

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 475**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2009 PCT/US2009/038328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2009 WO09123905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009 E 09728873 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2274356**

54 Título: **Composiciones adhesivas y selladoras de alta resistencia térmica**

30 Prioridad:

01.04.2008 US 60553

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

16.04.2019

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ZHANG, YUE, S. y
MOORE, LOUIS, A.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 709 475 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones adhesivas y selladoras de alta resistencia térmica

5 Campo de la invención

10 La invención se refiere a uretanodíoles, a prepolímeros de uretano y a adhesivos y selladores resistentes a la deformación por fluencia lenta preparados usando los prepolímeros de uretano de la invención. La invención proporciona a la técnica una solución basada en adhesivo para los problemas reconocidos en la técnica que se producen cuando se exponen al calor productos acabados, tales como paneles estructurales aislados (SIP).

Antecedentes de la invención

15 Los prepolímeros de uretano de curado por humedad han encontrado aplicación en las áreas de los adhesivos, selladores, revestimientos y aglutinantes. Específicamente, pueden ser prepolímeros líquidos o termofusibles. Los adhesivos y selladores termofusibles curables son materiales sólidos a la temperatura ambiente y se aplican en forma fundida a alta temperatura. Después de enfriarse, el material se solidifica y posteriormente se cura mediante una reacción de reticulación química a una forma con una resistencia y una tenacidad buenas. Las ventajas de los adhesivos y selladores termofusibles curables con respecto a los sistemas termofusibles que no se curan incluyen resistencias mejoradas química y frente a la temperatura. Una ventaja de los adhesivos termofusibles curables con respecto a los sistemas de curado líquidos tradicionales es su capacidad de proporcionar una "resistencia en verde" tras el enfriamiento antes del curado.

25 La mayoría de los termofusibles reactivos son sistemas de uretano de curado por humedad. Consisten en prepolímeros de uretano terminados en isocianato que reaccionan con la humedad superficial o ambiental con el fin de prolongar la cadena y ramificarse, formando un nuevo polímero de poliuretano/urea. Los prepolímeros de poliuretano se obtienen convencionalmente mediante la reacción de polioles con isocianatos. La cura se obtiene a través de la difusión de la humedad desde la atmósfera o los sustratos al interior del prepolímero, y posterior reacción. La reacción de la humedad con el isocianato residual forma ácido carbámico. Este ácido es inestable, descomponiéndose en una amina y dióxido de carbono. La amina reacciona rápidamente con isocianato para formar una urea. El producto adhesivo final es un material reticulado polimerizado principalmente a través de grupos urea y grupos uretano. Los adhesivos y selladores termofusibles, en particular los conocidos como termofusibles "reactivos" o "de curado por humedad" tienen características que los hacen muy adecuados para numerosas aplicaciones que requieren uniones de alta resistencia que tendrán que soportar condiciones medioambientales rigurosas. El documento de Patente WO 2005/100430 A1 describe composiciones adhesivas termofusibles reactivas con tiempo prolongado de apertura y/o alta resistencia en verde preparados mediante el uso de uretanodíoles. El documento de Patente EP 0107014 A1 se refiere a un proceso de preparación de prepolímero terminado en isocianato con bajo contenido en monómero libre. El documento de Patente US 4288577 describe uretanodíoles y su uso como agente de curado adecuado para prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato.

40 Un prepolímero de uretano se usa en numerosas aplicaciones industriales en las que se requiere rendimiento semiestructural o incluso estructural. Tradicionalmente, un termofusible ofrece mejores características de procesamiento que un sistema de uretano líquido de curado por humedad de un componente o un uretano de dos componentes. Sin embargo, para una densidad de reticulación inferior, la resistencia térmica del termofusible curado es generalmente inferior a la de los otros dos tipos de sistemas de uretano. Limita la aplicación de los adhesivos y selladores de uretano termofusibles a áreas clave en las que es importante la resistencia térmica. Ha habido un impulso constante para mejorar la propiedad mecánica de alta temperatura del termofusible para ampliar su ventana de aplicación.

50 Existen varias formas de mejorar la resistencia térmica de un termofusible. Estos métodos incluyen el uso de poliesterpolioles cristalinos y materiales termoplásticos, y la modificación de la densidad de reticulación del termofusible.

55 La tecnología actual se formula con poliesterpolioles cristalinos que tienen una alta resistencia mecánica a temperatura ambiente. El termofusible reactivo resultante tiene un buen rendimiento mecánico después de estar completamente curado, pero la estabilidad térmica está limitada por la resistencia mecánica del poliéster. Después de calentamiento, cuando la cadena principal de poliéster alcanza su temperatura de transición, la resistencia mecánica del sistema de uretano curado se ve afectada.

60 Cuando se añade un material termoplástico, puede contribuir a la resistencia térmica si su Tg es mayor que la temperatura final de uso y el peso molecular es mayor que su peso molecular entrelazado. Sin embargo, para conseguir una resistencia térmica de 80-100 °C, se necesita un polímero termoplástico de alto peso molecular con una temperatura de transición vítrea mayor de 90 °C. El alto peso molecular y la alta Tg pueden limitar la compatibilidad del polímero con el resto del sistema. Provocará dificultades de procesamiento en la fabricación y en la posterior aplicación del adhesivo.

65

La densidad de reticulación también contribuye a la resistencia térmica. Por ejemplo, los uretanos líquidos de un componente de curado por humedad tienen una alta densidad de reticulación y una buena resistencia térmica. Sin embargo, el aumento de la densidad de reticulación de los sistemas termofusibles requiere una mayor concentración de grupos isocianato, lo que da como resultado preocupaciones de seguridad y salud y puede causar un exceso de burbujeo que afecte a las propiedades de la unión final. La estabilidad del adhesivo en un equipo de aplicación de termofusible convencional también se ve afectada dado que la alta concentración de NCO del prepolímero conduce a un rápido aumento de la viscosidad a la temperatura de aplicación. Por lo tanto, no es deseable mejorar la resistencia térmica de los sistemas termofusibles mediante el aumento de la concentración de los grupos isocianato.

Existe la necesidad en la técnica de composiciones de prepolímero de uretano de curado por humedad de alta resistencia térmica que ofrezcan un buen equilibrio de tiempo de apertura, resistencia en verde, y propiedades de aplicación favorables. La presente invención aborda esta necesidad.

