



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 466**

51 Int. Cl.:
C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05027147 .7**
86 Fecha de presentación : **13.12.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1674546**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2006**

54 Título: **Composición que se endurece con humedad y adhesivo termofusible.**

30 Prioridad: **24.12.2004 DE 10 2004 062 653**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Wintermantel, Matthias;**
Meckel, Walter y
Ludewig, Michael

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Composición que se endurece con humedad y adhesivo termofusible.

5 La invención se refiere a una composición basada en prepolímeros de poliuretano con funcionalidad alcoxisilano, adecuada para un adhesivo termofusible reactivo, que es estable al almacenamiento a alta temperatura, pero con acción de humedad del aire o de los materiales pegados entre sí se endurece muy rápidamente y que es adecuada para la unión de materiales distintos. La invención se refiere también al procedimiento para pegar distintos sustratos con uso del adhesivo termofusible reactivo de acuerdo con la invención.

10 Se conocen adhesivos de poliuretano reactivos con funcionalidad isocianato (adhesivos termofusibles de PUR) a partir de prepolímeros, que se endurecen de forma irreversible con acción de humedad del aire o de los materiales pegados (documento EP-B 455400). Los prepolímeros de este tipo son productos de reacción especiales de poliesterpolioles y dado el caso polieterpolioles con poliisocianatos. Estos adhesivos termofusibles de PUR reactivos son de
15 utilidad universal para la unión de materiales muy distintos como, por ejemplo, plástico, vidrio, metal, cuero o madera.

Los tiempos de unión de adhesivos termofusibles de PUR, es decir, los tiempos de endurecimiento sin reacción de los componentes entre ellos, se pueden ajustar mediante modificación de las formulaciones con componentes cristalinos o amorfos a temperatura ambiente en el intervalo de segundos a minutos. A este respecto las estructuras cristalinas
20 provocan no sólo una baja viscosidad de la masa fundida y un rápido endurecimiento tras la aplicación, sino también en base a la baja temperatura de transición vítrea una buena elasticidad en frío (documentos DE-A 3827224, DE-A 4114220, EP-A 0354527).

Además se pueden usar para la modificación de las propiedades también en componentes líquidos a temperatura ambiente. De este modo el documento EP-A 0340906 describe termofusibles de poliuretano reactivos compuestos por una mezcla de dos prepolímeros de poliuretano, en donde el primer prepolímero se prepara a partir de un poliol amorfo con una temperatura de transición vítrea $> 20^{\circ}\text{C}$ y el segundo prepolímero a partir de un poliol líquido a temperatura ambiente ($T_g < 20^{\circ}\text{C}$).
25

El endurecimiento propiamente de adhesivos termofusibles de PUR reactivos, es decir, reacción de reticulación de componentes entre ellos, se realiza en el periodo de algunos días mediante reacción de grupos isocianato con agua dando poliurea duroplástica. Los adhesivos termofusibles de PUR ya no se pueden fundir o, por ejemplo, son solubles en disolventes. Debido a esto los adhesivos endurecidos tienen una buena resistencia térmica y resistencia frente a productos químicos como plastificantes, disolventes, aceites o combustibles.
30

Sin embargo una desventaja de estos adhesivos es que condicionados por su proceso de preparación presentan una proporción elevada en poliisocianatos monoméricos libres como, por ejemplo, 4,4'-diisocianatodifenilmetano (4,4'-MDI) o 2,4-diisocianatotolueno o 2,6-diisocianatotolueno (TDI). Estos poliisocianatos monoméricos poseen a las temperaturas de aplicación de los adhesivos de aproximadamente 130°C a aproximadamente 180°C una presión de vapor no despreciable. Esto conduce a que los componentes monoméricos se escapen al ambiente en forma de gas. En base a estas emisiones de isocianato se deben tomar medidas de trabajo higiénicas correspondientes como, por ejemplo, instalación de dispositivos de succión adecuados.
35

Una desventaja adicional de estos adhesivos es la formación de gas de dióxido de carbono en la reacción con agua dando poliurea. Con ello el adhesivo se puede espumar en la junta de pegado y la posición deseada de la junta puede cambiar.
40

Para superar las desventajas citadas se describen en la bibliografía adhesivos termofusibles reactivos con funcionalidad silano basados en poliesterpolioles.
45

De este modo se da a conocer en el documento EP-A 0202491 adhesivos termofusibles que se endurecen con humedad que se pueden obtener en una primera forma de realización mediante reacción de mezclas de poliéster con proporciones de poliéster sólidas con temperaturas de transición vítrea por encima de 10°C y poliésteres líquidos con temperaturas de transición vítreas por debajo de -10°C con un exceso de poliisocianatos y a continuación reacción de los prepolímeros que presentan grupos NCO libres así obtenidos con amino- o mercaptosilanos. En una segunda forma de realización se prepara en primer lugar un aducto a partir de un amino- o mercaptosilano con un diisocianato. En esto se hacen reaccionar ambos componentes en relación molar 1:1. En una segunda etapa se realiza la reacción de este producto de adición con la mezcla de poliéster. No se describe la adición de catalizadores para la aceleración de la reacción de endurecimiento con humedad. No obstante, se usa en todos los ejemplos de realización para la preparación del adhesivo termofusible dilaurato de dibutilestano (DBTL) como catalizador. El DBTL no se desactiva una vez finalizada la reacción y permanece en el producto donde puede actuar principalmente como catalizador de endurecimiento. Los adhesivos termofusibles así preparados deberían endurecerse ya a temperatura ambiente con la humedad ambiental.
50

