

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 472**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08K 5/10** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2010 PCT/EP2010/062686**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11051019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2010 E 10747632 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2493951**

54 Título: **Adhesivo de PU con regulador de la viscosidad**

30 Prioridad:

**27.10.2009 DE 102009046050**

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

**03.10.2018**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**THIELE, LOTHAR;**

**MATUSIK, PATRIK;**

**BRENGER, ANDREAS y**

**PÖLITZ, SILVANA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 684 472 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 regulador de la viscosidad

5 La invención se refiere a adhesivos reactivos líquidos a base de prepolímeros de poliuretano con un contenido reducido en isocianatos monoméricos, que contienen una sustancia que reduce la viscosidad. Estos prepolímeros se pueden formular como adhesivo de un componente o de dos componentes.

10 Por el documento DE 19957351 se conocen adhesivos a base de prepolímeros de PU pobres en monómeros que se preparan mediante la reacción de dioles de bajo peso molecular con diisocianatos que a continuación se liberan de diisocianatos monoméricos. Los prepolímeros que contienen grupos NCO se hacen reaccionar a continuación con dioles y se obtienen polímeros reactivos como adhesivos fusibles. La viscosidad de masa fundida de los adhesivos se encuentra por encima de 4,5 Pas a 130 °C, estos son sólidos a temperatura ambiente.

15 Por el documento DE 10150722 se conocen composiciones de adhesivos sólidas, que se preparan a partir de 2,4'-difenilmetanodiisocianato haciéndose reaccionar estos isocianatos con polioles de bajo peso molecular. A este respecto debe estar contenida solo una parte pequeña de monómeros residuales en el adhesivo. No se describen adhesivos líquidos a temperatura ambiente.

20 El documento WO 03/076545 se refiere a una composición de adhesivo de floqueado que contiene prepolímeros con poliéter- y/o polialcadienpolioles que presentan grupos terminales isocianato con un bajo peso molecular.

25 El documento US 2005/0010013 desvela adhesivos de poliisocianato activados por humedad, que presentan prepolímeros terminados en isocianato y que se pueden curar a bajas temperaturas.

30 Los adhesivos/selladores de poliuretano que curan con humedad reactivos contienen polímeros con grupos uretano, dado el caso grupos urea y grupos de isocianato reactivos. Para muchos casos de aplicación, estas composiciones a causa de los grupos urea y uretano contenidos contienen disolvente, son de viscosidad muy alta o pastosos. Por tanto, se procesan a temperatura elevada entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 100 °C o a temperatura ambiente y entonces se añaden disolventes orgánicos.

35 Para reducir la viscosidad de tales prepolímeros con solo un contenido reducido en diisocianatos monoméricos están contenidos habitualmente compuestos de bajo peso molecular. A este respecto se puede tratar de productos de reacción con isocianatos líquidos añadidos, por ejemplo de isocianatos con carbodiimidas. Se pueden añadir también disolventes inertes, por ejemplo hidrocarburos o plastificantes. Así mismo se sabe que se pueden añadir compuestos que contienen silano líquidos. Tales aditivos, que son necesarios para obtener a temperatura ambiente una viscosidad de aplicación adecuada de los adhesivos, tienen distintas desventajas. Por ejemplo, los disolventes orgánicos con frecuencia no son deseados en la aplicación técnica. Con frecuencia, estos compuestos volátiles son perjudiciales para la salud. Además, los disolventes se tienen que evaporar antes de unir los sustratos, lo que

40 dificulta una aplicación en capas gruesas, o se obtiene en tiempos largos de adhesión. Además, muchos disolventes tienen la desventaja de disolver durante la adhesión de sustratos de plástico los mismos y así destruir la superficie. Si se añaden plastificantes conocidos, los mismos pueden migrar a la junta de adhesión y perjudicar dado el caso la adherencia. La adición de compuestos de silano puede conducir a una alteración de la reacción de isocianato, ya que en la hidrólisis de los compuestos de silano se producen alcoholes monofuncionales.

