

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 790**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2016** **E 16185488 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 3287477**

54 Título: **Promoción de la adhesión plástica para adhesivos de poliuretano 2K**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2020

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
PRELL, ANNA

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 790 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

Promoción de la adhesión plástica para adhesivos de poliuretano 2K

5 La invención se relaciona con una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes (2K) que comprende un componente de resina (a) y un componente endurecedor (b), en la que la composición adhesiva comprende además N-etil-2-pirrolidona y/o metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato como un agente promotor de la adhesión. Además, la invención se relaciona con un método de uso de dicha composición adhesiva de poliuretano, así como al uso de metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato y/o N-etil-2-pirrolidona como agente promotor de la adhesión para composiciones adhesivas, en particular composiciones adhesivas con base en poliuretano.

10 Con el fin de garantizar una adhesión suficiente de un adhesivo a la superficie del sustrato al que se aplica, los agentes promotores de la adhesión se usan comúnmente, ya sea en forma de composiciones de imprimación para el tratamiento de la superficie respectiva antes de la aplicación de un adhesivo al mismo, o en forma de componentes aditivos que se incluirán en la formulación adhesiva misma. Por ejemplo, los ácidos abiéticos y los ésteres de colofonia se han divulgado como adhesivos útiles en composiciones adhesivas sensibles a la presión de poliuretano.

15 El documento EP 0 489 688 A1 se refiere a compuestos de silano que contienen nitrógeno y resinas de poliuretano que comprenden dichos compuestos de silano como promotor de adhesión.

20 El documento DE 10 2004 012751 se relaciona con el uso de N-etil-2-pirrolidona en forma de un solvente, diluyente, agente de extracción, agente de limpieza, agente desengrasante, agente de absorción y/o agente de dispersión, en particular en la forma de un sustituto parcial o completo de los hidrocarburos y/o éteres clorados de N-metil-2-pirrolidona (NMP).

25 Es un objeto de la presente invención proporcionar agentes promotores de adhesión alternativos, que dan como resultado formulaciones adhesivas que tienen buenas propiedades de adhesión a diversas superficies.

30 A este respecto, se ha encontrado sorprendentemente que la composición adhesiva de poliuretano de la presente invención que contiene N-etil-2-pirrolidona y/o metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato exhibe una notable adhesión de la composición a diversas superficies a las que se aplica, incluyendo las superficies de plástico, en particular las superficies con base en cloruro de polivinilo. Además, los resultados obtenidos con respecto a las resistencias al cizallamiento por tracción coinciden con los obtenidos para las composiciones que contienen los promotores de adhesión comúnmente utilizados.

35 En un primer aspecto, la presente invención se relaciona así con una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que comprende un componente de resina (a) y un componente endurecedor (b), en la que la composición adhesiva comprende además N-etil-2-pirrolidona y/o metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato como promotor de adhesión.

40 En otro aspecto, la presente invención también se relaciona con el uso de metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato y/o N-etil-2-pirrolidona como un promotor de adhesión para la composición adhesiva de poliuretano de dos componentes (2K).

45 Otras realizaciones preferidas de la invención se exponen en las reivindicaciones.

En la presente especificación, los términos "un" y "una" y "al menos uno" son los mismos que el término "uno o más" y pueden emplearse indistintamente.

50 "Uno o más", como se usa aquí, se refiere a al menos uno y comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más de las especies referenciadas. Del mismo modo, "al menos uno" significa uno o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. "Al menos uno", como se usa aquí en relación con cualquier componente, se refiere al número de moléculas químicamente diferentes, es decir, al número de diferentes tipos de especies referenciadas, pero no al número total de moléculas. Por ejemplo, "al menos un poliol" significa que se usa al menos un tipo de molécula que cae dentro de la definición de un poliol pero que también pueden estar presentes dos o más tipos diferentes de molécula que caen dentro de esta definición, pero no significa que solo una molécula de dicho poliol está presente.

55 Si se hace referencia aquí a un peso molecular de un polímero o sus componentes, esta referencia se refiere al peso molecular promedio nominal M_n , si no se indica explícitamente lo contrario. El peso molecular promedio nominal M_n puede calcularse con base en el análisis del grupo final (números de OH de acuerdo con el documento DIN 53240) o puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con DIN 55672-1: 2007-08 con THF como eluyente. Si no se indica lo contrario, todos los pesos moleculares dados son los determinados por análisis de grupo final. El peso molecular promedio en peso M_w puede determinarse por GPC, como se describe para M_n .

