

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 469**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2015 PCT/EP2015/054625**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15135833**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2015 E 15707960 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3116930**

54 Título: **Pegamento termofusible de poliuretano con bajo contenido en diisocianatos monoméricos y buena velocidad de reticulación**

30 Prioridad:

11.03.2014 EP 14158830

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.09.2018

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**JANKE, DOREEN;
CORDES, MATHIAS y
PASCHKOWSKI, KAI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 680 469 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

Pegamento termofusible de poliuretano con bajo contenido en diisocianatos monoméricos y buena velocidad de reticulación

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de los pegamentos termofusibles de poliuretano.

Estado de la técnica

10 Las composiciones de poliuretano reactivas, que se pueden emplear como pegamentos termofusibles – también llamados hotmelts –, son conocidas (PUR-HM). Éstas están constituidas en la mayor parte de los casos por prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato, que se pueden obtener mediante reacción de polioles apropiados con un exceso de diisocianatos. Inmediatamente después de su aplicación, tales pegamentos desarrollan una adherencia inicial elevada mediante enfriamiento y adquieren sus propiedades finales, en especial estabilidad termodimensional y estabilidad frente a influencias medioambientales, debido al “endurecimiento” de desarrollo paulatino, es decir, la reacción química de los grupos isocianato con la humedad del aire.

15 Debido a la distribución de pesos moleculares producida en la reacción de prepolimerización, tales PUR-HM contienen cantidades significativas de diisocianatos monoméricos no transformados (“monómeros”), que desprenden gases a las temperaturas de aplicación habituales en los pegamentos termofusibles, de 85 a 200°C, típicamente 120 a 160°C, y pueden representar una carga para la salud para el procesador como sustancias sensibilizantes o tóxicas.

20 En la UE, el legislador exige que los productos de deben identificar como nocivos (Xn) si su contenido en monómeros sobrepasa el límite de un 0,1 % en peso. Por lo demás, a partir de una concentración de MDI monomérico de > 1 %, estos productos se pueden caracterizar con un tipo R adicional: R-40 – sospecha de acción cancerígena. Por estos motivos se efectuaron diversos esfuerzos para reducir el contenido en monómeros en PUR-HM reactivos.

25 Un método obvio es la eliminación física del monómero mediante destilación o extracción, descrita, por ejemplo, en el documento WO 01/14443 A1 y en el documento WO 01/40340 A2 (destilación), así como los documentos US 6133415, DE 19616046 A1 y EP 0337898 A1 (extracción). Estos métodos son costosos técnicamente y, por lo tanto, costosos; además, éstos no son aplicables convenientemente para todos los monómeros.

30 El empleo de prepolímeros rectificadas, por ejemplo Desmodur® VPLS 2397, es conocido. Tal PUR-HM muestra los siguientes inconvenientes: reducción del estado térmico y estabilidad al almacenaje insuficiente, así como menor adherencia.

35 Otro método consiste en el empleo de diisocianatos especiales con grupos isocianato de diferente reactividad, descrito, por ejemplo, en los documentos WO 03/033562 A1, WO 03/006521 A1 y WO 03/055929 A1. En especial se describe el empleo de un isómero de MDI asimétrico, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, con el que se pueden obtener fácilmente polímeros con bajo contenido en monómeros a baja viscosidad. En este procedimiento es desfavorable la insuficiente disponibilidad de monómeros apropiados a escala técnica, unida a un precio elevado. Adicionalmente hay que contar con pérdidas en la velocidad de endurecimiento, ya que, para la reacción de endurecimiento principal, se dispone solo de los grupos isocianato con la menor reactividad.

40 Finalmente, un método consiste en emplear en la prepolimerización aductos u oligómeros de los diisocianatos monoméricos en lugar de éstos para reducir la volatilidad, descrito, por ejemplo, en los documentos WO 01/40342 A1 y DE 4429679 A1. En este caso se producen inconvenientes en la viscosidad y la reactividad de los productos obtenidos de este modo.

45 El empleo de endurecedores latentes se describe en el documento WO 2007/036575 A1. Mediante esta tecnología es posible formular PUR-HM sin caracterización y estables al almacenaje. En este método se producen inconvenientes en el comportamiento de emisión (VDA 278). Los productos formulados de este modo no se pueden emplear para aplicaciones en automóviles debido a las elevadas emisiones en VOC y FOG, ya que la emisión de los pegamentos supera con mucho los valores límite.

50 El empleo de silanos, por ejemplo mercaptosilanos, es conocido. Con esta tecnología es posible formular PUR-HM sin R-40 o sin caracterización. En este método se producen inconvenientes en el comportamiento de emisión (VDA 277) debido al metanol, que se elimina en la reacción de endurecimiento como producto de condensación. Otro inconveniente consiste en que la química de silanos transcurre mucho más lentamente a bajas temperaturas y humedades del aire, en comparación con la reacción de endurecimiento de NCO-agua. En la aplicación en

construcción de automóviles, esto conlleva graves inconvenientes, ya que tales uniones de pegamento deben superar ensayos de cambio climático tras un tiempo de endurecimiento relativamente corto.

5 Hasta la fecha no es conocida una composición de poliuretano reactiva empleable como pegamento termofusible (PUR-HM), que se base en prepolímeros terminados en isocianato, que se obtienen en un procedimiento sencillo partiendo de polioles y diisocianatos monoméricos disponibles técnicamente, y que presenta un bajo contenido asimismo en estos monómeros, sea estable al almacenaje y convenientemente elaborable, y disponga de emisiones más reducidas en comparación con el método citado anteriormente, y presenta igualmente una buena velocidad de endurecimiento a bajas temperaturas y humedades del aire.

10 El documento EP 1801138 A1 se refiere a un pegamento termofusibles que se endurecen con la humedad, que comprende un prepolímero de poliuretano silano-funcional, que se obtiene mediante reacción de un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional con un mercaptosilano.

15 El documento DE 10215641 C1 describe la producción de una composición de poliuretano apropiada como adhesivo termofusible, con una baja proporción de monómeros de diisocianato, que se obtiene mediante reacción de un polímero reactivo con isocianato con un diisocianato monomérico, y subsiguiente adición de un prepolímero terminado en isocianato con un contenido de un máximo de un 0,1 % en peso de diisocianato monomérico.

Descripción de la invención

20 Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición pegamentos termofusibles que se endurecen con la humedad, que superen los inconvenientes según el estado de la técnica citados anteriormente. En especial se debía poner a disposición un pegamento termofusible a base de una composición de poliuretano reactiva (PUR-HM) en el que el prepolímero terminado en isocianato se pudiera obtener de un modo sencillo partiendo de polioles y diisocianatos monoméricos disponibles técnicamente y, a pesar de ello, el pegamento termofusible presentara un bajo contenido en diisocianatos monoméricos, fuera estable al almacenaje y convenientemente elaborable, y dispusiera de emisiones menores, y presentara asimismo una buena velocidad de endurecimiento a bajas temperaturas y humedades del aire.

25 Sorprendentemente se descubrió que la tarea se puede solucionar con un pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la reivindicación 1, o bien el procedimiento para la producción del pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la reivindicación 12.

30 El procedimiento para la producción de los pegamentos termofusibles según la invención es extremadamente sencillo, económico y realizable en un reactor discontinuo normal frente a los procedimientos descritos por el estado de la técnica. El contenido en monómeros del pegamento termofusible se reduce drásticamente mediante la reacción de modificación con el mercaptosilano, ya que el mercaptosilano reacciona preferentemente con el diisocianato monómero. Sin embargo, también es posible una reacción de mercaptosilano con el prepolímero. El pegamento obtenido de este modo presenta una estabilidad al almacenaje en calor algo peor en comparación con la variante no modificada, así como una estabilidad en la elaboración algo peor en instalaciones de aplicación abiertas.

35 Mediante empleo de una cantidad de mercaptosilano relativamente reducida se reduce apenas moderadamente la velocidad de reticulación. Por otra parte, el empleo de mercaptosilano y el prepolímero empleado como componente d) reduce claramente el contenido en monómeros. Esto ofrece la ventaja de que los sistemas se tienen que hacer reaccionar con menos mercaptosilano, lo que repercute positivamente en la velocidad de la reacción de reticulación y sobre la emisión total en el endurecimiento de silano, en la que se forma metanol como producto de condensación. El estado térmico se reduce apenas de manera insignificante.