Sumario de la invención

Una realización de la invención se refiere a un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato preparado por reacción de un uretanodiol, un polioliol y un exceso de poliisocianato. El uretanodiol que se usa en la práctica de la invención es un producto de reacción de un diisocianato aromático con una cantidad en exceso de un diol de bajo peso molecular. Los dioles de bajo peso molecular tienen un peso molecular de menos de 1000, más habitualmente menos de 500, incluso más habitualmente menos de aproximadamente de 250, y se seleccionarán entre el grupo que consiste en dioles alifáticos, dioles aromáticos, dioles alifáticos cíclicos y las mezclas de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición adhesiva o selladora termofusible de poliuretano reactiva con humedad. La composición adhesiva o selladora de la invención comprende (i) un uretanodiol preparado por reacción de un diisocianato aromático con una cantidad en exceso de diol de bajo peso molecular, (ii) un polioliol y (iii) un poliisocianato. Si se desea, la composición adhesiva o selladora puede comprender además uno o más aditivos opcionales. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, materiales termoplásticos, agentes de pegajosidad, cargas, u otros ingredientes deseados. Los aditivos se pueden añadir independientemente durante la preparación del prepolímero, o después de que se haya preparado el prepolímero y antes de la cura con humedad.

Otra realización de la invención se refiere a una composición adhesiva o selladora termofusible de poliuretano reactiva con humedad que, cuando se usa para unir conjuntamente ciertos sustratos, reduce o elimina los defectos superficiales que se producen cuando los sustratos unidos se exponen al calor. Después de duraciones prolongadas de exposición al calor o a la luz solar, la integridad superficial de los artículos preparados usando el adhesivo de la invención se mantiene mejor.

Otra realización de la invención se refiere a un método para unir conjuntamente materiales. El método de la invención comprende aplicar la composición adhesiva termofusible reactiva con humedad de la invención en forma líquida a un primer sustrato, poner en contacto un segundo sustrato con la composición aplicada al primer sustrato, y someter la composición aplicada a condiciones que permitan que la composición se enfríe y se cure hasta una forma sólida irreversible, comprendiendo dichas condiciones humedad. Se incluyen métodos de unión conjunta de sustratos en la fabricación de diversos artículos útiles, en particular artículos o aplicaciones de uso final que requieran una alta resistencia térmica y a la deformación por fluencia lenta.

Otra realización más de la invención se refiere a un artículo de fabricación que comprende el adhesivo de la invención que se ha curado.

Aún otra realización de la invención se refiere a un método de reducción o eliminación de los defectos superficiales que se producen en los productos fabricados expuestos al calor, en particular al calor obtenido por exposición del artículo fabricado a energía térmica/solar. Se incluyen artículos que se destinan a uso en exteriores y por lo general se almacenan al menos ocasionalmente en el exterior en condiciones en las que es inhabitable una exposición prolongada al sol. Los productos incluyen componentes usados en la construcción y en las industrias de automóviles/vehículos de recreo.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra las propiedades mecánicas dinámicas de diversos adhesivos de uretano termofusibles curados.

La Figura 2 muestra el rendimiento de deformación por fluencia lenta de diversos adhesivos de uretano termofusibles a 80 °C.

La Figura 3 muestra la dependencia de la temperatura de la resistencia a la deformación por fluencia lenta de un adhesivo de la invención.

Descripción detallada de la invención

Las expresiones prepolímero de uretano de curado con humedad, termofusible reactivo de curado con humedad, adhesivo termofusible curable/de curado con humedad y adhesivos de uretano/poliuretano de curado con humedad se usan de forma intercambiable en el presente documento. Los adhesivos termofusibles de curado con humedad consisten principalmente en prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato obtenidos por reacción de dioles (por lo general poliéteres, poliésteres y polibutadienos) con un poliisocianato (lo más habitualmente diisocianato de metilendifenilo (MDI)). Se requiere un desequilibrio estequiométrico de grupos NCO con respecto a OH para que se produzca la cura con humedad, obteniéndose la cura a través de la difusión de la humedad desde la atmósfera o los sustratos al interior del adhesivo y la posterior reacción de la humedad con el isocianato residual.

La invención se refiere a prepolímero de poliuretano terminado en isocianato preparado por reacción de un uretanodiol, un poliol y un exceso de poliisocianato. Los prepolímeros de uretano de curado con humedad se preparan con uretanodiolos de alto punto de reblandecimiento. Los uretanodiolos producidos por reacción de un exceso de dioles de bajo peso molecular con isocianato se usan como componente clave para el prepolímero de uretano de curado con humedad. El uretanodiol usado en la práctica de la invención es un producto de reacción de un diisocianato aromático con una cantidad en exceso de diol de bajo peso molecular. Los dioles de bajo peso molecular se seleccionan entre dioles orgánicos que tienen un peso molecular de menos de 1000, más habitualmente menos de 500, incluso más habitualmente menos de aproximadamente 250, y se seleccionarán entre el grupo que consiste en dioles alifáticos, dioles aromáticos, dioles alifáticos cíclicos y las mezclas de los mismos. Los uretanodiolos resultantes portan grupos funcionales hidroxilo y por lo tanto pueden reaccionar además con isocianato orgánico para formar un prepolímero terminado en isocianato. Los uretanodiolos se pueden usar juntos en la reacción o en forma de mezclas.