65 Todos los porcentajes dados aquí en relación con las composiciones o formulaciones se refieren al % en peso con respecto al peso total de la composición o fórmula respectiva, si no se indica explícitamente lo contrario.

En el contexto de la presente invención, el término "reactivo con NCO" se refiere a grupos químicos que son capaces de reaccionar con grupos NCO. Esto incluye en particular grupos que comprenden átomos de ácido H, como grupos hidroxilo, amino primario o secundario, mercapto o carboxilo.

- 5 En la presente invención, la relación molar de los grupos isocianato (NCO) del poliisocianato a la suma de los grupos hidroxilo (OH) del poliol también se denomina NCO:OH, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con la presente invención es una composición adhesiva de dos componentes y comprende un componente (a) y un componente (b), en la que el componente (a) es un componente de resina y el componente (b) es un componente endurecedor

En ciertas realizaciones, el componente (a) de resina comprende al menos un prepolímero reactivo con NCO, y el componente endurecedor (b) comprende al menos un poliisocianato. Sin embargo, en ciertas otras realizaciones, el componente de resina (a) comprende al menos un prepolímero terminado en NCO, y el componente endurecedor (b) comprende al menos un poliol. En tales realizaciones, donde se usa un prepolímero terminado en NCO, el endurecedor puede en lugar del al menos un poliol o además de éste comprender otros compuestos que comprenden al menos 2 grupos reactivos con NCO.

En forma separada, los dos componentes (a) y (b) son estables al almacenamiento.

En cada uno de los componentes, se pueden incorporar aditivos adicionales siempre que no reaccionen con los grupos reactivos de los otros compuestos durante el almacenamiento para garantizar la estabilidad de la formulación.

En las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención, el componente de resina (a) comprende al menos un prepolímero reactivo con NCO. En realizaciones particularmente preferidas, el prepolímero reactivo con NCO es un prepolímero terminado en hidroxilo. En realizaciones aún más preferidas, el prepolímero reactivo con NCO es un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo.

Los prepolímeros de poliuretano terminados en hidroxilo adecuados pueden prepararse haciendo reaccionar al menos un poliol con al menos un poliisocianato, en los que el al menos un poliol se usa en exceso molar con respecto a la suma de grupos hidroxilo a grupos isocianato. En realizaciones alternativas, donde se usa un prepolímero terminado en NCO, dicho prepolímero puede generarse usando al menos un poliisocianato en exceso molar con respecto a la suma de los grupos isocianato a la suma de los grupos hidroxilo del al menos un poliol. Si bien en los siguientes polioles y poliisocianatos útiles se divulgan con referencia a la primera realización divulgada anteriormente, es decir, un prepolímero terminado en hidroxilo y un endurecedor de poliisocianato, se entiende que los mismos compuestos pueden usarse en realizaciones en las que se usan prepolímeros terminados en NCO.

El al menos un poliol que se va a emplear en la preparación del prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo se puede seleccionar de una amplia gama de productos disponibles comercialmente, por ejemplo polieterpolioles, poliésterpolioles, polioles oleoquímicos, polioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, compuestos poliméricos u oligoméricos que contienen grupos OH como policarbonatos, polibutadienos, poliacrilatos o mezclas de los mismos.

Un grupo de polioles adecuados son los polioles de poliéster, que se pueden preparar por condensación de ácidos di- o tricarbónicos con un exceso de alcoholes bi- o trifuncionales. Los ácidos carboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácidos adecuados incluyen, sin limitación, ácidos alifáticos, como ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido 3,3-dimetilglutarico, ácido hexahidroftálico; ácidos aromáticos como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico; ácidos insaturados como ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero; ácidos tricarbónicos como ácido cítrico y ácido trimelítico. Ejemplos de alcoholes bi- o trifuncionales adecuados incluyen, sin limitación, alcoholes de bajo peso molecular como etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerol o trimetilol propano, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-dicanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-hidroximetil ciclohexano, 2-metil propano-1,3-diol, butano-1,2,4-triol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol, así como glicerol, trimetilolpropano o mezclas de los mencionados anteriormente.

Otro grupo de poliéster polioles adecuados se basa en ϵ -caprolactona, también llamada policaprolactonas, o en los ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxycaproico. Dichos polioles contienen al menos dos grupos OH, preferiblemente grupos OH terminales.