45 A pesar del estado de la técnica que se ha mencionado anteriormente, sigue existiendo por tanto una necesidad de composiciones mejorada de poliuretano con una proporción reducida de diisocianatos monoméricos cuya viscosidad permita un empleo a temperatura ambiente. Deben presentar una buena adherencia a distintas superficies.

50 A este respecto se deben evitar los posibles constituyentes que emigran, que perjudican la adherencia, además no se deben ser atacadas las superficies de sustrato de plástico.

55 El objetivo se resuelve facilitando un adhesivo de poliuretano de un componente o de dos componentes que puede reticular, pobre en monómeros, que contiene al menos un prepolímero de poliuretano con grupos NCO con un peso molecular por debajo de 5000 g/mol, con un contenido en diisocianatos monoméricos por debajo de 5000 g/mol, con un contenido en diisocianatos monoméricos por debajo del 0,5 % en peso, estando contenidos con respecto al prepolímero de PU del 0,5 al 30 % en peso de ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub> alifáticos o cicloalifáticos, saturados o insaturados, con alcoholes monohidroxílicos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y debiendo presentar el éster al menos 8 átomos de C.

60 El prepolímero de PU adecuado de acuerdo con la invención es un producto de reacción en sí conocido de polioles y poliisocianatos que contiene solo una pequeña proporción de diisocianatos monoméricos que no han reaccionado. Se puede obtener mediante la reacción de diisocianatos con polioles.

65

A este respecto se pueden emplear como polioles para la síntesis del prepolímero de PU compuestos polihidroxi, seleccionados de poliésteres o poliéteres. Como polioles son adecuados preferentemente compuestos polihidroxi con dos o 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.

Son ejemplos de polipropilenglicoles o polietilenglicoles di- y/o trifuncionales, se pueden emplear también con polímeros estadísticos y/o de bloque del óxido de etileno y óxido de propileno. Otro grupo de poliéteres que se pueden emplear son los politetrametilenglicoles (poli(oxitetrametilen)glicol, poli-THF), que se preparan por ejemplo mediante la polimerización ácida de tetrahidrofurano.

Además, son adecuados como polioles los poliésteres que se pueden preparar mediante condensación de ácidos di- o tricarbónicos, tales como por ejemplo ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido decanodioico, ácido dodecanodioico, 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 se pueden emplear de acuerdo con la invención son los poliésteres a base de  $\epsilon$ -caprolactona, denominados también policaprolactonas. A este respecto, el peso molecular de tales poliésteres debe ascender a por debajo de 2000 g/mol.

Es posible usar también poliésteres de origen oleoquímico. Tales poliésteres se pueden preparar por ejemplo mediante la apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contienen ácido graso olefinicamente insaturada al menos en parte con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y transesterificación parcial posterior de los derivados de triglicéridos hasta dar polioles de éster de alquilo con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. A este respecto se puede tratar por ejemplo de aceite de resina.

Otros polioles adecuados son poliolicarbonatos, policaprolactodiolos, dioles diméricos o polibutadienos con funcionalidad hidroxílica. Estos pueden estar contenidos dado en caso en parte en la mezcla de polioli.

Pueden estar contenidos también alquiliendiolos alifáticos. A este respecto se puede tratar de dioles  $C_2$  a  $C_{24}$  lineales o ramificados, que presentan en el extremo o lateralmente en la cadena de carbono grupos OH. Son ejemplos etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos o isómeros superiores. Así mismo son adecuados alcoholes de mayor funcionalidad tales como por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcares. Tales polioles de mayor funcionalidad no obstante son menos preferentes y deben estar contenidos solo en partes en los polioles.

Los polioles preferentemente han de ser líquidos. El peso molecular debe ascender preferentemente a menos de 2000 g/mol, en particular menos de 1500 g/mol (peso molecular promedio en número, MN, tal como se puede determinar mediante GPC). A este respecto se prefiere que se empleen dioles o mezclas de los mismos. Una forma de realización particular emplea polieterdioles, otra forma de realización aceite de resina, se pueden emplear también mezclas.