40 La ventaja del pegamento termofusible según la invención consiste en especial en reducir drásticamente el contenido en monómeros mediante empleo de mercaptosilano y el contenido en poliisocianato monomérico, como MDI, mediante adición de prepolímero con contenido en monómero reducido, de modo que se pueden formular PUR-HM sin R40 con un contenido en monómeros inferior a un 1 %, y simultáneamente se pueden conseguir una buena estabilidad de los pegamentos formados de este modo en calor (estabilidad al almacenaje) y en aparatos de aplicación abiertos (estabilidad en la elaboración), emisiones reducidas en comparación con PUR-HM modificado con silano convencional, y velocidad de reticulación suficientemente conveniente, así como buena estabilidad del pegamento endurecido en calor.

50 Otros aspectos de la invención son un procedimiento para el pegado con el pegamento termofusible, así como un artículo obtenido mediante este procedimiento, y el empleo del pegamento termofusible. Otras formas de realización son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Vías para la realización de la invención

El prefijo "poli" en denominaciones de sustancias como "poliol" o "poliisocianato" se refiere a sustancias que contienen formalmente dos o más de los grupos funcionales presentes en su denominación por molécula. Un poliol es, por ejemplo, un compuesto con dos o más grupos hidroxilo, y un poliisocianato es un compuesto con dos o más grupos isocianato.

5 Un monómero es una molécula con al menos un grupo polimerizable. Un di- o poliisocianato monómero no contiene en especial ningún grupo uretano. El diisocianato o poliisocianato monomérico presenta en especial un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferentemente no más de 500 g/mol, y de modo más preferente no más de 400 g/mol.

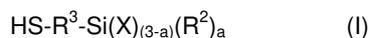
10 Un prepolímero es un polímero que contiene al menos un grupo reactivo, habitualmente dos o más grupos reactivos, por ejemplo grupos isocianato. A través de los grupos reactivos se puede prolongar en cadenas, reticular o endurecer el prepolímero.

En este caso se entiende por peso molecular medio la media numérica de peso molecular, que se determina mediante análisis por GPC (cromatografía de permeación en gel).

La viscosidad se midió por medio de Rheomat (Brookfield, Thermosel, husillo 27, tasa de cizallamiento 1 min⁻¹).

15 Es objeto de la invención un pegamento termofusible que se endurece con la humedad, que es obtenible mediante un procedimiento que comprende

- 20 A) la reacción de uno o varios polioles como componente a) con uno o varios poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos, como componente b), siendo la proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo mayor que 1, para obtener un producto de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional,
- B) la adición de al menos un mercaptosilano de la fórmula (I) como componente c)



25 donde R² es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, R³ es un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, X es un resto hidrolizable, y a representa un valor de 0, 1 o 2, preferentemente 0;

al producto de reacción, y reacción para obtener un producto de reacción modificado con mercaptosilano, y

- C) la adición de un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional, que presenta un contenido en poliisocianato monomérico de menos de un 1 % en peso, como componente d), durante y/o tras la adición de mercaptosilano al producto de reacción o al producto de reacción modificado,

30 añadiéndose el mercaptosilano, al menos uno, en una cantidad de un 0,5 a un 3,5 % en peso y el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) en una cantidad de un 10 % a un 50 %, referido respectivamente al peso total de los componentes a) a d).

Además es objeto de la invención un procedimiento para la producción del pegamento termofusible que se endurece con la humedad.

35 El pegamento termofusible según la invención es obtenible mediante un procedimiento en el que, en el primer paso A), se hace reaccionar uno o varios polioles como componente a) con uno o varios poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos monoméricos, como componente b), siendo mayor que 1 la proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo, para obtener un producto de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional. En este caso se trata del procedimiento habitual

40 generalmente, conocido por el especialista, para la producción de poliuretanos isocianato-funcionales.

Componente a)

45 Se pueden emplear uno o varios polioles. Como polioles son preferentes uno o varios polieterpolioles, uno o varios poliesterpolioles, uno o varios polioles de policarbonato, y mezclas de los mismos, siendo especialmente preferentes los poliesterpolioles. En el caso de los polioles se trata, por ejemplo, de dioles o trioles, o mezclas de los mismos. Son especialmente preferentes uno o varios dioles, en especial uno o varios polieterdioles, uno o varios poliesterdioles, uno o varios dioles de policarbonato, y mezclas de los mismos.

5 Como polioles son especialmente preferentes uno o varios poliesterpolioles, por ejemplo poliestertrioles y en especial poliesterdioles. Los poliesterpolioles apropiados son poliesterpolioles líquidos, amorfos, parcialmente cristalinos o cristalinos a 25°C, como poliestertrioles, y en especial poliesterdioles, y mezclas de estos poliesterpolioles. En este caso, por polioles líquidos, por ejemplo, poliesterpolioles, se entiende polioles, por ejemplo poliesterpolioles que son líquidos a una temperatura de 25°C. En el caso de los poliesterpolioles líquidos se trata preferentemente de poliesterpolioles, que solidifican a una temperatura entre 0 y 25°C.

Como poliol se emplea preferentemente una combinación de un poliol de poliéster líquido, como un triol de poliéster, o preferentemente un diol de poliéster, con al menos un poliol de poliéster amorfo, parcialmente cristalino o cristalino, como un triol de poliéster, o en especial un diol de poliéster.

10 Como polioles son especialmente apropiados uno o varios poliesterdioles líquidos y mezclas de uno o varios poliesterdioles líquidos con uno o varios poliesterdioles amorfos, parcialmente cristalinos o cristalinos, siendo especialmente preferente una mezcla de uno o varios poliesterdioles amorfos con uno o varios poliesterdioles líquidos.

15 Los poliesterpolioles, por ejemplo poliestertrioles, y en especial poliesterdioles, presentan preferentemente un peso molecular medio de 1000 a 15 000 g/mol, en especial de 1500 a 8000 g/mol, preferentemente de 1700 a 5500 g/mol.

Como polioles son preferentes también uno o varios dioles de policarbonato amorfos, así como mezclas de poliesterdioles y dioles de policarbonato.

20 Como polieterpolioles, también llamados polioles de polioxialquileno, son especialmente apropiados aquellos 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, en caso dado polimerizados con ayuda de una molécula iniciadora con dos o más átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo agua, amoníaco 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-trimetiloleetano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, anilina, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente. Se pueden emplear tanto polioxialquilenpolioles, que presentan un grado de insaturación reducido (medido según ASTM D-2849-69 e indicado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), producido, a modo de ejemplo, con ayuda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro metálico doble (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación más elevado, producidos, a modo de ejemplo, con ayuda de catalizadores aniónicos, como NaOH, KOH o alcoholatos alcalinos.

25

30

Los polieterpolioles especialmente apropiados son polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles, en especial polioxietilendioles o polioxietilentrioles.

35 Especialmente son apropiados polioxialquilendioles o polioxialquilentrioles, en especial dioles y polioxipropilendioles con un peso molecular medio en el intervalo de 1000 a 30 000 g/mol, así como polioxipropilendioles y -trioles con un peso molecular medio de 400 a 8 000 g/mol. A modo de ejemplo, tales polieterpolioles se distribuyen bajo el nombre comercial Acclaim® de Bayer.

40 Del mismo modo, son especialmente apropiados los denominados polioxipropilendioles o -trioles en óxido de etileno "EO-endcapped" (protegidos en posición terminal con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropileno-polioxietileno-polioles especiales, que se obtienen, a modo de ejemplo, alcoxilándose polioxipropileno-polioles puros con óxido de etileno una vez concluida la polipropoxilación, y de este modo presentan grupos hidroxilo primarios.