Otro grupo de poliéster polioles, que son útiles en la invención, son los llamados polioles oleoquímicos. Tales polioles de poliéster pueden prepararse, por ejemplo, mediante la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas, que comprende al menos parcialmente ácidos grasos insaturados olefinicamente con uno o más alcoholes que tienen de 1 a 12 alcoholes, y la posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar polioles de éster de alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el

radical alquilo. Otro grupo de tales polioles preferiblemente adecuados con base en productos naturales son los dioles de dímero, así como el aceite de ricino y sus derivados.

5 Otro grupo de polioles son los poliacetales. Se entiende que los poliacetales son compuestos obtenibles haciendo reaccionar glicoles, por ejemplo dietilenglicol o hexanodiol o mezclas de los mismos, con formaldehído. Los poliacetales adecuados para los fines de la invención también se pueden obtener polimerizando acetales cíclicos.

10 Otro grupo de polioles son los policarbonatos. Los policarbonatos se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar dioles, tales como propilenglicol, butano-1,4-diol o hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno.

15 Otros componentes de polioli adecuados son los poliéter-polioles, que son los productos de reacción de alcoholes polihídricos de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo contienen preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los productos de reacción adecuados del tipo en cuestión son, por ejemplo, los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butano dioles isoméricos, hexano dioles o 4,4'-dihidroxidifenil propano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o mezclas de dos o más de los mismos. También son adecuados los productos de reacción de alcoholes polihídricos, tales como glicerol, trimetilol etano o trimetilol propano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar o mezclas de dos o más de los mismos, con los óxidos de alquileo mencionados para formar poliéter polioles. Tales poliéter polioles están disponibles con diferentes pesos moleculares, como composiciones, como homopolímeros o de distribución estadística o como copolímeros de bloque. Otro grupo de poliéter polioles son los politetrametilenglicoles, que pueden prepararse por polimerización de tetrahidrofurano.

25 También son adecuados los poliéterglicoles con bajo peso molecular de menos de 500 g/mol.

Otros ejemplos de polioles de bajo peso molecular incluyen dioles y trioles de bajo peso molecular, por ejemplo dioles de C₂ a C₂₀, como etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butandiol-1,2 o 1,4-butanodiol, 1, 5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecandiol, alcoholes diméricos de ácidos grasos o dioles superiores homólogos o sus isómeros. Además, se pueden usar polioles con más de 3 grupos funcionales, como glicerol, trimetilol etano, pentaeritritol y/o trimetilol propano, o alcoholes funcionales superiores como los alcoholes de azúcar.

35 La composición puede comprender además polioles que son polímeros hidroxifuncionalizados, por ejemplo siloxanos hidroxifuncionalizados. Siloxanos a manera de ejemplo que pueden usarse son polidimetilsiloxanos funcionalizados con hidroxilo, en particular en forma líquida, tales como los disponibles comercialmente con el nombre de Tegomer® H-Si 2311 (Evonik, Alemania) que tienen un peso molecular Mn de aproximadamente 2,200 g/mol. Los polioles de polidimetilsiloxano (PDMS) adecuados se describen, por ejemplo, en el documento US 6794445 B2. Se pueden usar en cantidades de hasta 60% en peso con base en el peso total de los polioles usados y típicamente tienen valores de T_g bajos, por ejemplo en el intervalo de -150 a -100°C.

40 También adecuados para su uso en la invención son los polibutadienos hidroxifuncionales, conocidos por el nombre comercial de Poly-bd®.

45 Para la preparación del componente de resina (a), uno o más de los polioles mencionados anteriormente se pueden hacer reaccionar con al menos un poliisocianato con el fin de formar un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo. El uno o más polioles se usan en exceso molar con respecto a los grupos NCO de todos los poliisocianatos presentes en la mezcla de reacción, de modo que después de la reacción completa de todos los grupos NCO, se obtienen prepolímeros de poliuretano terminados en OH. En ciertas realizaciones, la relación NCO:OH del prepolímero de poliuretano reactivo con NCO es 1:1.5 a 1:5.