Los diisocianatos monoméricos que son adecuados para la preparación de los prepolímeros son los di- o triisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos cuyo peso molecular es menor de 500 g/mol. Son ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados todos los isómeros del toluilendiisocianato (TDI) en forma de isómeros puros 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 de 4,4'-difenil-metanodiisocianato con el isómero 2,4', xililen-diisocianato (XDI), 4,4'-di-fenil-dimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquil-difenilmetano-diisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato. Son ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos adecuados los productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos mencionados anteriormente, tales como por ejemplo 4,4'-diclohexilmetanodiisocianato (H12MDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-cliclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, xililen-diisocianato hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, m- o p-tetrametilxililendiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI) y diisocianato de ácido graso dimérico. Son ejemplos de diisocianatos alifáticos 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, lisinadiisocianato así como 1,12-dodecanodiisocianato (C12DI).

Una forma de realización emplea isocianatos que presentan grupos isocianato con diferente reactividad. Son ejemplo de esto los isómeros de toluilendiisocianato (TDI), naftalen-1,4-diisocianato (NDI), difenilmetan-2,4'-diisocianato (MDI), isoforadiisocianato (IPDI) o 2,4'-MDI hidrogenado. Preferentemente se emplea un diisocianato aromático.

La reacción de los diisocianatos monoméricos con los polioles se realiza a este respecto de forma en sí conocida, dado el caso con adición de disolventes apróticos. Para evitar la formación de oligómeros superiores es ventajoso emplear un exceso de diisocianatos en relación con los dioles. La formación de prepolímeros de mayor peso molecular se debe evitar sustancialmente. Es apropiado emplear solo un diisocianato.

En una forma de realización, después de la finalización de la reacción, se puede liberar el producto de la conversión en la medida de lo posible sustancialmente de diisocianato monomérico. La etapa de purificación se puede realizar según procedimientos en sí conocidos. Por ejemplo, el isocianato monomérico se puede retirar mediante extracción selectiva, por ejemplo mediante el uso de dióxido de carbono supercrítico u otros disolventes apróticos supercríticos.

Preferentemente en el caso del uso de diisocianatos monoméricos, tales como TDI, IPDI, MDI, se puede retirar mediante destilación de la mezcla de reacción el exceso de diisocianato monomérico. Para esto se lleva a cabo la destilación preferentemente al vacío con ayuda de un evaporador de capa fina o un evaporador de película fina.

Tales procedimientos de destilación están descritos en la bibliografía. En otra forma de realización preferente se preparan prepolímero de PU mediante selección de los materiales de partida, por ejemplo mediante isocianatos asimétricos, de tal manera que están contenidas solo proporciones pequeñas de isocianatos monoméricos.

Los prepolímeros de PU obtenidos con grupos NCO 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 pobres en monómeros producidos en el estado sin disolventes son altamente viscosos, por ejemplo con una viscosidad de 10000 a 400000 mPAS (medida a 50 °C) viscosímetro Brookfield, según la norma EN ISO 2555, a la temperatura indicada) o poseen una baja temperatura de fusión, por ejemplo por debajo de 80 °C. Preferentemente, tales prepolímeros aún son fluidos a temperatura ambiente.

De acuerdo con la invención es necesario que los adhesivos de PU de acuerdo con la invención contengan una proporción del 0,5 al 30 % en peso de ésteres de ácido mono- o dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos saturados o insaturados. Estos deben ser compatibles con el prepolímero. A este respecto se trata de ésteres de ácido carboxílico C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub>. El componente de alcohol se selecciona de alcoholes monohidroxílicos con 1 a 12 átomos de C. A este respecto, la suma de todos los átomos de C de los ésteres debe ascender al menos a 8.

En el caso de los ésteres contenidos de acuerdo con la invención se trata de aquellos que presentan un punto de ebullición por encima de 160 °C, preferentemente por encima de 200 °C, en particular por encima de 250 °C. A este respecto se trata de ésteres alifáticos, cicloalifáticos saturados e insaturados. Son ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido oleico, ácido linoléico, ácido azelaico, ácidos carboxílicos cíclicos tales como ácido ciclohexacarboxílico o ácido ciclohexanodicarboxílico. Estos ácidos deben estar presentes completamente esterificados. Una forma de realización particular usa ésteres de ácido carboxílico saturados o insaturados alifáticos de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>, en particular ácidos carboxílicos lineales o ramificados alifáticos con 10 a 22 átomos de C. Se prefieren muy en particular ésteres de ácido monocarboxílico.