Los prepolímeros de uretano de la invención tienen buenas propiedades físicas durante la aplicación y una resistencia superior a la deformación por fluencia lenta a alta temperatura después del curado. Los adhesivos de la invención se usan en la fabricación de paneles aislantes estructurales, montajes de ventanas y puertas, laminaciones de paneles, encuadernación, unión de lámparas y unión de textiles. Los adhesivos son particularmente adecuados para su uso en la fabricación de paneles de las paredes laterales de vehículos de recreo (RV). Se ha descubierto que el uso del adhesivo de la invención proporciona a la técnica una solución basada en adhesivo para problemas reconocidos en la técnica que se producen cuando se exponen ciertos productos acabados al calor, en particular a energía térmica/solar que incide en el artículo durante su uso destinado. Se incluyen artículos que se destinan a uso en exteriores y por lo general se almacenan al menos ocasionalmente en el exterior en condiciones en las que es inevitable la exposición prolongada al sol. Los productos incluyen componentes usados en la construcción y en las industrias de la automoción/vehículos de recreo tales como paneles preparados mediante unión de plástico reforzado con fibra (FRP) a madera dura de 3 capas de aproximadamente un octavo de pulgada de espesor (Luan). Los ciclos continuos y/o repetidos de exposición a energía radiante pueden dar como resultado un mal aspecto superficial. Entonces, el comprador de la mercancía requiere que el artículo se arregle o se reemplace. Se ha descubierto que el uso del adhesivo de la invención en la fabricación de tales mercancías redujo sustancialmente la aparición de distorsiones superficiales.

El uretanodiol es un componente esencial en la regulación de los dominios duros de la estructura de uretano. Los uretanodiolos se preparan por reacción de diol de bajo peso molecular en exceso con isocianato orgánico. El producto, que se puede usar como material de partida para prepolímero de uretano, tiene un punto de reblandecimiento significativamente mayor que el diol de bajo peso molecular en el que se basa. La cantidad eficaz de uretanodiol está entre un 0,05 y un 70 %, y preferentemente entre un 1 y un 40 %, y lo más preferentemente entre un 2 y un 30 %.

También se puede usar una reacción en dos etapas para producir el prepolímero de uretano con segmentos duros regulados. En la primera etapa, se hacen reaccionar dioles de bajo peso molecular en exceso con una pequeña cantidad de diisocianatos aromáticos para producir uretanodiolos de alto punto de reblandecimiento terminados en hidroxilo. En la siguiente etapa, se añaden dioles adicionales al sistema seguido de una cantidad en exceso de isocianato. Los prepolímeros de uretano resultantes se funden a alta temperatura con una viscosidad y una estabilidad buenas. Se curan tras el contacto con la humedad del aire o del sustrato para formar un material tenaz y fuerte.

Para obtener los uretanodiolos de la invención, se puede utilizar cualquier compuesto alifático, aromático y/o alifático cíclico no polimérico que tenga un peso molecular inferior a 1000, preferentemente inferior a 500 y que contenga átomos de hidrógeno activos. Los compuestos difuncionales no poliméricos que se pueden usar para la práctica la invención incluyen dioles, diaminas, y diácidos no poliméricos. Los compuestos difuncionales alifáticos que se pueden usar para la práctica de la invención incluyen dodecanodiol, decanodiol, octanodiol y hexanodiol, butanodiol, petanodiol, nonanodiol, y la mezcla de los mismos.

Se pueden usar dioles cristalinos líquidos tales como el mesógeno de cadena principal Amarillo Brillante y el diol mesógeno de cadena lateral Rojo Disperso. Los compuestos difuncionales aromáticos cristalinos que se pueden utilizar para la práctica de la invención incluyen 1,5-dihidroxinaftaleno (DHN); 2',4'-dihidroxibenzofenona (DHBP) y

5 4,4'-(hexanofluoroisopropilideno)difenilo (HFIPDP). Los dioles cristalinos adicionales que se pueden utilizar incluyen, pero no se limitan a, alcohol aminobencílico; aminobencilamina; aminofenol, tereftalato de bis(2-hidroxietilo); 1,5-diaminonaftaleno, alcohol 4-hidroxifenilético; alcohol 2-hidroxi-4-metoxibencílico; alcohol hidroxibencílico, 2-(2-hidroxietoxi)fenol, 3-(1-hidroxietil)anilina, alcohol 4-hidroxi-3-metoxibencílico, alcohol homovainillílico, alcohol 4-hidroxifenilético, HQEE, dietilestilbestrol; 9H-fluoreno-9,9-dimetanol; eosina B, soluble en alcoholes; ácido 5-terc-butil-1,3-benzenodicarboxílico; sulfuro de 5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenilo; ácido 3-(4-carboxilfenil) 2,3-dihidro-1,1,3-trimetilindeno-5-carboxílico; 4,4'-di(aminofenil)-9-fluorenilideno; 2',4'-dihidroxiacetofenona y las mezclas de los mismos.

10 Los compuestos difuncionales alifáticos cíclicos que se pueden utilizar en la presente invención incluyen 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol; bisfenol A hidrogenado, 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,4-ciclohexanodiol; ciclododecanodiol y las mezclas de los mismos.

15 Además del uretanodiol, el adhesivo requiere un componente de isocianato. Se puede usar cualquier componente adecuado que contenga dos o más grupos isocianato para la preparación de los prepolímeros de uretano. Algunos ejemplos no limitantes de componentes de isocianato útiles incluyen diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de metilendifenilo hidrogenado (HMDI) y diisocianato de tolueno (TDI). El componente diisocianato se usa por lo general en cantidades de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 40 % en peso.

20 El adhesivo también contendrá un poliol. Algunos ejemplos no limitantes incluyen polieterpolioles y polibutadienos. El poliol añadido se usará por lo general en cantidades de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 90 % en peso.

25 Se pueden añadir otros componentes opcionales tales como resinas termoplásticas y/o polímeros (met)acrílicos. Tales polímeros se pueden mezclar con el poliol antes de la reacción del mismo con el isocianato, o se pueden añadir al prepolímero terminado en isocianato.

30 Los poliisocianatos orgánicos que se pueden usar para la práctica de la invención incluyen diisocianatos de alquileo, diisocianatos de cicloalquileo, diisocianatos aromáticos y diisocianatos alifático-aromáticos. Los ejemplos específicos de compuestos que contienen isocianato adecuados incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de etileno, diisocianato de etilideno, diisocianato de propileno, diisocianato de butileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, ciclopentileno-1,3-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 2,2-difenilpropano-4,4'-diisocianato, diisocianato de xileno, diisocianato de 1,4-naftileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, difenil-4,4'-diisocianato, azobenceno-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de diclorohexametileno, diisocianato de furfuralideno, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, 4,4',4"-trisisocianatotrifenilmetano, 1,3,5-trisisocianato-benceno, 2,4,6-trisisocianato-tolueno, 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2',5,5-tetraisocianato, y similares. Aunque tales compuestos están disponibles en el mercado, los métodos para la síntesis de tales compuestos se conocen bien en la técnica. Los compuestos que contienen isocianato preferentes son diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de isoforona (IPDI), MDI hidrogenado (HMDI) y diisocianato de tolueno (TDI).