50 Los poliisocianatos adecuados para usar en la preparación del prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo son conocidos en la técnica y pueden incluir isocianatos monoméricos, que contienen dos o tres grupos NCO. Por ejemplo, incluyen diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bien conocidos. Preferiblemente, los isocianatos se seleccionan con un peso molecular de 160 g/mol a 500 g/mol, por ejemplo poliisocianatos aromáticos, por ejemplo los isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), tales como 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), 2,2'-difenilmetano diisocianato (2,2'-MDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI); los isómeros de fenilendiisocianato, tales como 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato; naftalen-1,5-diisocianato (NDI), los isómeros de toluendiisocianato (TDI), tales como 2,4-TDI y 2,6-TDI; m- y p-tetrametil xililendiisocianato (TMXDI), m- y p-xililendiisocianato (XDI), 3,3'-dimetildifenil-4,4'-diisocianato (TODI), toluen diisocianato, naftalen, di- y tetraalquil difenilmetano diisocianato, 4,4'-dibencil diisocianato, y combinaciones de los mismos.

65 Isocianatos alifáticos y cicloalifáticos tales como etilen diisocianato, dodecan diisocianato, diisocianato dimérico de ácido graso, 4,4'-dibencil diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, 1,12-diisocianato-dodecane, 4,4'-dicitclohexilmetanodiisocianato, 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexano diisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforon diisocianato, IPDI), MDI hidrogenado o

parcialmente hidrogenado ([H] 12MDI (hidrogenado) o [H] 6MDI (parcialmente hidrogenado), y también se pueden usar combinaciones de los mismos.

5 También es posible incluir diisocianatos al menos parcialmente oligoméricos tales como alofanato, carbodiimida, isocianurato, productos de condensación de biuret de diisocianatos, por ejemplo, de HDI, MDI, IPDI u otros isocianatos. El MDI polimérico también se puede emplear. Se pueden usar mezclas de isocianatos alifáticos o aromáticos. Más preferiblemente, se pueden usar diisocianatos aromáticos.

10 En ciertas realizaciones, el al menos un prepolímero reactivo con NCO del componente de resina (a) tiene un peso molecular promedio nominal M_n en el intervalo de 400 a 100,000, preferiblemente 1,000 a 50,000 g/mol, más preferiblemente 5,000-50,000 g/mol.

15 En realizaciones alternativas, el componente de resina puede comprender los polioles mencionados como tales, opcionalmente en combinación con los prepolímeros descritos anteriormente.

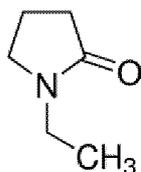
Además, la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención comprende un componente endurecedor (b). De acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, el componente endurecedor (b) comprende al menos un poliisocianato. Los poliisocianatos pueden seleccionarse de los que se han descrito en relación con los prepolímeros anteriores.

20 En una realización de la invención, se prefieren los diisocianatos aromáticos como poliisocianatos, mientras que en otras realizaciones, se usan preferiblemente mezclas de alifáticos y/o cicloalifáticos con isocianatos aromáticos.

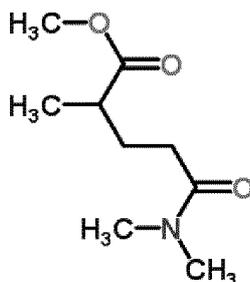
25 La viscosidad del al menos un poliisocianato que va a estar comprendido en el componente endurecedor (b) es preferiblemente inferior a 80 mPa·s, particularmente preferiblemente de 30 a 60 mPa·s (DIN ISO 2555, Brookfield RVT, husillo No. 3, 25°C; 50 rpm).

30 La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con la presente invención comprende además al menos un promotor de adhesión. El al menos un promotor de adhesión puede estar comprendido en el componente (a), el componente (b) o ambos componentes (a) y componente (b) de la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con la presente invención, el al menos un promotor de adhesión es N-etil-2-pirrolidona y/o metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato. Sin embargo, como NEP requiere un etiquetado explícito (H318 y H361D) de las composiciones si está contenido en una cantidad de más de 0.3% en peso, entre los dos agentes promotores de adhesión inventivos mencionados anteriormente, se usa preferiblemente metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato. De este modo, de acuerdo con ciertas realizaciones, el al menos un promotor de adhesión es metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato. En diversas realizaciones, las composiciones descritas aquí pueden estar esencialmente libres de NEP, es decir, no contienen NEP añadido deliberadamente en cantidades significativas.