Preferentemente están presentes mezclas de ésteres de diferentes ácidos carboxílicos, en particular de materias primas naturales.

Los ésteres de ácido carboxílico 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. La cantidad de los ésteres se selecciona de tal manera que se reduce la viscosidad de los prepolímeros. En particular, la viscosidad de la mezcla de prepolímero y éster de ácido carboxílico se debe encontrar por debajo de 75000 mPas (medida a 25 °C), en particular por debajo de 50000 mPas.

Los adhesivos de poliuretano de acuerdo con la invención pueden contener además coadyuvantes. Por esto se entiende sustancias que por norma general se añaden para cambiar las propiedades del adhesivo, por ejemplo su procesabilidad, capacidad de almacenamiento e incluso adaptar las propiedades de uso al campo de aplicación concreto. Son ejemplo de ello cargas de sebofulfina, agentes de tixotropía, catalizadores, resinas, agentes de antienviejecimiento, estabilizantes, colorantes, promotores de la adhesión o humectantes.

Como cargas son adecuados compuestos inorgánicos no reactivos frente a isocianatos, tales como creta, creta recubierta, cal en polvo, carbonatos de calcio y magnesio, óxidos de aluminio, ácido silícico precipitado, zeolitas, bentonita, vidrio, bolas huecas, minerales molidos, pigmentos de color siempre que los mismos estén presentes como polvo, es decir, presenten un tamaño de grano entre 1 y 200 µm, en particular entre 3 y 100 µm. Tales cargas están presentes finamente distribuidas después de la mezcla en el adhesivo de PU. En particular, la cantidad debe ascender a menos del 5 % en peso o incluso estar exenta de cargas.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener dado el caso adicionalmente catalizadores que aceleran una reticulación del prepolímero de PU después de la aplicación. Como catalizadores que se pueden emplear de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplos los compuestos organometálicos del estaño, hierro, titanio, circonio o bismuto, tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, carboxilatos de dialquilestaño (IV), tales como diacetato o dilaurato de dibutil, dioctil-estaño, alcóxidos de titanio o circonio sustituidos de forma mixta o no mixta, tales como tetrametoxicirconio, tetratoxicirconio, tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetraliloxititanio, compuestos de quelato de Ti o Zr, sales de hierro II o hierro III tales como oleato de hierro (III), 2-etilhexanoato de hierro (III) o carboxilatos de bismuto. Adicionalmente son adecuadas también aminas

terciarias alifáticas en particular con estructura cíclica, por ejemplo trietanolamina, trimetanolamina, dietanolhexilamina, diaza-biciclo-octano (DABCO), trietilamina, dimetilbenzilamina, diazabicycloundeceno (DBU), dimorfolinodietiléter (DMDEE) o di-2,6-dimetilmorfolinoetiléter. Los catalizadores pueden estar presentes también en forma oligomerizada o polimerizada, por ejemplo, polietilenimina N-metilada.

Como estabilizantes en el sentido de la presente invención se ha de entender, por un lado, estabilizantes que causan una estabilidad de la viscosidad del prepolímero de poliuretano durante la preparación, en almacenamiento o la aplicación, por ejemplo cloruros de ácido carboxílico. Además, se ha de entender por estabilizantes en el sentido de la presente invención antioxidantes, estabilizantes UV o estabilizantes de hidrólisis. Cuando el prepolímero de poliuretano está estructurado sobre todo por constituyentes de poliéter son necesarios sobre todo antioxidantes, dado el caso en combinación con agentes de protección UV. Si esenciales constituyentes del prepolímero de poliuretano están compuestos de componentes de poliéster, se emplean preferentemente estabilizantes de hidrólisis, por ejemplo del tipo carbodimina.