45 El prepolímero se prepara de la forma más habitual mediante la polimerización de un poliisocianato con un poliol, lo más preferentemente la polimerización de un diisocianato con un diol de bajo peso molecular. Los polioles útiles en la práctica de la invención incluyen polihidroxiéteres (polialquileo éter glicoles o polihidroxi polialquileo éteres sustituidos o sin sustituir), los aductos de óxido de etileno o propileno de polioles y los ésteres monosustituidos de glicerol, poliamidapolioles, poliésteres amorfos y líquidos, aceite de ricino y aceites vegetales de diferente peso molecular y funcionalidad, otros polioles grasos, polibutadienodiol, poliisobutilenodiol así como las mezclas de los mismos.

50 Algunos ejemplos de polieterpolioles incluyen un poliéter lineal y/o ramificado que tienen grupos hidroxilo, y no contiene básicamente ningún grupo funcional distinto de los grupos hidroxilo. Algunos ejemplos del polieterpoliol pueden incluir polioxialquilenopoliol tal como polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y similares. Además, también se pueden emplear un homopolímero y un copolímero de los polioxialquilenopolioles. Los copolímeros particularmente preferentes de los polioxialquilenopolioles pueden incluir un aducto de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanodiol-1,3-glicerina, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilendiamina y etanolamina; con al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

65 Una diversidad de polioles adecuados está disponible en el mercado. Algunos ejemplos no limitantes incluyen poliéteres tales como ARCOL PPG 2025 (Bayer), PolyG 20-56 (Arch) y PolyG 30-42 (Arch), poliamidapolioles tales como el poliol PAPOL (Arizona Chemical), poliésteres amorfos o líquidos tales como Dynacoll 7230 (Degussa) y Stepanol PD-56 (Stepan), y polibutadieno tal como PolyBD R-45HTLO (Sartomer). Los "polioles de polímero" también son adecuados, es decir, polioles de injerto que contienen una proporción de un monómero de vinilo,

polimerizado *in situ*, por ejemplo, Niox 34-28 (Dow Chemical). Los polioles adicionales incluyen policaprolactonadióles y policarbonatodióles.

5 Algunos ejemplos de polioles grasos pueden incluir aceite de ricino, los productos de hidroxilación de aceites naturales insaturados o poliinsaturados, y los productos de hidrogenación de aceites naturales polihidroxilados insaturados o poliinsaturados, ésteres polihidroxilados de alquil hidroxil ácidos grasos, aceites naturales polimerizados, poliol de haba de soja, y amidas alquilhidroxiladas de ácidos grasos.

10 El prepolímero de uretano puede contener opcionalmente un polímero termoplástico. El polímero termoplástico puede ser un termoplástico funcional o no funcional. Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados incluyen polímeros acrílicos, polímeros acrílicos funcionales, polímeros acrílicos no funcionales, copolímeros en bloque acrílicos, polímeros acrílicos que tienen funcionalidad alquilamida terciaria, polímeros de polisiloxano, copolímeros de poliestireno, polímeros de polivinilo, copolímeros de divinilbenceno, polieteramidas, polivinil acetal, polivinil butiral, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, metilpolivinil éter, acetato de celulosa, estireno 15 acrilonitrilo, poliolefina amorfa, copolímero en bloque de olefina [OBC], plastómero de poliolefina, uretano termoplástico, poliacrilonitrilo, copolímero de etileno y acetato de vinilo, terpolímeros de etileno y acetato de vinilo, etileno acetato de vinilo funcional, copolímero de etileno y acrilato, terpolímero de etileno y acrilato, copolímeros y/o copolímeros en bloque de etileno y butadieno, copolímero en bloque de estireno y butadieno, y las mezclas de los mismos.

20 Una diversidad de polímeros termoplásticos adecuados está disponible en el mercado. Algunos ejemplos no limitantes incluyen copolímeros de etileno y acetato de vinilo tales como las resinas Elvax® EVA (Dupont), copolímeros de etileno y acrilato tales como las resinas Enable™ (ExxonMobil), y polímeros (met)acrílicos tales como la resinas Elvacite® (Lucite) y las resinas Degalan (Degussa).

25 Los prepolímeros de uretano también se pueden preparar mediante la reacción de un poliisocianato con un compuesto que contiene poliamina o polimercapto tal como diamino polipropilenglicol o diamino polietilenglicol o politioéteres tales como los productos de condensación de tiodiglicol solo o en combinación con otros glicoles tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol o con otros polihidroxicompuestos desvelados anteriormente.

30 Además, se pueden usar pequeñas cantidades de dihidroxi, diamino, o aminohidroxicompuestos de bajo peso molecular como prolongadores de cadena.

35 Aunque el prepolímero de uretano se puede usar directamente como se ha descrito anteriormente, si se desea, los sistemas de la presente invención también se pueden formular con otros aditivos convencionales que sean compatibles con la composición. Tales aditivos incluyen desespumantes, plastificantes, agentes de pegajosidad compatibles, catalizadores de curado, catalizadores de disociación, cargas, modificadores de la reología, antioxidantes, pigmentos, promotores de la adhesión, estabilizantes, oligómeros terpénicos C₅-C₁₀ alifáticos, materiales bituminosos y similares. También se pueden añadir agentes tixotrópicos, tales como sílice ahumada, para 40 proporcionar resistencia al pandeo. Los aditivos convencionales que son compatibles con una composición de acuerdo con la presente invención se pueden determinar simplemente por combinación de un aditivo potencial con la composición y determinando si son compatibles. Un aditivo es compatible si es homogéneo en el producto. Algunos ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen, sin limitación, colofonia, derivados de colofonia, éster de colofonia, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos aromáticamente modificados, 45 terpenos, terpeno fenol, terpeno modificado, fenoles impedidos de alto peso molecular y fenoles multifuncionales tales como fenol que contiene azufre y fósforo, oligómeros de terpeno, DMDEE, silanos, ceras de parafina, ceras microcristalinas y aceite de ricino hidrogenado. Los adhesivos termofusibles reactivos de la invención también pueden contener componentes retardantes de llama.