40 N-Etil-2-pirrolidona es un compuesto de la siguiente fórmula:



45 Metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato es un compuesto de la siguiente fórmula:



50 Sorprendentemente, se ha encontrado que al incorporar N-etil-2-pirrolidona y/o metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato como un promotor de adhesión en composiciones adhesivas con base en poliuretano, se puede mejorar la adhesividad de la composición respectiva en diversas superficies. En particular, la adhesión de las

respectivas composiciones adhesivas con base en poliuretano puede mejorarse en superficies que consisten en materiales plásticos, tales como cloruro de polivinilo (PVC).

5 Sin querer limitarse a la teoría, se supone que metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato hace que las superficies plásticas, en particular las superficies plásticas con base en PVC, se ablanden y se hinchen, promoviendo así adhesión de la composición adhesiva aplicada a la misma.

10 En diversas realizaciones, el al menos un agente promotor de adhesión N-etil-2-pirrolidona, metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato o una mezcla de los mencionados anteriormente está presente en la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 1-10% en peso, preferiblemente 3-7% en peso, con base en el peso total de la composición adhesiva de poliuretano.

15 Además, el adhesivo de acuerdo con la invención puede contener otros materiales auxiliares, que preferiblemente se mezclan totalmente o parcialmente con el componente de resina. Auxiliares indican sustancias, que generalmente se agregan en pequeñas cantidades con el fin de modificar las propiedades del adhesivo en la dirección deseada, por ejemplo, viscosidad, comportamiento de humectación, estabilidad, rata de reacción o vida de almacenamiento. Tales aditivos para la mejora de propiedades especiales son, por ejemplo, agentes antiespumantes, agentes humectantes o tensioactivos, como estearatos, aceite de silicona y productos de adición de óxido de etileno u óxido de propileno con alcoholes grasos; antioxidantes estabilizadores UV, como fenoles impedidos estéricamente, tioéteres, benzotriazoles sustituidos o del tipo HALS; promotores de adhesión adicionales, por ejemplo silanos que contienen grupos hidrolizables como hidroxifuncional, (met)acriloxi funcional, amino funcional o epoxifuncional trialcóxisilanos, que incluyen grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi; y retardantes de fuego.

25 Para aumentar la reactividad del adhesivo para el entrecruzamiento, el adhesivo puede contener opcionalmente catalizadores. Los catalizadores adecuados, que pueden emplearse de acuerdo con la invención son, en particular, los catalizadores organometálicos y/o amínicos. Los ejemplos incluyen titanatos como titanato de tetrabutilo o titanato de tetrapropilo, dilailato de dibutil estaño (DBTL), diacetato de dibutil estaño, octoato de estaño, óxido de dibutil estaño, metales quelados, como acetilacetato de Zr, acetilacetato de Ti, acetilacetato de Fe, compuestos amino como trietilentetramina, trietilendiamina dietilaminopropilamina, morfolina, N-metilmorfolina, 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undecen-7 (DBU), ciclohexilamina 2-etil-4-metilimidazol. Los catalizadores se incorporan preferiblemente en el componente endurecedor.

35 Otro grupo de aditivos son las resinas adhesivas. Las resinas se conocen en diferentes composiciones y tipos como resina sintética o resina natural. Ejemplos de tales resinas son ácido abiético, ésteres de ácido abiético, resinas de terpeno, resinas de terpeno/fenol, resinas de poli- α -metilestireno o de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aromáticos/alifáticos o resinas de cumarona/indeno.

40 Opcionalmente, el adhesivo puede contener pigmentos o rellenos. Dichos aditivos se pueden usar para modificar propiedades específicas del adhesivo. Los ejemplos son óxidos, silicatos, sulfatos, fosfatos o carbonatos de Ti, Zr, Al, Fe, Mg, Ca, Ba o Zn, tales como tiza natural, molida, tiza precipitada, baritas, talco, mica, negro carbón, dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de aluminio, óxido de zinc, sulfato de zinc o dióxido de silicio. Los polvos que absorben agua, por ejemplo zeolita, también pueden estar presentes como relleno. Los rellenos deben estar presentes en forma finamente dividida, por ejemplo, de 1 a 200 μm , en particular de hasta 50 μm , de tamaño, pero también pueden ser pigmentos de nanoescala.

45 La composición puede contener además dióxido de silicio. Los ejemplos incluyen sílices tratadas, sílice precipitada, sílice no tratada, especialmente sílice pirogénica o sílice pirogénica es útil.