El adhesivo de acuerdo con la invención puede contener también un promotor de la adhesión. A este respecto se puede tratar de sustancias reactivas que pueden establecer una reacción con la superficie del sustrato. Como promotores de la adhesión se usan preferentemente silanos organofuncionales tales como silanos hidroxifuncionales, (met)acriloxifuncionales, mercaptofuncionales, aminofuncionales o epoxifuncionales. Tales compuestos son conocidos por el experto en la materia.

El adhesivo puede contener adicionalmente una resina. A este respecto se trata de productos orgánicos de líquidos a sólidos, para los que es característica una distribución más o menos ancha de la masa molecular relativa. Presenta la mayoría de las veces una estructura amorfa. Se pueden usar las resinas conocidas, ya sean de origen natural o sintético. Las resinas naturales pueden ser de origen tanto vegetal como animal. Son ejemplos de esto goma laca y resinas de colofonia tales como colofonia taloil, colofonia de miera o colofonia de madera. No solo son adecuadas las resinas naturales, sino también sus derivados, tales como resinas dimerizadas, hidrogenadas, esterificadas o neutralizadas. Son ejemplos de esto resinas de urea, melanina, hidrocarburo, terpeno, cumarona/indeno, furano, aldehído, cetona, cetona/aldehído, fenol, alquídicas, éster de glicerina, poliéster, epoxi, poliamida e isocianato. Estas resinas pueden contener grupos reactivos con isocianato o no presentan grupos de este tipo.

A partir de los prepolímeros de PU se pueden formular adhesivos. A este respecto es posible preparar adhesivos de PU de un componente, conteniendo los mismos entonces del 95,5 al 70 % en peso de prepolímeros de PU que contienen grupos NCO adecuados de acuerdo con la invención, así como del 0,5 al 30 % en peso de éster de ácido carboxílico. Dado el caso, en estos adhesivos de PU de un componente pueden estar contenidos aún hasta 25 % en peso de aditivos y coadyuvantes. En particular es apropiado si están contenidos de 0,01 a 2 % en peso de catalizadores. La suma de los constituyentes debe dar el 100 %. Estos adhesivos de acuerdo con la invención contienen a este respecto solo cantidades reducidas en isocianatos que no han reaccionado, pobres en monómeros, por ejemplo menos de 0,5 % en peso o menos de 0,1 % en peso.

El adhesivo de PU de acuerdo con la invención puede presentar distintos coadyuvantes y aditivos. En particular es apropiado si la mezcla está exenta de otros disolventes orgánicos que presentan un punto de ebullición por debajo de 160 o 200 °C. Así mismo ha resultado apropiado cuando no están contenidos otros plastificantes como aceites minerales nafténicos, hidrocarburos parafínicos o productos de bajo peso molecular similares.

Los aditivos que se van a emplear se pueden mezclar con el prepolímero siempre que no presenten grupos reactivos con grupos NCO, en particular cuando tampoco contienen humedad.

Los adhesivos de PU de un componente de acuerdo con la invención son estables de acuerdo con el almacenamiento. Mediante la selección de los polímeros y de los aditivos se aseguran que no se puede realizar una reacción prematura de los grupos NCO con otros constituyentes.

Además, a partir de los prepolímeros de PU adecuados de acuerdo con la invención con grupos NCO junto con un componente que contiene OH también se pueden formular adhesivos de PU de dos componentes. A este respecto pueden estar contenidos dado el caso hasta el 25 % en peso de aditivos y coadyuvantes en el componente de prepolímero de PU con reactividad con NCO, en particular los mismos se añaden no obstante al componente que contiene grupos OH. La cantidad de componente que contiene grupos OH se selecciona de tal manera que se obtiene una relación de NCO:OH que presenta un ligero exceso en grupos isocianato. Por ejemplo, en la relación NCO:OH debe ascender a de 1,2 a 2:1, en particular de 1,05 a 1,5:1. Estos dos componentes se almacenan por separado hasta la aplicación y se mezclan inmediatamente antes de la aplicación y entonces se emplean como adhesivo.

Como componente que contiene grupos OH se pueden seleccionar polioles líquidos con una funcionalidad de 2 a 5. Se puede tratar de uno o varios de los polioles que se han indicado anteriormente. A este respecto, el peso molecular también se puede encontrar más elevado, por ejemplo puede ascender hasta 10000 g/mol.