50 La invención también proporciona un método para la unión de artículos conjuntamente que comprende aplicar la composición termofusible reactiva de la invención en forma fundida líquida a un primer artículo, poner en contacto un segundo artículo con la composición aplicada al primer artículo, y someter la composición aplicada a condiciones que permitan que la composición se enfríe y se cure en una composición que tenga una forma sólida irreversible, comprendiendo dichas condiciones humedad. Por lo general, la composición se distribuye y se almacena en su 55 forma sólida, y se almacena en ausencia de humedad. Cuando la composición está lista para su uso, el sólido se calienta y se funde antes de la aplicación. De ese modo, la presente invención incluye composiciones adhesivas termofusibles de poliuretano reactivas tanto en su forma sólida, que por lo general es para que se almacene y distribuya, como en su forma líquida, después de haberse fundido, justo antes de su aplicación.

60 Después de la aplicación, para adherir artículos conjuntamente, el termofusible reactivo se somete a condiciones que permitan que se solidifique y se cure hasta un material que tiene una forma sólida irreversible. La solidificación (endurecimiento) se produce cuando el fundido líquido comienza a enfriarse desde su temperatura de aplicación a la temperatura ambiente. El curado, es decir, la prolongación de cadena, hasta un material que tiene una forma sólida irreversible, tiene lugar en presencia de humedad ambiental.

65

Las composiciones termofusibles reactivas de la invención son útiles en la fabricación de artículos hechos de una amplia diversidad de sustratos (materiales), que incluyen, pero no se limitan a, madera, metal, plásticos poliméricos, vidrio y textiles. Los adhesivos encuentran uso en la fabricación de productos para el consumidor y en aplicaciones industriales especializadas. Los mercados donde los adhesivos encuentran uso incluyen: textiles (por ejemplo, alfombras y prendas de vestir), envasado de alimentos, calzado, consumo, construcción, muebles, automóviles y aviones. Las aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, uso en torres de agua, para la unión a superficies exteriores, unión a madera con altos niveles de inclinación y, por ejemplo, en aplicaciones marinas y de automoción, uso como compuesto de acristalamiento/estratificado posterior en la fabricación de ventanas, uso en la fabricación de puertas incluyendo puertas de entrada, puertas de garaje y similares, uso en la fabricación de paneles arquitectónicos, uso en la unión de componentes en el exterior de vehículos, y similares.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Se usaron los siguientes ensayos para determinar viscosidad, estabilidad de viscosidad, resistencia inicial, y tiempo de apertura.

Viscosidad:

La viscosidad se midió usando un Viscosímetro de Brookfield con una unidad de calentamiento Thermosel, eje 27. El adhesivo se calentó en un horno hasta 120 °C. Se pesaron 10,5 de adhesivo en un tubo de viscosímetro de acero inoxidable. El tubo se insertó en el Viscosímetro y se dejó equilibrar hasta una lectura de viscosidad constante a 120 °C. Se tomó una segunda lectura después de que la muestra se acondicionara durante otros 60 min. La estabilidad de viscosidad se calculó como el aumento horario en la viscosidad.

Resistencia inicial (verde):

Se aplicó una película de 0,152 mm de espesor a una placa de vidrio, calentada previamente a 120 °C. Se aplicó una tira de vinilo (16 mm de ancho, 0,18 mm de espesor) con un orificio perforado cerca de un extremo sobre el adhesivo. La placa se invirtió y, para varios intervalos de temperatura, se aplicó un peso de 103 gramos al orificio del vinilo durante 10-60 segundos. Se calculó la tasa de pelado para estos intervalos. Este método también se conoce como pelado dinámico.

Tiempo de apertura:

El adhesivo se calentó previamente a 120 °C y se aplicó una película de 0,152 mm de espesor a papel Kraft. Se aplicó una tira de papel sobre el adhesivo para un intervalo de 1 minuto y se presionó hacia abajo usando un rodillo de 2 kg a través de la superficie. La tira de papel se retiró por pelado después de 20 minutos de unión. El límite del tiempo de apertura se produce cuando hay aproximadamente un 50 % de desgarro de fibra.

Ejemplo 1

El siguiente Ejemplo ilustra la preparación de uretano-dioles.

Se calentaron previamente 100 gramos (1,39 mol) de ciclohexanodimetanol a 80 °C en un reactor al que se añadieron 69,4 g (0,56 mol) de MDI en tres dosificaciones con agitación. La mezcla se agitó adicionalmente al vacío y se observó una reacción exotérmica significativa. La temperatura de reacción se controló para que fuera de aproximadamente 120 °C. Después de 1 h, la mezcla se volvió un fundido muy viscoso y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto solidificó en un sólido duro de color blanquecino.

Ejemplo 2

El siguiente Ejemplo ilustra la preparación de uretano-dioles con diluyentes reactivos.

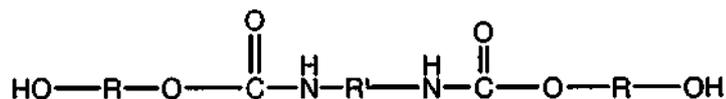
Se mezclaron 100 gramos (1,39 mol) de ciclohexanodimetanol y 60 gramos de polipropilenglicol PPG 2000 (0,06 mol) y se calentaron previamente a 80 °C en un reactor al que se añadieron 72,4 g (0,58 mol) de MDI en tres dosificaciones con agitación. La mezcla se agitó adicionalmente al vacío y se observó una reacción exotérmica significativa. La temperatura de reacción se controló para que fuera de aproximadamente 120 °C. Después de 1 h, la mezcla se volvió un fundido viscoso y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto solidificó en un sólido de color blanquecino.

Ejemplo 3

Los siguientes ejemplos enseñan la preparación de adhesivos termofusibles reactivos.