50 La composición puede incluir además polímeros adicionales que contienen una pluralidad de grupos de ácido carboxílico y/o grupos hidroxilo. Tales componentes pueden seleccionarse por ejemplo de amidas de polihidroácidos policarboxílicos, amidas de ácidos policarboxílicos y polihidroxiureas modificadas. Dichos polímeros se conocen como agentes de tixotropía física y están disponibles comercialmente. Se divulgan para ejemplos en la patente de los Estados Unidos No. 6,420,466 o EP1048681.

55 En principio, se pueden incluir los diferentes aditivos y auxiliares en cada uno de los componentes. Pero es útil seleccionar tales aditivos, que no reaccionan con los otros compuestos del componente (a) o (b). En realizaciones específicas, el catalizador se agrega en el componente (b).

60 Los métodos para la preparación tanto del componente de resina (a) como del componente endurecedor (b) son conocidos en la técnica. Los dos componentes se almacenan por separado hasta su uso. Para su uso, la resina y los componentes del endurecedor se mezclan de una manera conocida per se. Después de mezclar el componente de resina (a) con el componente endurecedor (b), la relación de los grupos isocianato presentes en la composición adhesiva a los grupos OH presentes en la composición adhesiva está generalmente en el intervalo de equivalencia, siendo conveniente proporcionar un ligero exceso de grupos isocianato con respecto a la humedad presente en la superficie. La relación NCO/OH debería ser entre 0.90: 1 y 1.5: 1, en particular 1.0: 1 a 1.3: 1.

65

Los adhesivos de poliuretano de la invención son líquidos a temperaturas de aplicación. Se prefiere que los adhesivos de poliuretano de la invención sean líquidos a temperatura ambiente. En diversas realizaciones, las composiciones adhesivas de acuerdo con la presente invención tienen una viscosidad de 500 a 100,000, especialmente de 1,000 a 20,000 mPas a una temperatura de 40°C, según se determina de acuerdo con DIN ISO 2555 (viscosímetro Brookfield RVT, husillo No. 4, 25°C; 5 rpm). Los adhesivos descritos aquí pueden contener uno o más solventes o pueden estar libres de solventes. Solventes adecuados conocidos por los expertos en la técnica son, en particular ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos particulares de solventes adecuados son cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metil isobutil cetona, metoxibutil acetato, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietil cetona, diisobutil cetona, dioxano, acetato etílico, etilen glicol monobutil éter, etilen glicol monoetil, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metil etil cetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno, o mezclas de dos o más de los solventes mencionados. En realizaciones preferidas, la composición adhesiva de poliuretano de acuerdo la presente invención está libre de disolventes.

Los adhesivos se pueden aplicar al sustrato mediante todas las técnicas conocidas, que incluyen, sin limitación, atomización, pintura, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, impresión y similares.

Por lo tanto, otra realización de la invención es el método de uso de la composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con la presente invención. En diversas realizaciones, dicho método abarca un proceso de aplicación de la composición adhesiva a la superficie de un sustrato, por lo que el adhesivo es una composición adhesiva de poliuretano como se describió anteriormente. En el proceso de acuerdo con la invención, los dos componentes (a) y (b) del adhesivo se mezclan inmediatamente antes de la aplicación. La composición adhesiva se aplica posteriormente a la superficie del sustrato.

Otra realización de la invención es una estructura unida que consiste en un sustrato, un adhesivo curado y un segundo sustrato, en la que el adhesivo curado se puede obtener de una composición adhesiva como se describió anteriormente, que comprende un componente (a) y un componente (b), que se aplica y forma después de la aplicación al sustrato de una capa adhesiva. La capa adhesiva así aplicada proporciona una capa de unión entre los sustratos, que es estable como unión estructural bajo diferentes condiciones de uso.

Otro objeto de la presente invención es el uso de metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato, y el uso de N-etil-2-pirrolidona, respectivamente, como un promotor de adhesión para para composiciones adhesivas de poliuretano de dos componentes (2K).

Se entiende que todas las realizaciones divulgadas aquí en relación con los métodos son aplicables de manera similar a las dispersiones, composiciones y usos divulgados y viceversa.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la presente invención. Debido a que estos ejemplos se dan solo con fines ilustrativos, la invención no debe considerarse limitada a los mismos.