Preferentemente, estos polioles presentan una funcionalidad por encima de 2 y pueden aumentar la densidad de reticulación. Así mismo pueden estar contenidas resinas que contienen grupos OH en este componente. Los correspondientes grupos reactivos se tienen que tener en cuenta al establecer la relación de mezcla. Los prepolímeros pobres en monómeros adecuados de acuerdo con la invención poseen una alta viscosidad. Estos son menos adecuados para una aplicación directa como adhesivo. La viscosidad de un adhesivo de un componente de acuerdo con la invención debe ascender a entre 1000 y 75000 mPas, preferentemente hasta 50000 mPas, en particular por debajo de 40000 mPas, medido a temperatura de aplicación. La misma se debe encontrar en particular entre 15 y 50 °C, en particular esta viscosidad debe estar presente a temperatura ambiente (de 20 a 30 °C). Gracias a la baja viscosidad es posible una aplicación directa como adhesivo de poliuretano de un componente. Dado el caso se puede calentar adicionalmente el adhesivo a temperaturas hasta 50 °C, a este respecto entonces se puede reducir la viscosidad a menos de 10000 mPas a la temperatura de aplicación.

Los prepolímeros pobres en monómeros sin éster de ácido carboxílico son inadecuados como adhesivo de dos componentes, ya que es difícil una mezcla con un segundo componente a temperatura ambiente y requiere una considerable complejidad en cuanto a aparatos. De acuerdo con la invención se pueden facilitar, no obstante, adhesivos de PU de dos componentes que contienen en un componente una mezcla de prepolímero de PU y éster de ácido carboxílico. A este respecto, este componente reactivo con NCO puede estar estructurado de forma análoga al adhesivo de un componente que está descrito anteriormente y presentar propiedades similares.

En este caso, se facilita una mezcla con un segundo componente. Para el experto en la materia, es conocido que los líquidos con viscosidad similar se pueden mezclar de forma particularmente fácil y con seguridad de aplicación. Los adhesivos de PU de acuerdo con la invención se pueden aplicar sobre distintos sustratos. Gracias a la baja viscosidad se pueden procesar a temperatura ambiente. Fluyen bien hacia el sustrato y se pueden aplicar en una capa delgada. Los adhesivos reticulan por la humedad del aire o por el segundo componente que contiene grupos OH. A este respecto se puede acelerar la reticulación por una temperatura elevada.

Como sustratos son adecuados los sustratos conocidos de madera, plástico, metal, cerámica o gres. A este respecto, la superficie se debe limpiar de partículas de polvo sueltas adheridas, después se puede aplicar el adhesivo y se puede poner el segundo sustrato sobre el primer sustrato. En función de la duración del tiempo de reacción es apropiado fijar dado el caso ambos sustratos uno con otro. Los sustratos adheridos muestran una adhesión estable entre sí. La adherencia con la superficie es buena, la cohesión dentro del adhesivo es así mismo excelente. Una alteración de la adhesión se puede evitar por los ésteres de ácido carboxílico seleccionados. No se puede observar una migración de estos constituyentes tampoco después de la reticulación. Gracias a la selección de los aditivos a base de los ésteres de ácido carboxílico se pueden adherir también sustratos de plástico sensibles sin que la superficie se vea dañada por disolventes.

Otra ventaja de los adhesivos de acuerdo con la invención es la buena estabilidad del almacenamiento. A este respecto se muestra incluso con almacenamiento forzado solo un ligero aumento de la viscosidad. Los aditivos que reducen la viscosidad permanecen mezclados de manera estable en el adhesivo, no se presenta una separación de fases.

Los siguientes ejemplos explican la invención.

Preparación de prepolímero:

Prepolímero 1:

A la quintuple cantidad molar (2,4-TDI) se añade lentamente la cantidad molar sencilla de polipropilenglicol 400 y se calienta, después de la finalización de la reacción exotérmica, durante 2 horas a 80 °C. Se realiza la retirada del exceso de isocianato mediante evaporación en capa fina a presiones hasta 0,07 mbar y temperaturas entre 165 y 170 °C. Entonces, el contenido en 2,4-TDI monomérico se encuentra por debajo del 0,02 % y la viscosidad asciende a 266000 mPas a 25 °C. El producto se estabiliza con 0,2 % de cloruro de benzoílo.