5 Se mezclaron conjuntamente ingredientes que incluyeron uretanodiolos y polieterpoliolos, poliesterpoliolos, copolímeros acrílicos y agentes de pegajosidad opcionales a 80-100 °C en un matraz con brida equipado con un agitador y un termopar. Después de dejar tiempo para una mezcla adecuada, se aplicó vacío al matraz, por lo general durante un periodo de 2 h durante el que la temperatura se elevó a 110-120 °C. Se eliminó el vacío y se añadió el poliisocianato. Después de mezclar exhaustivamente, se volvió a aplicar el vacío y se dejó continuar la reacción durante 2 h. El material se retiró, se enfrió y se almacenó.

10 La siguiente estructura muestra un Ejemplo de una estructura predominante de los uretanodiolos sintetizados, donde R y R' son una estructura alifática, aromática o alifática cíclica.



Ejemplo 4

15 La Tabla 1 enumera algunas fórmulas termofusibles reactivas con segmentos duros mejorados que usan compuesto intermedio de uretanodiol, poliéster y termoplásticos acrílicos. Las Muestras A-E, que usaron uretanodiolos como ingredientes activos de acuerdo con la práctica de la invención, se compararon con la Muestra Comparativa 1 (C1) que no se preparó con uretanodiolos.

20 Tabla 1

	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D	Muestra E	Muestra Comparativa C1
Resiflow	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
PPG 2000	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00
Dynacoll 7360	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
Dynacoll 7250	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Ciclohexanodimetanol (CHDM)			12,00			12,00
CHDM-MDI-CHDM				30,00		
1,12-dodecanodiol (DDD)	12,00					
DDD-MDI-DDD					24,00	
1,9-Nonanodiol		10,00				
MDI (1)	18,00	18,00	18,00			
MDI (2)	43,96	41,65	52,72	58,36	50,52	70,72
Elvacite 2016	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
NCO	2,07	1,80	2,75	1,77	1,88	2,68
Viscosidad a 250 °F, 30 min.	56,500	27,560	27,120	31,560	29,900	11,770
Estabilidad	7,96 %	11,30 %	5,00 %	16,70 %	6,00 %	12,00 %
Pelado dinámico.	12/36,5	12/36,5	16/30,2	14/39,4	15/27,6	5/30,1
Tiempo de apertura	16 min	19 min	> 20 min	12 min	14 min	16 min

Los datos muestran que los productos de la invención demuestran un buen equilibrio de tiempo de apertura y resistencia en verde.

25 La Figura 1 compara la resistencia mecánica de las Muestras A y C con la Muestra Comparativa C1 y una segunda muestra de termofusible reactivo convencional que no contiene uretanodiolos (Muestra Comparativa 2 (Muestra C2)). La Figura muestra que los módulos de meseta de los termofusibles de las Muestras A y C fueron significativamente mayores que los productos convencionales (Muestras C1 y C2).

30

Ejemplo 5

5 También se usó un ensayo de deformación por fluencia lenta para comparar la resistencia térmica de RHM bajo carga. Se llevó a cabo un ensayo reológico sometiendo el material curado a una carga estática de 0,28 MPa a una temperatura dada. La Figura 2 compara el rendimiento de deformación por fluencia lenta de las Muestras A, B y C y las Muestras Comparativas C1 y C2 a 80 °C. Es evidente que los adhesivos de la invención se deforman por fluencia lenta significativamente menos que las muestras termofusibles comparativas convencionales, que se deforman por fluencia lenta al menos un 10 % en los primeros 10 min de aplicación de la carga.

10 Ejemplo 6

15 La deformación por fluencia lenta de la Muestra A se sometió a ensayo en un amplio intervalo de temperatura. Los resultados se muestran en la Figura 3, que muestra que la Muestra A tiene una gran resistencia a la deformación por fluencia lenta a lo largo de una amplia ventana de temperatura. Como muestra la Figura 3, la Muestra A se deforma por fluencia lenta menos de un 2 % a 50 °C y menos de un 5 % a 100 °C.

Ejemplo 7

20 Una aplicación clave del termofusible reactivo de alta resistencia térmica de la invención es la laminación de paredes laterales de RV. La distorsión describe un tipo único de defecto superficial en la pared lateral de RV cuando la unidad está en servicio. Aparece como protuberancias FRP con un diámetro de dos pulgadas (5,08 cm) o mayor, surgidas sobre la superficie. Cuando se presiona, se produce una sensación hueca debajo de la misma. Normalmente aparece después de un tiempo de exposición prolongado a alta temperatura o la luz del sol. Se ha descubierto que la temperatura superficial de FRP podría alcanzar 200 °F (93,33 °C) bajo la luz solar directa. El uso de gráficos oscuros aumentará adicionalmente la temperatura superficial a más de 200 °F (93,33 °C).

25 Se configuró un ensayo de distorsión que imitara las condiciones de campo para someter a ensayo el rendimiento del adhesivo de la invención. Se montaron paneles grandes que usaron el termofusible reactivo de la invención. Se usó luz halógena como fuente térmica. La temperatura superficial se controló para que fuera de 200 °F (93,33 °C) durante 8 h cada día y se dejó enfriar a temperatura ambiente para estimular las condiciones que experimentaría un panel en uso. Se usó un total de 5 círculos de ensayo para dar exposiciones térmicas de 40 h. Al final de la exposición térmica, se evaluó el aspecto superficial del panel. Mientras que el termofusible reactivo sin modificación con uretanodiol mostró una distorsión significativa, la muestra que uso uretanodiol no mostró ningún signo de superficie perturbada.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Prepolímero de poliuretano terminado en isocianato preparado por reacción de un uretanodiol, un poliol y un exceso de poliisocianato, en el que el uretanodiol es un producto de reacción de un diisocianato aromático con una cantidad en exceso de diol de bajo peso molecular con un peso molecular de menos de 1000.
2. El prepolímero de la reivindicación 1 en el que el diol de bajo peso molecular se selecciona entre el grupo que consiste en dioles alifáticos, dioles aromáticos, dioles alifáticos cíclicos y las mezclas de los mismos.
- 10 3. El prepolímero de la reivindicación 1 en el que el poliol se selecciona entre el grupo que consiste en polieterpolioles, poliesterpolioles amorfos, poliesterpolioles, polibutadienodiol, poliisobutilenodiol, poliamida, aceite de ricino, y las mezclas de los mismos.
- 15 4. Composición adhesiva o selladora termofusible de poliuretano reactiva con humedad que comprende el polímero de uretano de la reivindicación 1.
- 20 5. La composición de la reivindicación 4 que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en materiales termoplásticos, agentes de pegajosidad, cargas, desespumantes, plastificantes, estabilizantes de UV, antioxidantes, ceras, promotores de adhesión, agentes tixotrópicos, catalizadores de curado, o las mezclas de los mismos.
6. Artículo de fabricación que comprende el adhesivo de la reivindicación 4 que se ha curado.
- 25 7. Método de reducción o eliminación de los defectos superficiales que se producen en productos fabricados expuestos al calor, comprendiendo dicho método aplicar la composición adhesiva termofusible reactiva con humedad de la reivindicación 4 en forma líquida a un primer sustrato, poner en contacto un segundo sustrato con la composición aplicada al primer sustrato, someter la composición aplicada a humedad y permitir que la composición se enfríe y se cure hasta una forma sólida irreversible.