45 Como poliesterpolioles, preferentemente poliestertrioles y en especial poliesterdioles, son especialmente apropiados aquellos que se obtienen a partir de alcoholes di- a trivalentes, preferentemente divalentes, como por ejemplo 1,2-etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol graso dímero, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, o mezclas de los alcoholes citados anteriormente con ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos orgánicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, diácido undecanoico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido azelaico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido graso dímero, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos citados anteriormente, así como poliesterpolioles de lactonas, como por ejemplo ϵ -caprolactona, también llamados policaprolactonas.

50

Poliesterpolioles especialmente apropiados son poliesterpolioles de ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodicarboxílico como ácido dicarboxílico, y de hexanodiol o neopentilglicol como alcohol divalente.

5 Otros ejemplos de poliesterpolioles apropiados son poliesterpolioles de origen oleoquímico. Tales poliesterpolioles se pueden obtener, por ejemplo, mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene ácidos grasos con insaturación olefínica al menos parcial con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C, y subsiguiente transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

10 Poliesterpolioles cristalinos o parcialmente cristalinos apropiados en especial son aquellos que son accesibles mediante reacción, a modo de ejemplo, de los alcoholes di- o trivalentes citados anteriormente – empleados para la síntesis de poliesterpolioles – con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno. Son especialmente apropiados dioles de policarbonato, en especial dioles de policarbonato amorfos.

Otros polioles apropiados son aceite de ricino y sus derivados, o polibutadienos hidroxifuncionales, que se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial "Polybd".

15 La proporción de un poliol, al menos uno, como componente a) se puede situar, por ejemplo, en un intervalo de un 40 a un 90 % en peso, preferentemente un 50 a un 85 % en peso, de modo más preferente un 60 a un 80 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a d).

Componente b)

20 Como poliisocianatos monoméricos para la preparación del producto de reacción se pueden emplear poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en especial diisocianatos. Se pueden emplear los habituales poliisocianatos, o bien diisocianatos monoméricos, disponibles en el comercio.

25 Son ejemplos de poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos monoméricos, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI) y mezclas de estos isómeros, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y éster de lisina, 1,3- y -1,4-diisocianato de ciclohexano y mezclas de estos isómeros, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y mezclas de estos isómeros (HTDI o H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (=diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetano (HMDI o H₁₂MDI) y mezclas de estos isómeros, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI) y mezclas de estos isómeros, diisocianato de m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xilileno (m- y p-TMXDI) y mezclas de estos isómeros, bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftalina, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y mezclas de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y mezclas de estos isómeros (MDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno y mezclas de estos isómeros, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftalina (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), así como mezclas de los isocianatos citados anteriormente. Para la formulación de composiciones fotoestables se emplean preferentemente poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

35 Son preferentes MDI, TDI, HDI e IPDI. Son especialmente preferentes MDI, en especial diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI) e IPDI.

El poliisocianato monomérico, preferentemente el diisocianato monomérico, presenta preferentemente un peso molecular de no más de 500 g/mol, de modo más preferente no más de 400 g/mol.

Producto de reacción

40 El poliol o los múltiples polioles, y el poliisocianato o los múltiples poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos, se hacen reaccionar en una proporción tal que la proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo sea mayor que 1. La proporción estequiométrica entre grupos isocianato e hidroxilo se sitúa preferentemente en el intervalo de 1,3 a 2,5, de modo especialmente preferente de 1,5 a 2,2.

45 La reacción para la producción del prepolímero de poliuretano isocianato-funcional se efectúa de modo conocido directamente a partir de los poliisocianatos y los polioles, o mediante procedimientos de aducción graduales, que son conocidos también como reacciones de prolongación de cadenas.

50 La reacción de al menos un poliol con al menos un poliisocianato monomérico, preferentemente diisocianato monomérico, se puede llevar a cabo, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 60 a 160°C, preferentemente de 80 a 140°C. El tiempo de reacción depende naturalmente de la temperatura empleada, pero también puede ascender, por ejemplo, a 30 min hasta 3 h, preferentemente de 1 a 1,5 h.

5 A partir de la reacción se obtiene un producto de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional. Es preferente que el producto de reacción contenga más de un 90 % en peso, de modo más preferente más de un 95 % en peso de prepolímero de poliuretano isocianato-funcional, referido al peso total del producto de reacción. En el producto de reacción está contenido además especialmente poliisocianato monomérico no transformado, en especial diisocianato monomérico. El producto de reacción presenta generalmente un contenido en poliisocianato monomérico no transformado de más de un 1 % en peso, por ejemplo un 1,5 a un 5 % en peso, en especial aproximadamente un 2 a un 4 % en peso, referido al peso total del producto de reacción.

10 Además es ventajoso que el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional sea sólido a 20°C. En este caso, éste puede ser cristalino, parcialmente cristalino o amorfo. Para un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional parcialmente cristalino o amorfo, en este caso se considera que no sea fluido o sea poco fluido a 20°C, es decir, que presente preferentemente una viscosidad de más de 5000 Pa.s a 20°C.

Además es preferente que el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional presente un peso molecular medio de más de 1000 g/mol, en especial de 1200 a 50 000 g/mol, preferentemente de 2000 a 30 000 g/mol.

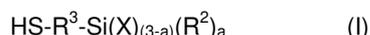
15 Además, el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional presenta preferentemente una funcionalidad de isocianato media en el intervalo de 1,8 a 2,2.

20 Para el especialista es obvio que los polioles y poliisocianatos empleados representan habitualmente mezclas con diversas funcionalidades. A modo de ejemplo, además del diol, un diol técnico contiene frecuentemente también monooles como producto secundario, de modo que la funcionalidad media no asciende a 2, sino a menos de 2. Por otra parte, los dioles técnicos pueden contener también adiciones de trioles, de modo que la funcionalidad media no asciende a 2, sino a más de 2.

En el paso B) se añade al producto de reacción obtenido un mercaptosilano, y se hace reaccionar con el mismo para obtener un producto de reacción modificado con el mercaptosilano. Se pueden emplear uno o varios mercaptosilanos de la fórmula (I).

Componente c)

25 El mercaptosilano añadido es un mercaptosilano de la fórmula (I)



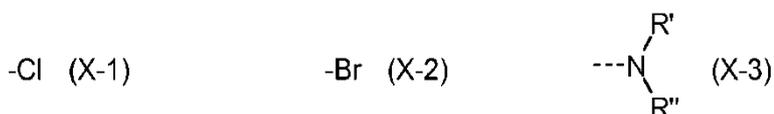
30 donde R² es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, R³ es un grupo alqueno lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, X es un resto hidrolizable, y a representa un valor de 0, 1 o 2, preferentemente 0.

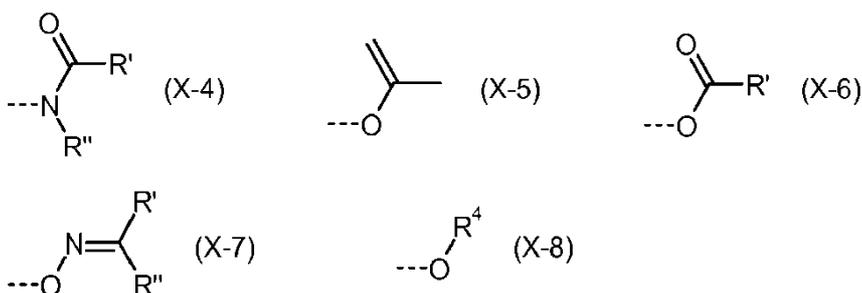
En la fórmula (I), R² es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, por ejemplo metilo o etilo. Como ya se ha indicado, a es preferentemente 0, no estando presente en este caso ningún sustituyente R², y presentando el mercaptosilano tres grupos hidrolizables X.

35 En la fórmula (I), R³ es un grupo alqueno lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, preferentemente un grupo alqueno lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, por ejemplo metileno, etileno, propileno, 2-metilpropileno y 3,3-dimetilbutileno. De modo especialmente preferente, R³ es metileno o propileno.