Prepolímero 2:

De forma análoga se preparan prepolímeros con polipropilenglicol con las masas moleculares medias de 575 g/mol. A este respecto se emplean mezclas de polipropilenglicol 400 y 1000. El contenido en 2,4-TDI libre se encuentra por debajo del 0,2 % y la viscosidad determinada a 25 °C asciende a 133000 mPas.

Prepolímero 3:

De forma análoga se preparan prepolímeros con polipropilenglicol con las masas moleculares medias de 675 g/mol. A este respecto se emplean 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 74000 mPas.

Prepolímero 4:

5 Según el mismo esquema de ensayo se hace reaccionar también (4,4'-MBI) con polipropilenglicol 750. La evaporación en capa fina se realiza a la misma presión, sin embargo en el intervalo de temperaturas alrededor de 200 °C. El contenido en 4,4'-MDI libre se encuentra en el 0,08 %, la viscosidad a 25 °C en 212000 mPas. Los prepolímeros son altamente viscosos y forman hilos durante el procesamiento.

Ejemplo comparativo 1

10 El prepolímero 1 se diluye con el 15 % de aceite de linaza secado. La viscosidad se encuentra a 25 °C en 42400 mPas. Después de 7 días de almacenamiento a 40 °C, esta viscosidad ha aumentado a 68000 mPas. Por este adhesivo de un componente se ve atacado el Styrofoam.

15 Cuando el producto preparado de este modo se adhieren probetas de madera de haya. La resistencia a la tracción y a la cizalla se encuentra a 12,5 MPa (Norma DIN 53504)

Ejemplo comparativo 2

20 El prepolímero 1 se diluye con el 10 % de acetato de butilo secado.  
Viscosidad inicial (25 °C): 35000 mPas  
Viscosidad (25 °C) después de 7 días a 40 °C: 63000 mPas  
Disolución de Styrofoam  
Resistencia a la tracción y la cizalla de haya: 8,3 MPa.

25 Ejemplo comparativo 3

30 El prepolímero 4 se diluye con el 15 % de aceite de linaza secado.  
Viscosidad inicial (25 °C): 45250 mPas  
Viscosidad (25 °C) después de 7 días a 40 °C: 80500 mPas  
Resistencia a la tracción y la cizalla de haya: 3,0 MPa.  
Disolución de Styrofoam

Ejemplo 1

35 Se diluye el prepolímero 3 con el 5 % de estearato de isobutilo secado.  
Viscosidad inicial (25 °C): 24000 mPas  
Viscosidad (25 °C) después de 7 días a 40 °C: 28000 mPas  
Resistencia a la tracción y la cizalla de haya: 5,3 MPa  
Sin disolución de Styrofoam

40

Ejemplo 2

Se diluye el prepolímero 2 con el 6 % de laurato de metilo secado

45 Viscosidad inicial (25 °C): 45200 mPas  
Viscosidad (25 °C) después de 7 días a 40 °C: 48300 mPas  
Resistencia a la tracción y la cizalla de haya: 8,7 MPa  
Sin disolución de Styrofoam

50 Ejemplo 3

Se diluye el prepolímero 1 con el 5 % de laurato de metilo secado.  
Viscosidad inicial (25 °C): 70500 mPas  
Viscosidad (25 °C) después de 7 días a 40 °C: 71800 mPas

55 El ejemplo 3 como componente A se mezcla con el componente de OH, compuesto por una mezcla de polioli de aceite de resina (21,0 %), polipropilenglicol 400 (5,2 %), polioliéter trifuncional a base de glicerina con un número OH 370,5 (7,0 %), así como carbonato de calcio revestido (20,5 %), carbonato de calcio y magnesio (41,5 %) y tamiz molecular A3 (4,8 %), dilaurato de dibutilestano (0,05 %).