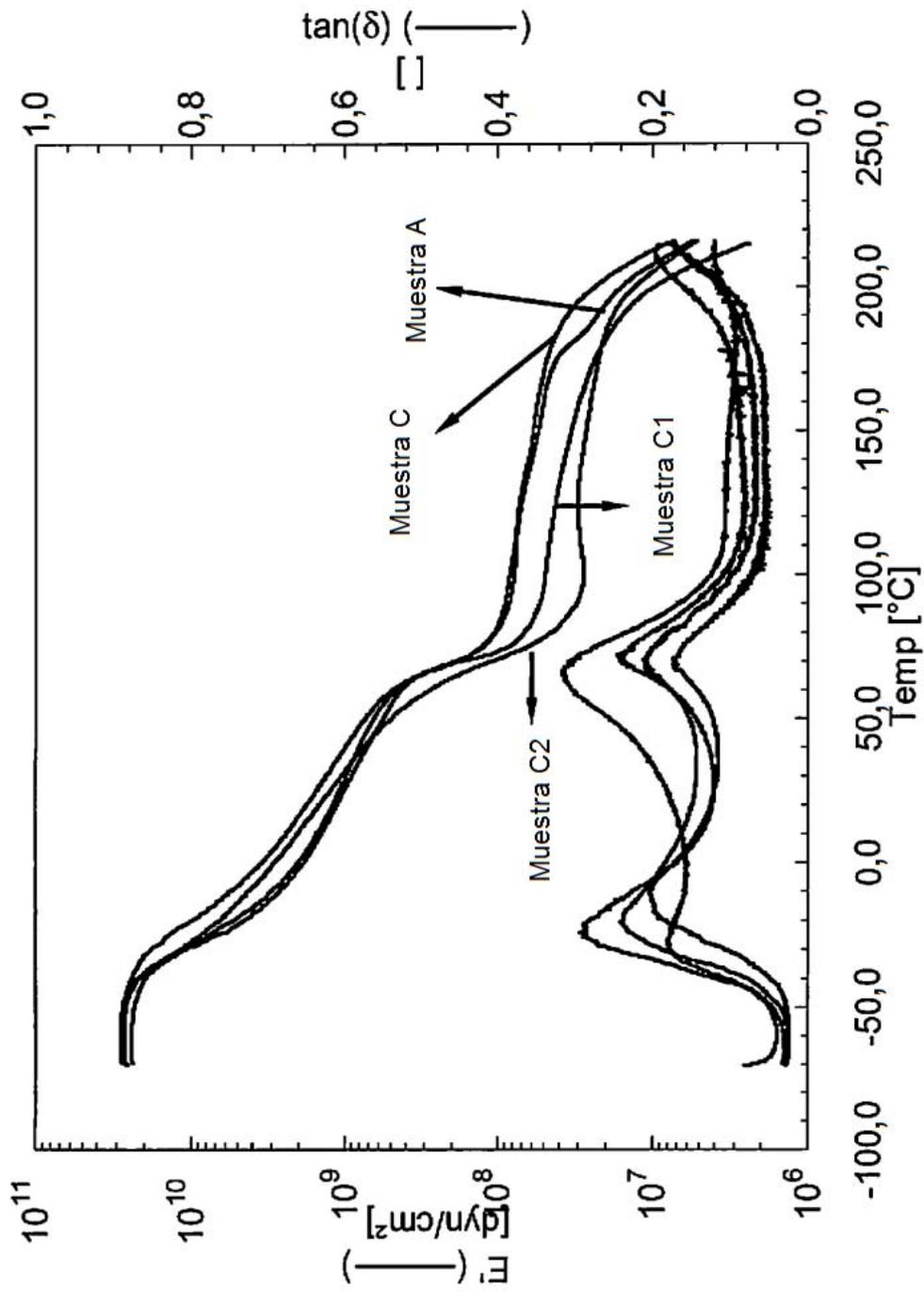


Fig.1

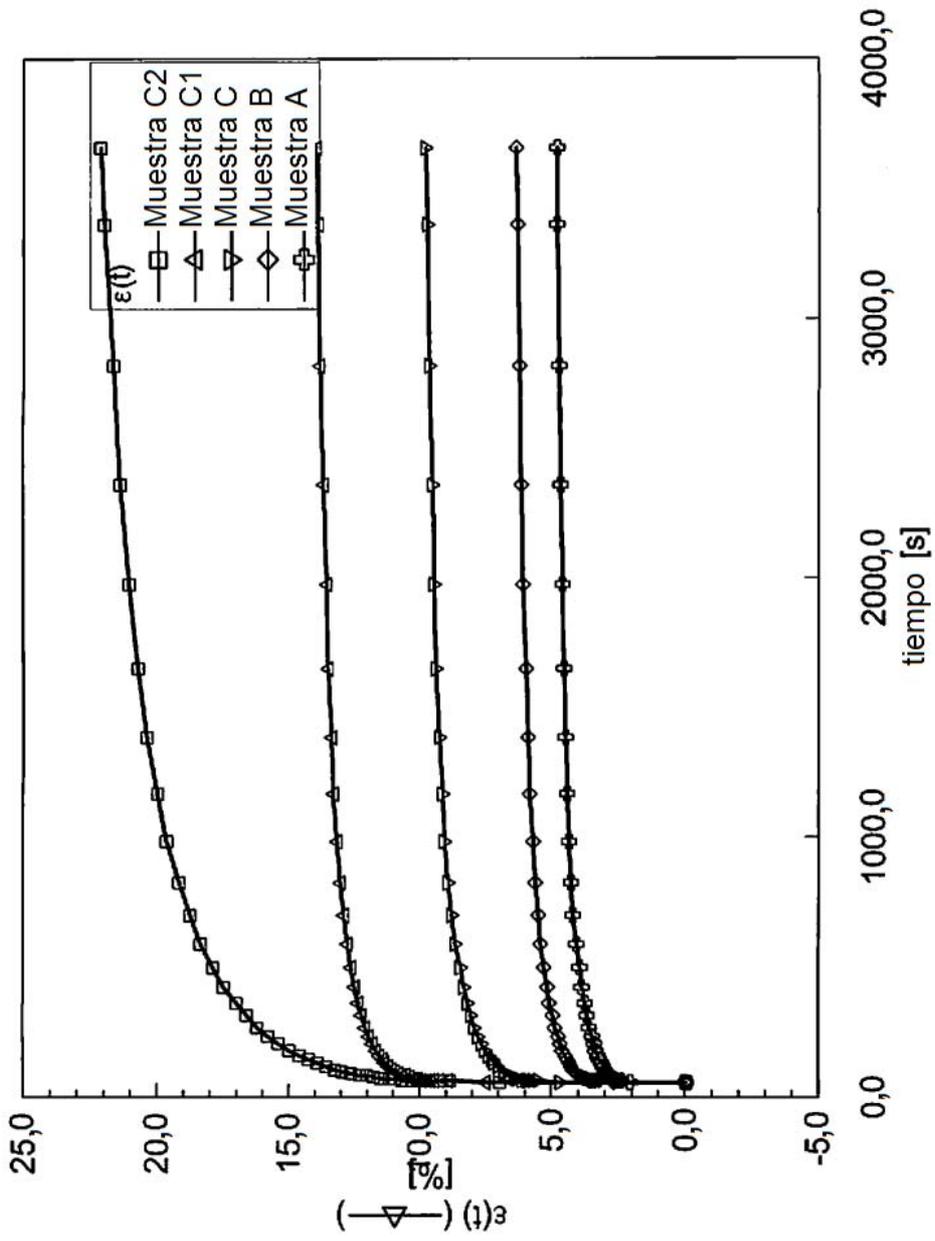