40 Los restos hidrolizables X pueden ser iguales o diferentes. Tales restos hidrolizables son convenientemente conocidos en la química de silanos. Restos hidrolizables son grupos en un átomo de silicio, que se pueden hidrolizar por medio de agua, en caso dado en presencia de catalizadores. En la reacción de hidrólisis, el grupo hidrolizable se desplaza por el átomo de silicio y se sustituye formalmente por un grupo hidroxilo (Si-X + H₂O → Si-OH + HX). Los grupos silanol formados en la hidrólisis son reactivos, y generalmente se condensan de manera espontánea bajo formación de puentes siloxano.

45 Los restos X hidrolizables en el mercaptosilano de la fórmula (I) pueden ser los habituales en la química de siliconas. Ejemplos de restos X hidrolizables apropiados tienen las siguientes fórmulas (X-1), (X-2), (X-3), (X-4), (X-5), (X-6), (X-7) y (X-8), simbolizando la línea discontinua respectivamente el enlace con el átomo de Si.





- 5 representando R' y R'' independientemente entre sí alquilo o arilo, y R⁴ un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, 1 o 2 oxígenos de tipo éter, en especial un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metilo, etilo o isopropilo.

En una realización especial, dos grupos alcoxi -OR⁴ pueden representar conjuntamente un grupo alquilendioxi -OR⁵O-, que forman un anillo de cinco o seis eslabones con el átomo de silicio, representando R⁵ un grupo alquileo con 2 a 10, en especial 2 o 3 átomos de C.

10

De modo especialmente preferente, el resto X hidrolizable es un grupo alcoxi -OR⁴, en especial metoxi, etoxi o isopropoxi, siendo especialmente preferente metoxi.

Son mercaptosilanos de la fórmula (I) apropiados, por ejemplo, mercaptometil-trimetoxisilano, mercaptometil-trietoxisilano, mercaptometil-dimetoximetilsilano, mercaptometil-dietoximetilsilano, 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, 3-mercaptopropil-trietoxisilano, 3-mercaptopropil-trisopropoxisilano, 3-mercaptopropil-metoxi(1,2-etilendioxi)-silano, 3-mercaptopropil-metoxi(1,2-propilendioxi)-silano, 3-mercaptopropil-etoxi(1,2-propilendioxi)-silano, 3-mercaptopropil-dimetoximetilsilano, 3-mercaptopropil-dietoximetilsilano, 3-mercapto-2-metilpropil-trimetoxisilano y 4-mercapto-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano.

15

Como mercaptosilanos de la fórmula (I) son preferentes 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, 3-mercaptopropil-trietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano y mercaptometiltrietoxisilano, siendo especialmente preferentes 3-mercaptopropil-trimetoxisilano y mercaptometiltrimetoxisilano.

20

El mercaptosilano de la fórmula (I), al menos uno, se añade en una proporción de un 0,5 a un 3,5 % en peso, preferentemente un 1 a un 3,3 % en peso, de modo más preferente un 1,3 a un 3 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 1,6 a un 2,8 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a d).

Además es preferente que el mercaptosilano de la fórmula (I), al menos uno, se añada en una proporción de menos de un 3 % en peso, preferentemente no más de un 2,8 % en peso, y de modo más preferente no más de un 2,5 % en peso, referido al peso total de los componentes a) y b). Además es preferente que el mercaptosilano de la fórmula (I), al menos uno, se añada en una proporción de al menos un 1 % en peso, de modo más preferente al menos un 1,8 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 2 % en peso, referido al peso total de los componentes a) y b).

25

30

Producto de reacción modificado

La reacción de mercaptosilano de la fórmula (I) con el producto de reacción se efectúa de modo conocido, mediante el cual se obtiene un producto de reacción modificado. En este caso, el grupo tiol del mercaptosilano reacciona con los grupos isocianato, que están contenidos en compuestos del producto de reacción, en especial con los grupos isocianato del poliisocianato monomérico no transformado, en especial diisocianato, del prepolímero de poliuretano isocianato-funcional formado, y en caso dado del prepolímero de poliuretano isocianato-funcional pobre en monómeros añadido (componente d). Como se ha explicado anteriormente, el componente d) se puede añadir al producto de reacción previa o simultáneamente con el mercaptosilano.

35

En el caso de la reacción de los grupos tiol del mercaptosilano con los grupos isocianato contenidos en el producto de reacción se trata de una reacción de adición conocida generalmente, en la que se forman grupos tiuretano, o bien tioluretano. Sin pretender vincularse a una teoría, se parte de que el mercaptosilano reacciona preferentemente con los poliisocianatos monoméricos más reactivos, en especial diisocianatos, mediante lo cual se reduce la proporción de monómeros en el producto de reacción. No obstante, es igualmente posible una reacción de mercaptosilano con los prepolímeros isocianato-funcionales contenidos en el producto de reacción.

40

La reacción de mercaptosilano con el producto de reacción, que comprende, en caso dado, ya el componente d), para la formación del producto de reacción modificado se efectúa preferentemente a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura de al menos 60°C, preferentemente al menos 100°C, de modo más preferente al menos 110°C o al menos 140°C. El tiempo de reacción depende naturalmente de la temperatura empleada, pero puede ascender, por ejemplo, a 0,5 hasta 2 h, preferentemente de 45 min a 1,5 h.

En caso dado se puede añadir un catalizador para la reacción con el mercaptosilano. Son ejemplos de catalizadores apropiados titanatos, compuestos orgánicos de estaño, compuestos de bismuto, por ejemplo con ligandos orgánicos y/o ligandos complejos, y compuestos que contienen grupos amino.

En un paso adicional (paso C)) se añade un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional, que presenta un contenido en poliisocianato monomérico de menos de un 1 % en peso, como componente d) antes, durante y/o tras la adición de mercaptosilano al producto de reacción o al producto de reacción modificado. A tal efecto se pueden emplear uno o varios prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales pobres en monómeros de tal naturaleza.

Componente d)

El prepolímero de poliuretano isocianato-funcional empleado como componente d) presenta un contenido en poliisocianato monomérico de menos de un 1 % en peso, preferentemente no más de un 0,5 % en peso, de modo más preferente no más de un 0,15 % en peso, y también se denomina prepolímero de poliuretano pobre en monómeros a continuación. Éste puede estar también sensiblemente exento de poliisocianatos monoméricos.

El prepolímero de poliuretano pobre en monómeros se produce como es habitual a partir de la reacción de uno o varios polioles y uno o varios poliisocianatos monoméricos. Como se ha discutido anteriormente, los prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales producidos según procedimientos habituales presentan un contenido residual en poliisocianato monomérico no transformado que constituye generalmente más de un 1 % en peso del producto. El poliisocianato monomérico, que puede ser un educto para el prepolímero de poliuretano pobre en monómeros y puede estar incluido en un contenido residual, presenta en especial un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferentemente de no más de 500 g/mol, y de modo especialmente preferente no más de 400 g/mol.

Como se explica en la discusión del estado de la técnica, son conocidos procedimientos para producir prepolímeros de poliuretano pobres en monómeros, a los que se hace referencia en este caso. En especial se remite al empleo de diisocianatos especiales con grupos isocianato de diferente reactividad, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 03/033562 A1, WO 03/006521 A1 y WO 03/055929 A1; al empleo de aductos u oligómeros de poliisocianatos monoméricos, como se describen, por ejemplo, en los documentos WO 01/40342 A1 y DE 4429679 A1, y el tratamiento subsiguiente de los prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales producidos de modo habitual mediante destilación o extracción para la reducción del contenido residual en poliisocianatos monoméricos en el producto, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 01/14443 A1, WO 01/40340 A2, US 6133415, DE 19616046 A1 o EP 0337898 A1.

Los prepolímeros de poliuretano pobres en monómeros obtenibles según estos procedimientos se pueden emplear en el procedimiento según la invención. Tales prepolímeros de poliuretano pobres en monómeros son también obtenibles en el comercio.

Los polioles y los poliisocianatos, que se pueden emplear para la producción de prepolímeros de poliuretano pobres en monómeros, pueden ser los mismos que se detallaron anteriormente como componente a) y componente b), incluyendo las formas de realización preferentes allí citadas, con la condición de que, en los métodos bajo empleo de poliisocianatos especiales citados anteriormente, la selección esté limitada a este respecto.