60 NCO:OH = 1,18:1  
Resistencia a la tracción y la cizalla de aluminio: 7,7 MPa

Ejemplo 4

65 Se diluye el prepolímero 1 con el 5 % de laurato de isobutilo secado.  
Viscosidad inicial (25 °C): 72000 mPas

## ES 2 684 472 T3

Viscosidad (25 °C) después de 7 días a 40 °C: 73200 mPas

A esta mezcla se ponen carbonato de calcio revestido (6,5 g), Aerosil R202 (0,5 g) y dietiléter de dimorfolino (0,5 g).  
NCO:OH = 1,18:1.

5 Resistencia a la tracción y la cizalla de haya: 4,8 MPa

Los ejemplos 1 a 4 se pueden procesar bien y aplicar sobre el sustrato.  
Las adhesiones son estables.

La estabilidad del almacenamiento de los ejemplos está mejorada.

10

La invención se refiere a adhesivo de poliuretano de un componente o de dos componentes reticulable pobre en monómeros que contiene un prepolímero de poliuretano con grupos NCO con un peso molecular por debajo de 5000 g/mol así como aditivos y coadyuvantes habituales con un contenido en diisocianatos monoméricos por debajo del 0,5 % en peso, estando contenidos con respecto al prepolímero de PU del 0,5 al 30 % en peso de éster de

15

ácidos mono- o dicarboxílicos con 2 a 24 átomos de C.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Adhesivo de poliuretano de un componente o de dos componentes reticulable pobre en monómeros que contiene un prepolímero de poliuretano con grupos NCO con un peso molecular (MN) por debajo de 5000 g/mol, determinado mediante GPC, con un contenido en diisocianatos monoméricos por debajo del 0,5 % en peso, estando contenidos con respecto al prepolímero de PU del 0,5 al 30 % en peso de ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos de C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub> alifáticos o cicloalifáticos saturados o insaturados con alcoholes monohidroxicos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y debiendo presentar el éster al menos en total 8 átomos de C.
- 10 2. Adhesivo de PU según la reivindicación 1, caracterizado por que contiene adicionalmente aditivos y coadyuvantes habituales, seleccionados del grupo compuesto por cargas finamente distribuidas, agentes de tixotropía, catalizadores, resinas, agentes antienviejimiento, estabilizantes, colorantes, promotores de la adhesión y humectantes.
- 15 3. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que como ésteres se usan ésteres de ácido carboxílico alifáticos de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>.
- 20 4. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el prepolímero se prepara mediante reacción de polioléteres o poliolésteres di- o trifuncionales con un exceso en diisocianatos.
5. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como isocianato se emplean diisocianatos aromáticos, en particular TDI o MDI y sus isómeros.
- 25 6. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que como poliol se emplean polietilenglicoles o polipropilenglicoles, en particular por que el peso molecular de los polioles asciende a menos de 1500 g/mol.
- 30 7. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se emplea del 3 al 15 % en peso de los ésteres de ácido carboxílico.
- 35 8. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se emplean ácidos carboxílicos alifáticos con 10 a 22 átomos de C como éster.
9. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el adhesivo contiene un promotor de la adhesión, en particular a base de silano.
- 40 10. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la viscosidad del adhesivo asciende a menos de 75000 mPas (norma DIN ISO 2555, 25 °C).
- 45 11. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el adhesivo está exento de cargas y pigmentos.
12. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el adhesivo contiene adicionalmente del 0,1 al 25 % en peso de aditivos.
- 50 13. Adhesivo de PU según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el adhesivo de dos componentes se compone de un componente con funcionalidad OH y un componente con funcionalidad NCO, conteniendo el componente de NCO un prepolímero de PU junto con ésteres de ácido carboxílico correspondientes.
- 55 14. Uso de ésteres de ácido carboxílico alifáticos o cicloalifáticos saturados o insaturados de ácidos mono- o dicarboxílicos C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub> y alcoholes monohidroxicos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y con en total al menos 8 átomos de C como diluyente para prepolímeros de PU pobres en monómeros reactivos.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que como ésteres de ácido carboxílico se usan ésteres de ácido carboxílico alifáticos de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>.