Sección de ejemplo

Ejemplo 1:

Los resultados obtenidos con respecto a la resistencia al cizallamiento por tracción de las composiciones adhesivas de poliuretano que contienen metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato (MDMO) o NEP o sin promotor de adhesión.

Tabla 1

	2 K PU usando NEP 4.9 % en peso		2 K PU usando MDMO 4.9 % en peso		2 K PU sin promoción de adhesión	
	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Desviación Estándar (MPa)	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Desviación Estándar (MPa)	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Desviación Estándar (MPa)
Resistencia al cizallamiento por tracción de aluminio, granallado, 1 semana de curado a temperatura ambiente (MPa)	17.46	1.3	18.19	1.6		

(continuación)

	2 K PU usando NEP 4.9 % en peso		2 K PU usando MDMO 4.9 % en peso		2 K PU sin promoción de adhesión	
	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Desviación Estándar (MPa)	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Desviación Estándar (MPa)	Resistencia al cizallamiento por tracción (MPa)	Desviación Estándar (MPa)
Resistencia al cizallamiento por tracción de PVC, 1 semana de curado a temperatura ambiente (MPa)	7.42	0.9	7.31	0.7	3.33	1.0
Resistencia al cizallamiento por tracción en partes de PVC del cliente, 1 semana después del curado a RT (MPa)	5.91	0.1	6.09	0.1		

Los resultados muestran que NEP y MDMO aumentan la resistencia al cizallamiento por tracción en comparación con una composición sin promotores de adhesión sobre sustratos de PVC y aluminio.

5

Ejemplo 2:

Se investigaron los comportamientos de humectación de diversos aditivos. Metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato y N-etil-2-pirrolidona (NEP) hacen que las superficies de PVC se ablanden y se hinchen. Se supone que esta observación indica las capacidades de promoción de adhesión de los aditivos a plásticos.

10

Otro aditivo, que también demostró este comportamiento fue una mezcla de dimetil glutarato de 55-65%, dimetil succinato de 15-25% y dimetil adipato de 10-25%.

15

Esto no se persiguió en el desarrollo del producto debido a los valores de resistencia al cizallamiento por tracción en PVC, que no fueron tan altos como las formulaciones que usan metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato (aproximadamente 5 MPa versus valores de 7 MPa para NEP o formulaciones con base en metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato).

20

Se descubrió que la metiletilcetona (MEK) también exhibía este comportamiento de humectación y también mostró una adhesión al PVC similar a las composiciones que contienen NEP/MDMO. Este aditivo no se siguió buscando debido a su clasificación inflamable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que comprende un componente de resina (a) y un componente endurecedor (b), en la que la composición adhesiva comprende además N-etil-2-pirrolidona y/o metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato, preferiblemente metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato, como un promotor de adhesión.
2. La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- 10 a) el componente de resina (a) comprende al menos un prepolímero reactivo con NCO, y el componente endurecedor (b) comprende al menos un poliisocianato, o
- b) el componente de resina (a) comprende al menos un prepolímero terminado en NCO, y el componente endurecedor comprende al menos un poliol.
- 15 3. La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el al menos un prepolímero reactivo con NCO del componente de resina (a) tiene un peso molecular promedio numérico M_n en el intervalo de 400 a 100,000, preferiblemente de 1,000 a 50,000 g/mol, más preferiblemente 5,000-50,000 g/mol.
- 20 4. La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en la que la relación NCO:OH del prepolímero de poliuretano reactivo con NCO es 1:1.5 a 1: 5.
5. La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que N-etil-2-pirrolidona, metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato o una mezcla de los mencionados anteriormente
- 25 está comprendida en una cantidad de 1-10% en peso, preferiblemente 3-7% en peso, con base en el peso total de la composición adhesiva de poliuretano.
6. La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación NCO/OH está entre 0.90: 1 y 1.5: 1, en particular 1.0: 1 a 1.3: 1.
- 30 7. La composición adhesiva de poliuretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además aditivos adicionales.
8. Uso de metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato como un promotor de adhesión para composiciones
- 35 adhesivas de poliuretano de dos componentes (2K).
9. Uso de N-etil-2-pirrolidona como un promotor de adhesión para composiciones adhesivas de poliuretano de dos componentes (2K).
- 40 10. Una estructura unida que consiste en un sustrato, un adhesivo curado y un segundo sustrato, en el que el adhesivo curado se puede obtener de una composición adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.