Son preferentes prepolímeros de poliuretano pobres en monómeros, en los que el contenido en monómeros se ha reducido mediante extracción o, en especial, destilación. La destilación se puede efectuar, por ejemplo, mediante rectificación a través de un evaporador de capa fina.

Como prepolímero de poliuretano pobre en monómeros a modo de componente d) es especialmente preferente un producto de reacción de al menos un poliol y al menos un poliisocianato monomérico, habiéndose eliminado poliisocianato monomérico residual mediante destilación o extracción a un contenido residual de menos de un 1 % en peso, preferentemente no más de un 0,5 % en peso, preferentemente no más de un 0,15 % en peso en el producto de reacción.

El prepolímero de poliuretano pobre en monómeros se basa preferentemente en un producto de reacción de al menos un poliol y al menos un poliisocianato monomérico, en especial diisocianato monomérico, siendo el poliol un polieterpoliol, en especial un polipropilenglicol, o un poliesterpoliol líquido, y/o siendo el diisocianato monomérico preferentemente MDI, TDI, HDI e IPDI, de modo especialmente preferente 4,4'-MDI e IPDI, en el que el diisocianato monomérico se redujo o se eliminó sensiblemente a continuación mediante extracción o, en especial, destilación.

De modo especialmente preferente se emplea un prepolímero de poliuretano pobre en monómeros, que se obtiene mediante reacción de un polieterpoliol, como polipropileno glicol, y MDI, y subsiguiente eliminación de MDI no transformado. Tal producto se encuentra disponible en el comercio como Desmodur®VP LS 2397 de Bayer Material Science. Desmodur®VP LS 2397 presenta un contenido en monómeros de MDI de no más de un 0,15 % en peso, y un peso molecular medio de 1100-1500 g/mol.

El prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) se puede añadir al producto de reacción o al producto de reacción modificado antes, durante y/o después de la adición de mercaptosilano. El orden es arbitrario. Por regla general, puede ser conveniente añadir el componente d) al producto de reacción antes de añadir y hacer reaccionar el mercaptosilano. No obstante, es igualmente posible mezclar el componente d) con el mercaptosilano para dar el producto de reacción modificado durante y/o tras la reacción del producto de reacción con el mercaptosilano.

El prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) se añade al producto de reacción o al producto de reacción modificado, preferentemente a una temperatura elevada, para obtener una mezcla homogénea, por ejemplo a una temperatura de al menos 60°C, preferentemente al menos 100°C, y de modo más preferente al menos 110°C.

El prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) se añade en una proporción de un 10 a un 50 % en peso, preferentemente de un 10 a un 45 % en peso, de modo más preferente de un 10 a un 30 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 10 a un 20 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a d).

Componentes opcionales

Al pegamento termofusible que se endurece con la humedad se pueden añadir, en caso dado, otros adyuvantes, que son habituales para tales pegamentos termofusibles. Los adyuvantes se pueden añadir en cualquier momento al producto de reacción y/o al producto de reacción modificado. Por regla general es conveniente añadir el adyuvante o los adyuvantes opcionales a una temperatura elevada para obtener una mezcla homogénea, por ejemplo a una temperatura de al menos 60°C, preferentemente al menos 100°C, y de modo más preferente al menos 110°C.

Es preferente que los adyuvantes opcionales, en tanto éstos se empleen, no constituyan más de un 60 % en peso, preferentemente no más de un 50 % en peso, referido al peso total del pegamento termofusible que se endurece con la humedad.

Son ejemplos de adyuvantes opcionales apropiados uno o varios polímeros termoplásticos y/o uno o varios aditivos, en especial seleccionados a partir de cargas, catalizadores, plastificantes, agentes adhesivos, agentes de absorción UV, estabilizadores UV y térmicos, antioxidantes, agentes ignífugos, aclaradores ópticos, pigmentos, colorantes y agentes desecantes.

En el caso de los agentes termoplásticos opcionales se trata preferentemente de polímeros termoplásticos no reactivos. Son ejemplos de homo- o copolímeros de monómeros insaturados, en especial del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo, o bien ésteres superiores de los mismos, y (met)acrilato. Son especialmente apropiados copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), poli- α -olefina atáctica (APAO), polipropileno (PP) y polietileno (PE).

Como catalizadores son apropiados en especial aquellos que catalizan la hidrólisis y/o la reticulación de grupos silano. Tales catalizadores comprenden, por ejemplo, titanatos, compuestos orgánicos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño y acetilacetato de dibutilestaño, compuestos orgánicos de bismuto o complejos de bismuto, compuestos que contienen grupos amino, por ejemplo 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano o 2,2'-dimorfolinodietiléter. Son ejemplos de otros catalizadores los catalizadores que catalizan la reacción de grupos isocianato.

Pegamento termofusible que se endurece con la humedad.

El pegamento termofusible que se endurece con la humedad presenta preferentemente un contenido en poliisocianatos monómeros de no más de un 1,0 % en peso, preferentemente no más de un 0,9 % en peso, y de modo especialmente preferente no más de un 0,8 % en peso, referido al peso total del pegamento termofusible.

El pegamento termofusible que se endurece con la humedad de la invención es fundible, es decir, a la temperatura de aplicación presenta una viscosidad suficientemente baja, de modo que es posible una aplicación apropiada, y solidifica rápidamente en el enfriamiento, de modo que puede absorber fuerzas rápidamente ya antes de que concluya la reacción de reticulación con la humedad del aire.

Se ha mostrado que el pegamento termofusible que se endurece con la humedad puede presentar una viscosidad de menos de 100 000 mPas, en especial de menos de 50 000 mPas, a una temperatura de 150°C, y en especial una viscosidad de más de 20 000 mPas, en especial de más de 50 000 mPas, a 70°C.

5 El pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la invención se distingue por que presenta un bajo contenido en poli-, o bien diisocianatos monoméricos ("monómeros"), como por ejemplo MDI, y posee de este modo una mayor seguridad de elaboración, con lo cual se protegen los trabajadores ante vapores de diisocianato nocivos. El bajo contenido en monómeros posibilita la formulación de PUR-HM sin R-40 (sospecha de acción cancerígena), es decir, aquellos con un contenido en monómeros de menos de un 1,0 % en peso. La composición presenta simultáneamente una buena densidad de reticulación y velocidad de endurecimiento. Además, el
10 pegamento termofusible según la invención se puede elaborar convenientemente.

El pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la invención es apropiado en especial como PUR-HM sin clasificación R-40, así como estable al almacenaje y a la elaboración. El pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la invención es apropiado en especial para aplicaciones industriales, por ejemplo en construcción de vehículos, en especial en construcción de automóviles, en la industria textil o del mueble
15 y en la industria de materiales de envasado, por ejemplo como pegamento textil y como pegamento laminar.

La invención comprende también el procedimiento para la producción del pegamento termofusible que se endurece con la humedad, como se describe anteriormente.

La invención comprende además un procedimiento para el pegado de un sustrato S1 con un sustrato S2, que comprende los pasos

20 i) calentamiento de un pegamento termofusible que se endurece con la humedad a una temperatura entre 80°C y 200°C, en especial entre 120°C y 160°C;

ii) aplicación del pegamento termofusible que se endurece con la humedad calentado sobre un sustrato S1;

iii) puesta en contacto del pegamento termofusible que se endurece con la humedad aplicado con un segundo sustrato S2; y

25 iv) endurecimiento químico del pegamento termofusible que se endurece con la humedad con agua, en especial humedad del aire,

estando constituido el sustrato S2 por el mismo o por diferente material que el sustrato S1.

