 25 % en peso de oligómeros, seleccionados de biurets, isocianuratos o uretdionas a base de diisocianatos alifáticos, en particular de IPDI, HDI o H12-MDI.
- 25 5. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los oligómeros contienen menos del 0,5 % en peso del diisocianato alifático monomérico.
- 30 6. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el adhesivo contiene en total menos del 0,3 % en peso de diisocianatos monoméricos.
7. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el adhesivo está libre de disolventes orgánicos.
- 35 8. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el adhesivo es estable tras la aplicación.
- 40 9. Uso de un adhesivo de PU con bajo contenido en monómeros, que presenta un límite de flujo según la reivindicación 1 a 8 en cartuchos.