Fig. 2

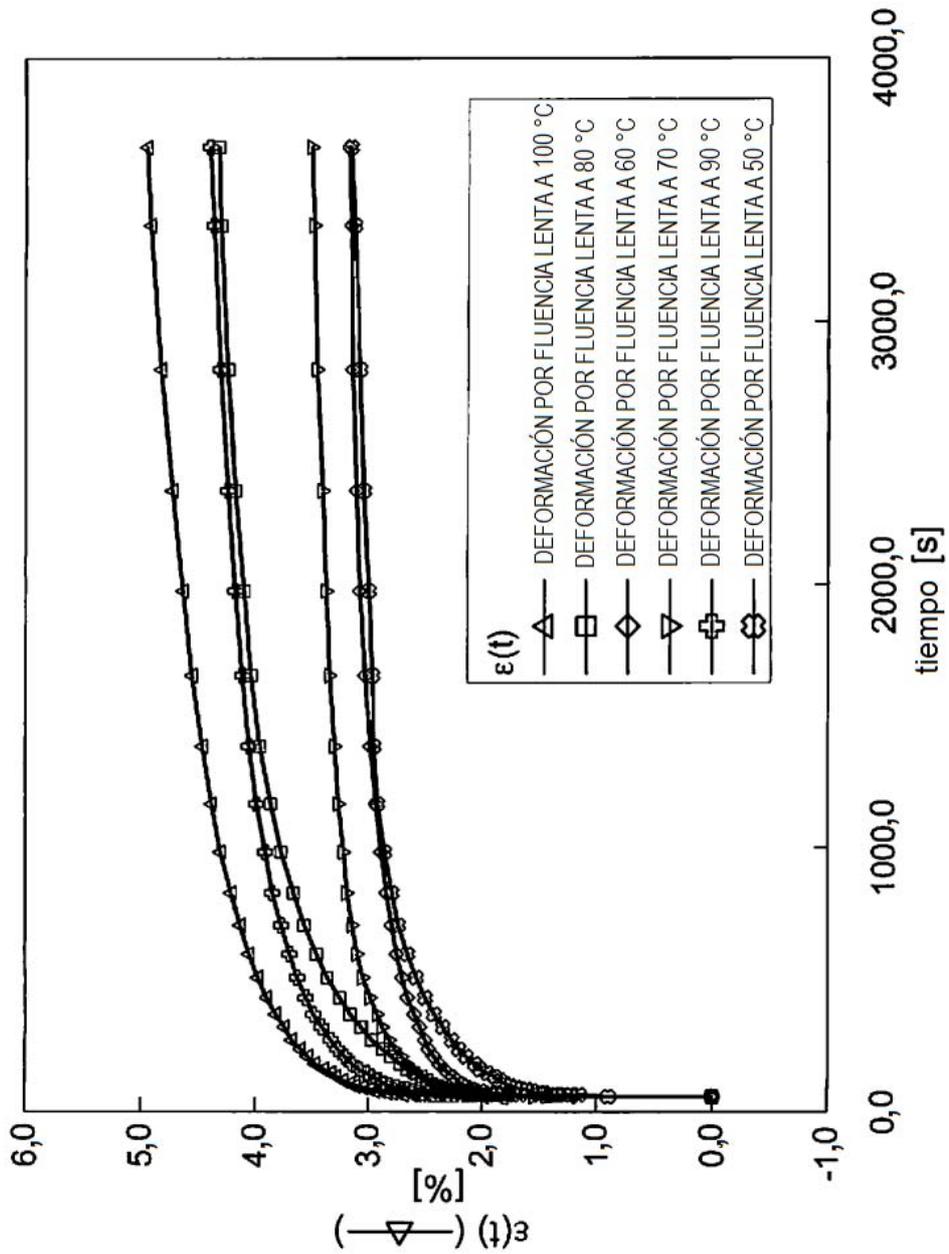


Fig. 3