El especialista comprende que, según sistema empleado, temperatura y reactividad del pegamento, ya durante la aplicación pueden comenzar reacciones de reticulación, y con ellas el endurecimiento químico. No obstante, la parte principal de la reticulación, y con ésta el endurecimiento químico en sentido más estricto, tienen lugar habitualmente tras la aplicación.
30

En caso necesario, los sustratos S1 y/o S2 se pueden tratar previamente antes de la aplicación del pegamento termofusible. Tales tratamientos previos comprenden en especial procedimientos de purificación y activación físicos y/o químicos, a modo de ejemplo pulido, tratamiento con chorro de arena, cepillado, tratamiento corona, tratamiento con plasma, flameado, grabado con ácido o similares, o tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un agente adhesivo, una disolución de agente adhesivo o un imprimador.
35

Los sustratos S1 y S2 pueden representar una pluralidad de materiales. En especial son apropiados materiales sintéticos, materiales orgánicos, como cuero, telas, papel, madera, materiales de madera unidos con resina, materiales compuestos resínicos-textiles, vidrio, porcelana, cerámica, así como metales y aleaciones metálicas, en especial metales y aleaciones metálicas esmaltadas o revestidas de polvo.
40

Como materiales sintéticos son apropiados en especial cloruro de polivinilo (PVC), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), SMC (Sheet Molding Composites), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliéster (PE), polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), en especial polietileno (PE) o polipropileno (PP), preferentemente PP o PE tratado superficialmente con plasma, corona o llama.

45 Preferentemente, al menos uno de los sustratos S1 o S2 es una lámina de material sintético, un material textil o vidrio. Materiales preferentes para los sustratos S1 y/o S2 son materiales transparentes, en especial láminas de material sintético transparentes. Otro material transparente preferente es vidrio, en especial en forma de un disco.

El pegamento termofusible que se endurece con la humedad se empela en especial en un proceso de fabricación industrial. El pegamento termofusible que se endurece con la humedad es apropiado en especial para pegados en los que el punto de pegado es visible. Éste es apropiado en especial para el pegado de vidrio, en especial en construcción de vehículos y ventanas, y para el pegado de envases transparentes.

- 5 Grososres típicos de pegados son 10 micrómetros o más. El grosor de pegado se sitúa preferentemente en el intervalo de 10 micrómetros a 1000 micrómetros, sobre todo de 80 micrómetros a 500 micrómetros.

La invención se refiere también a artículos que se pegan conforme al procedimiento de pegado según la invención. Tales artículos son especialmente artículos de la industria de medios de transporte, en especial de la industria del automóvil, la industria del mueble o textil.

- 10 Son ejemplos de artículos pegados partes del equipamiento interno del automóvil, como techos interiores, parasoles, paneles de instrumentos, piezas laterales de puerta, repisa trasera y similares; materiales de fibra de madera del espacio de ducha y baño; láminas decorativas de muebles, láminas de membrana con materiales textiles, como algodón, láminas de poliéster en la zona de vestuario, o materiales textiles con espumas para equipos de automoción.
- 15 Otros ejemplos de artículos pegados son artículos del sector del envasado, en especial un envase transparente.

Ejemplos

Siguen ejemplos para la explicación ulterior de la invención, que no deben limitar, no obstante, el objeto de la invención de ningún modo.

- 20 En tanto no se indique lo contrario, los datos cuantitativos se refieren al peso. En los ejemplos se emplearon las siguientes sustancias.

Durez Ter S1151-22	Poliesterpoliol líquido	SumitomoBakeliteDurezDivision
Dynacoll®7250	Poliesterpoliol líquido	Evonik
Desmodur®VP LS 2397	Poliuretano NCO-funcional a base de polipropilenglicol y MDI, contenido en monómeros de MDI ≤ 0,15 % en peso, Mn 1100-1500 g/mol	Bayer Material Science
Silquest®A-189	Mercaptopropiltrimetoxisilano	Momentive Performance Material
MDI	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)	

Métodos de medición

Para la caracterización de los pegamentos termofusibles que se endurecen con la humedad producidos se emplearon los siguientes métodos de medición.

- 25 Monómero residual

El contenido en polisocianatos monoméricos no transformados, remanentes en el pegamento termofusible, se determinó por medio de HPLC (detección a través de un sistema de fotodiodos), y se indica en % en peso, referido al pegamento termofusible investigado total.

Endurecimiento

- 30 La velocidad de endurecimiento del pegamento termofusible investigado se sometió a ensayo en una película de pegamento de 500 µm. A tal efecto se calentó previamente el pegamento a 140°C durante 30 min. Se calentó previamente un papel Sicol (B700 blanco, anchura aproximadamente 6 cm, longitud aproximadamente 60 cm

- Laufenberg & Sohn KG) y una rasqueta en una placa de calefacción de 150°C. Se añaden 20 g de pegamento precalentado a la rasqueta y una película de pegamento de 500 µm con una longitud de aproximadamente 60 cm, y se aplican sobre el papel Sicol que se encuentra en la placa de calefacción. Después se retira el papel de la placa. Si el pegamento solidifica (punto de partida), la película se almacena en una cámara climatizada (23°C, 55 % de humedad relativa del aire). A determinados intervalos de tiempo se corta una banda estrecha de 10 cm x 1 cm de la película, y se coloca sobre una placa de calefacción de 150°C. Esto se repite hasta que la banda ya no se funde sobre la placa de calefacción, lo que indica que el pegamento se ha endurecido. El intervalo de tiempo del punto de partida hasta el intervalo de tiempo en el que la banda extraída no se funde es la duración (en horas) del endurecimiento.
- 5
- 10 Estado térmico
- Como cuerpo de ensayo para esta medición se emplean dos cuerpos de ensayo de madera (100mm x 25mm x 5mm). La superficie a pegar asciende a 25mm x 25mm, el grosor de pegamento es 1 mm, lo que se garantiza mediante un distanciador de 1 mm.
- 15 El pegamento se funde en un tubo cerrado durante 20 min a 140°C en armario estufa. El pegamento se aplica entonces sobre un lado del primer cuerpo de ensayo de madera; mediante presión ligera se prensa éste sobre el segundo cuerpo de ensayo, el pegado se fija con un peso de 500 g. Se mide el estado térmico tras endurecimiento completo (aproximadamente 1 semana) en una cámara calorífica comenzando a 40°C. El cuerpo de ensayo se suspende en la cámara calorífica, fijándose en el cuerpo de ensayo inferior un peso de 500 g. La temperatura se aumenta en 10 K por hora. Se anota la última temperatura a la que el pegado aún no ha fallado.
- 20 Estado térmico tras método de lona
- Para la determinación del estado térmico a 80°C se unen dos lonas, respectivamente con una superficie de 150 x 50 mm superpuesta con una superficie de pegado de 100 x 50 mm. Para la elaboración del pegamento se funde éste durante 30 minutos a 140°C en una cámara de calefacción. Se calientan previamente y se secan una banda de papel Sicol (B700 blanco, anchura aproximadamente 6 cm, longitud aproximadamente 50 cm Laufenberg & Sohn KG) y una rasqueta en una placa de calefacción de 150°C. Del pegamento fundido se añaden aproximadamente 20 g a la rasqueta y se extiende una película de pegamento de 100 µm con una longitud de 50 cm sobre el papel Sicol que se encuentra en la placa de calefacción. A continuación se traslada la película de pegamento del papel Sicol a la lona con una superficie de pegado de 100 x 50 mm y un grosor de 0,1 mm en el procedimiento de transferencia. La película de pegamento desecada se debe reactivar sobre el papel Sicol en la placa de calefacción, para que ésta se pueda transferir a la lona. La lona sobre la que se encuentra el pegamento se coloca de manera solapante sobre una segunda lona. El pegamento en la unión de lona se reactiva ahora en una placa de calefacción de 150°C y se pegan ambas lonas con un cilindro de prensado de 5 kg. La unión de lona se almacena 7 días a 23°C y en un 55 % de humedad relativa del aire para que se endurezca el pegamento. Para el ensayo se preparan en total 3 cuerpos de ensayo correspondientes.
- 25
- 30
- 35 Los 3 cuerpos de ensayo se suspenden entonces en una cámara de calefacción de 80°C. El punto no pegado 50 x 50 mm de una de las lonas se cuelga entonces en un gancho, y en el punto no pegado de la otra lona se cuelga un peso de 500 g. Los cuerpos de ensayo permanecen durante 30 minutos a 80°C en la cámara de calefacción. Una vez transcurrido este tiempo se retiran los cuerpos de ensayo de la cámara de calefacción y se mide y anota el eventual desarrollo de las superficies de lona pegadas. El estado térmico en la lona se alcanza cuando la superficie de lona no muestra un flujo (en orden "i.O."). Si se verifica un flujo completo o muy grande (> 8 cm), el pegado no presenta un estado térmico suficiente (no en orden, "n.i.O.").
- 40
- Resistencia a la tracción y alargamiento de rotura
- En ajuste a la norma DIN 53504, a partir de una película endurecida de 500 µm de grosor (endurecimiento 7 días a 23°C/50% RH) de muestra se cortaron cinco piezas de ensayo rectangulares de 2,5 x 10 cm de grosor. Éstas se tensaron en la máquina de ensayo de tracción (Zwick Z 020) y se separaron con una velocidad de 100 mm/min (condiciones de ensayo 23°C/50% RH). Se midió la fuerza de tracción máxima absorbida por la muestra. A partir de ésta se determinó el alargamiento de rotura, determinándose respectivamente el valor medio a partir de las cinco piezas de ensayo.
- 45
- 50 Se produjeron pegamentos termofusibles que se endurecen con la humedad. En la tabla 1 se indican las proporciones de componentes empleadas para los respectivos ejemplos en % en peso, así como las propiedades de pegamentos termofusibles producidos en los ejemplos, determinadas con los anteriores métodos de medición.

Ejemplo 1 (comparativo)

ES 2 680 469 T3

Se dispuso una mezcla de poliéster de Durez Ter S1151-22 y Dynacoll® 7250 en las cantidades indicadas en la tabla 1 en un recipiente de reacción de 1 litro con revestimiento antiadherente, y una tapa rectificada plana de 4 bocas. Ésta se fundió en un baño de aceite con control de temperatura a 120°C durante 4 horas.

5 La mezcla de polioli líquida obtenida de este modo se deshidrató durante una hora a temperatura mantenida bajo agitación en alto vacío.

Después se añadió MDI en proporción molar NCO/OH = 2:1 al polioli en el recipiente de reacción, y se hizo reaccionar 1 hora bajo agitación a temperatura mantenida. El producto de reacción formado se conservó a temperatura ambiente bajo exclusión de humedad.

Ejemplo 2 (comparativo)

10 El procedimiento de producción del prepolímero descrito en el ejemplo 1 se llevó a cabo con los componentes y cantidades indicados en la tabla 1 se llevó a cabo de manera idéntica en el ejemplo 2, empleándose Desmodur VP LS 2397 en lugar de MDI. El producto de reacción formado se conservó a temperatura ambiente bajo exclusión de humedad.

Ejemplo 2b (comparativo)

15 Se produjo un prepolímero con las cantidades indicadas en la tabla 1 como en el ejemplo 1, y se mezcló de manera homogénea la cantidad de Desmodur VP LS 2397 indicada en la tabla 1 a una temperatura de 120°C durante 30 minutos. El producto de reacción formado se conservó a temperatura ambiente bajo exclusión de humedad.

Ejemplos 3 y 3b (comparativos)

20 Se produjo un prepolímero con las cantidades indicadas en la tabla 1 como en el ejemplo 1, y se mezcló de manera homogénea la cantidad de Silquest®A-189 indicada en la tabla 1 a una temperatura de 120°C durante 1 hora. El producto de reacción formado se conservó a temperatura ambiente bajo exclusión de humedad.

Ejemplos 4 a 8 (los ejemplos 5 y 8 son ejemplos comparativos)

25 Se produjo un prepolímero con las cantidades indicadas en la tabla 1 como en el ejemplo 1, y se mezcló de manera homogénea la cantidad de Desmodur VP LS 2397 indicada en la tabla 1 a una temperatura de 120°C durante 30 minutos.

Después se mezcló de manera homogénea la cantidad de Silquest®A-189 indicada en la tabla 1 durante 1 hora a temperatura mantenida. El producto de reacción formado se conservó a temperatura ambiente bajo exclusión de humedad.

Tabla 1 * (datos cuantitativos en % en peso)

Ejemplo	1	2	2b	3	3b	4	5	6	7	8
Receta										
Durez Ter S1151-22	52,1%	32,6%	45,6%	51,3%	52%	44,6%	43,7%	45%	28,1%	48,3%
Dynacoll 7250	34,7%	21,7%	30,4%	34,2%	34,7%	29,7%	29%	30%	18,8%	32,2%
Desmodur VP LS 2397	-	45,7%	14%	-	-	14%	13,7%	14,1%	45%	7%
Silquest A-189	-	-	-	3,3%	1,9%	1,9%	4%	1%	1,9%	1,9%
MDI	13,2%	-	10%	11,2%	11,4%	9,8%	9,6%	9,9%	6,2%	10,6%
Resultados de medición										
Monómero residual	2,3%	< 0,1%	1,1%	0,57%	1,1%	0,46%	0,49%	0,80%	0,46%	0,88%
Endurecimiento 55% de humedad relativa del aire [horas]	19	33	21	42	35	32	51	22	32	22
Estado térmico	>200°C	140°C	130°C	90°C	160°C	160°C	90°C	140°C	140°C	130°C
Estado térmico según método de Iona, 7 d, 80°C	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	i.O.	n.i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O.
Resistencia a la tracción [MPa]	11,2	5,8	8,2	7,6	10,5	9,1	9,5	7,9	8,7	8,3
Alargamiento de rotura [%]	405	467	400	378	444	370	331	357	330	386

* Los ejemplos 4, 6 y 7 son ejemplos según la invención, todos los demás son ejemplos comparativos

Estabilidad al almacenaje

5 Los pegamentos de los ejemplos 1, 2, 3 y 4 se analizaron respecto a su estabilidad al almacenaje. De este modo se comprueba la estabilidad al almacenaje en el equipo de aplicación bajo condiciones de elaboración típicas, es decir, temperatura elevada. A tal efecto se almacenaron las composiciones a 140°C y se determinó la viscosidad a determinados intervalos de tiempo. La medición de la viscosidad se llevó a cabo continuamente a 140°C.

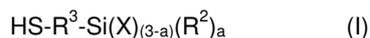
Para la medición de la estabilidad al almacenaje (estabilidad de viscosidad) se midió la viscosidad η [mPas] de la respectiva composición por medio de Rheomat (Brookfield, Thermosel, husillo 27, tasa de cizallamiento 1 min^{-1}) tras un tiempo de almacenaje t a 140°C. El aumento de viscosidad porcentual en el transcurso del almacenaje se determinó respecto a la viscosidad después de 30 min.

10 A partir de los valores de viscosidad determinados en los respectivos tiempos de almacenaje se determinó el aumento de viscosidad porcentual en el transcurso del tiempo, que se representa gráficamente en la figura. Se observa claramente que los ejemplos 2 y 3 presentan una termoestabilidad relativamente mala, mientras que el ejemplo 1 rico en monómeros y el ejemplo 4 inventivo pobre en monómeros muestran una buena termoestabilidad.

REIVINDICACIONES

1.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad, obtenible mediante un procedimiento que comprende

- A) la reacción de uno o varios polioles como componente a) con uno o varios poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos, como componente b), siendo la proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo mayor que 1, para obtener un producto de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional,
- B) la adición de al menos un mercaptosilano de la fórmula (I) como componente c)



donde R² es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, R³ es un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, X es un resto hidrolizable, y a representa un valor de 0, 1 o 2, preferentemente 0;

al producto de reacción, y reacción para obtener un producto de reacción modificado con mercaptosilano, y

- C) la adición de un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional, que presenta un contenido en poliisocianato monomérico de menos de un 1 % en peso, como componente d), durante y/o tras la adición de mercaptosilano al producto de reacción o al producto de reacción modificado,

añadiéndose el mercaptosilano, al menos uno, en una cantidad de un 0,5 a un 3,5 % en peso y el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) en una cantidad de un 10 % a un 50 %, referido respectivamente al peso total de los componentes a) a d).

2.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la reivindicación 1, caracterizado por que el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional se añade como componente d) en una cantidad de un 10 a un 45 % en peso, preferentemente un 10 a un 30 % en peso, de modo más preferente un 10 a un 20 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a d).

3.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que, en el paso A), la proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo se sitúa en el intervalo de 1,3 a 2,5, preferentemente de 1,5 a 2,2.

4.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el mercaptosilano, al menos uno, se añade en una cantidad de un 1 a un 3,3 % en peso, preferentemente un 1,3 a un 3 % en peso, de modo más preferente un 1,6 a un 2,8 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a d).

5.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en el paso A), el poliol, al menos uno, es un diol y/o se emplean como diol uno o varios polieterpolioles, poliesterpolioles, polioles de policarbonato o una mezcla de estos polioles, de modo especialmente preferente uno o varios polieterdioles, poliesterdioles, dioles de policarbonato o una mezcla de estos polioles, comprendiendo el componente a) preferentemente al menos un poliesterdiol líquido, al menos un poliesterdiol amorfo, o al menos un diol de policarbonato amorfo.

6.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el mercaptosilano es un mercaptosilano de la fórmula (I), donde X representa OR⁴, siendo R⁴ un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, que contiene, en caso dado, 1 o 2 oxígenos de tipo éter, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metilo, etilo o isopropilo, y/o R³ es metileno o propileno.

7.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el poliisocianato monomérico, preferentemente diisocianato monomérico, como componente b) presenta un peso molecular de no más de 500 g/mol, preferentemente no más de 400 g/mol, seleccionándose el poliisocianato monómero preferentemente a partir de diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y mezclas de estos isómeros (MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y mezclas de estos isómeros (TDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI) o mezclas de los mismos, siendo especialmente preferentes 4,4'-MDI e IPDI.

8.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que, en el paso B), se hace reaccionar el mercaptosilano con el producto de reacción a una temperatura de al menos 60°C.

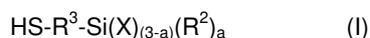
5 9.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que, en el paso C), el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) es un producto de reacción de al menos un polioliol y al menos un poliisocianato monomérico, habiéndose eliminado poliisocianato monomérico no transformado mediante destilación o extracción a un contenido residual de menos de un 1 % en peso, preferentemente no más de un 0,5 % en peso, en el producto de reacción.

10 10.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que al pegamento termofusible se añaden además uno o varios polímeros termoplásticos y/o uno o varios aditivos, en especial seleccionados a partir de cargas, catalizadores, plastificantes, agentes adhesivos, agentes de absorción UV, estabilizadores UV y térmicos, antioxidantes, agentes ignífugos, aclaradores ópticos, pigmentos, colorantes y agentes desecantes.

15 11.- Pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que presenta un contenido en poliisocianato monomérico de no más de un 1,0 % en peso, preferentemente no más de un 0,9 % en peso, y de modo más preferente no más de un 0,8 % en peso.

12.- Procedimiento para la producción de un pegamento termofusible que se endurece con la humedad, que comprende

- 20 A) la reacción de uno o varios polioliolos como componente a) con uno o varios poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos, como componente b), siendo la proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo mayor que 1, para obtener un producto de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional,
 B) la adición de al menos un mercaptosilano de la fórmula (I) como componente c)



25 donde R² es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C, R³ es un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, X es un resto hidrolizable, y a representa un valor de 0, 1 o 2, preferentemente 0;

al producto de reacción, y reacción para obtener un producto de reacción modificado con mercaptosilano, y

- 30 C) la adición de un prepolímero de poliuretano isocianato-funcional, que presenta un contenido en poliisocianato monomérico de menos de un 1 % en peso, como componente d), durante y/o tras la adición de mercaptosilano al producto de reacción o al producto de reacción modificado,

añadiéndose el mercaptosilano, al menos uno, en una cantidad de un 0,5 a un 3,5 % en peso y el prepolímero de poliuretano isocianato-funcional como componente d) en una cantidad de un 10 % a un 50 %, referido respectivamente al peso total de los componentes a) a d).

35 13.- Procedimiento para el pegado de un sustrato S1 con un sustrato S2, que comprende los pasos

i) calentamiento de un pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 a una temperatura entre 80°C y 200°C, en especial entre 120°C y 160°C;

ii) aplicación del pegamento termofusible que se endurece con la humedad calentado sobre un sustrato S1;

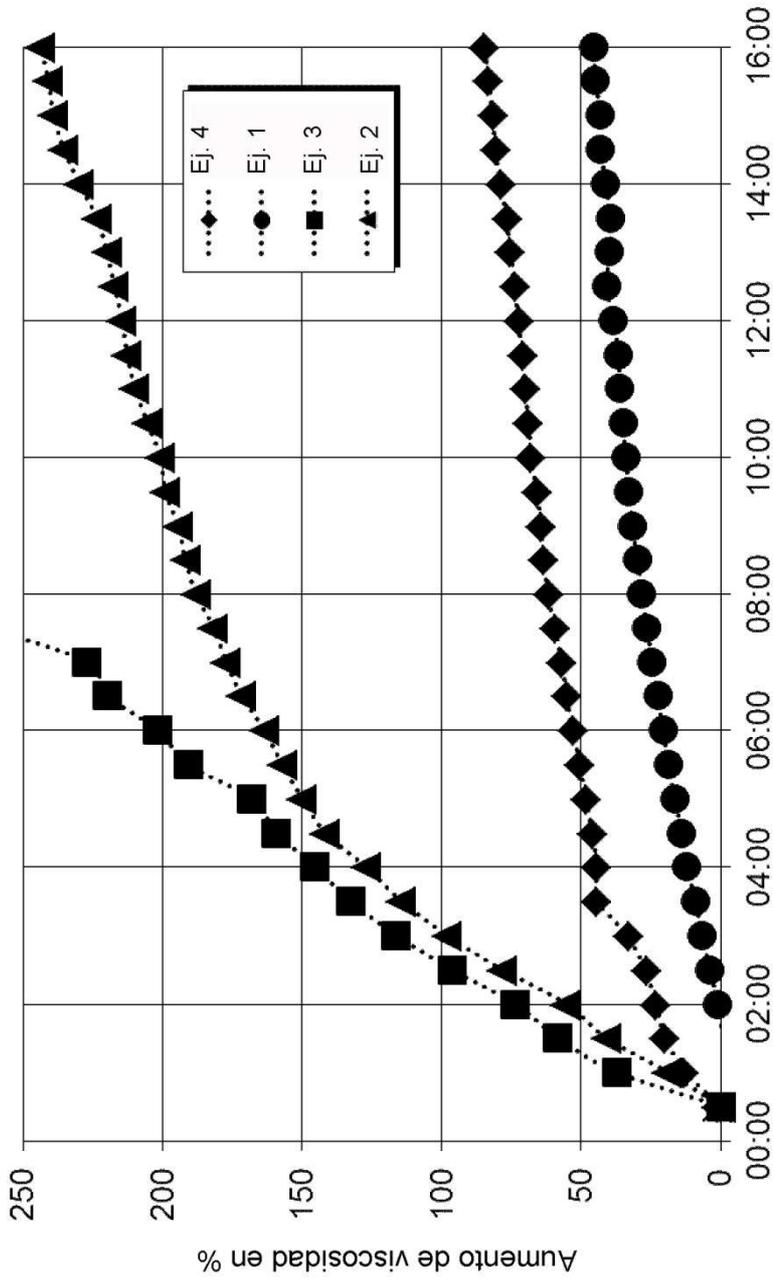
40 iii) puesta en contacto del pegamento termofusible que se endurece con la humedad aplicado con un segundo sustrato S2; y

iv) endurecimiento químico del pegamento termofusible que se endurece con la humedad con agua, en especial humedad del aire,

estando constituido el sustrato S2 por el mismo o por diferente material que el sustrato S1, siendo al menos uno de los sustratos S1 o S2 preferentemente una lámina de material sintético, un material textil o vidrio.

14.- Artículo que se pegó conforme a un procedimiento según la reivindicación 13.

15.- Empleo de un pegamento termofusible que se endurece con la humedad según una de las reivindicaciones 1 a 11 para pegados industriales, en especial en construcción de vehículos, en especial automóviles, en la industria textil, en la industria del mueble o en la industria de materiales de envasado.



Tiempo de almacenaje a 140°C en horas

FIGURA