El documento EP-A 0354472 describe adhesivos termofusibles que se reticulan con humedad, terminados en alcoxisilano que se pueden obtener mediante reacción de a) compuestos silano terminados en NCO que se pueden preparar mediante reacción de amino- o mercaptosilanos con diisocianatos y alquilenodios lineales con 2 a 12 átomos de carbono y b) polímeros difuncionales terminados en OH y/o NH_2 que se pueden obtener mediante reacción de un exceso
55

de poliésteres, poliéteres y/o poliuretanos lineales terminados en OH y/o NH₂ con diisocianatos. Para la aceleración de la reacción de reticulación con humedad se citan los catalizadores ácidos habituales, que se seleccionan, por ejemplo, de octoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño (II), titanato de tetrabutilo, acetato de cinc y acetilacetato de cinc o grupos configurados de forma similar.

5 Los adhesivos termofusibles descritos en las publicaciones para información de solicitud de patente anteriormente citadas no han alcanzado sin embargo hasta hoy aplicación industrial alguna, ya que los grupos terminales de alcoxisilano debido a su claramente reducida reactividad con humedad en comparación a grupos terminales de isocianato sin
10 adición de un catalizador no se endurecen o lo hacen de forma insuficiente durante un periodo de tiempo muy largo y por tanto desarrollan resistencias insuficientes. Si se usan los ácidos de Lewis como catalizadores las composiciones pierden su estabilidad en el almacenamiento en caliente, ya que los catalizadores citados también catalizan la transesterificación de los componentes poliéster presentes en los prepolímeros con los alcoholes de bajo peso molecular escindidos de los grupos terminales alcoxi como, por ejemplo, metanol o etanol. Esto conduce a una descomposición irreversible de la cadena polimérica y con ello a una destrucción del adhesivo. Debido a que los adhesivos termo-
15 fusibles se funden para la aplicación en estufas de calor y durante un periodo de tiempo prologando se mantienen en general al menos un día de trabajo a mayor temperatura en estado líquido, es una estabilidad suficiente a altas temperaturas para la aplicación industrial que se requiere obligatoriamente.

También la forma de proceder descrita de preparar en una primera etapa un aducto de diisocianato y aminosilano
20 representa una desventaja técnica considerable, ya que siempre se forma el diaducto de dos moléculas de aminosilano y diisocianato y se pierde así aminosilano costoso.

El documento EP-A 0480363 describe una composición que se endurece con al menos dos grupos sililo hidrolizables que se pueden obtener mediante reacción de poliésteres alifáticos que contienen un grupo hidroxilo y uno acrilófilo
25 en la molécula con un isocianatosilano, a continuación reacción del producto de reacción con un aminosilano y a continuación reacción del producto de reacción con un isocianato monofuncional y/o con un poliisocianato. Como catalizadores para el endurecimiento de la composición se citan compuestos de organoestaño como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño u octoato de estaño, compuestos ácidos como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico o ésteres de ácido fosfórico así como aminas como etilendiamina, isoforondiamina o N,N-dimetildodecilamina.

30 Las composiciones citadas anteriormente se pueden obtener sólo con un procedimiento de preparación de múltiples etapas costoso y por tanto muy caro. Además los poliésteres con grupo hidroxilo y acrilófilo en la molécula necesarios como producto de partida no se tratan de productos convencionales como se encuentran disponibles, por ejemplo, para la preparación de termofusibles de PUR reactivos en forma múltiple, sino que se pueden obtener sólo de forma muy limitada. De este modo sólo está condicionado influir de forma intencionada posiblemente con mezcla de poliésteres amorfos, líquidos y cristalinos con grupos terminales correspondientes en las propiedades de los adhesivos termofusibles. En lo referente a la estabilidad de almacenamiento en calor con uso de los catalizadores ácidos de Lewis citados es válido lo ya citado anteriormente.

40 El documento EP-A 0096250 da a conocer composiciones reticulables, líquidas a temperaturas por debajo de 100°C, basadas en polímeros que contienen grupos hidroxilo en las que los grupos hidroxilo están reemplazados sólo parcialmente por grupos terminales alcoxisililo. Polímeros que contienen grupos hidroxilo especialmente adecuados son entre otros poliesterpolioles. La preparación se realiza en una síntesis de múltiples etapas. En una primera forma de realización se prepara en primer lugar un aducto de un amino- o mercaptosilano con un diisocianato. En esto se hacen
45 reaccionar ambos componentes en la relación molar 1:1. En una segunda etapa se realiza la reacción de este producto de adición con la mezcla de poliol en cantidad tal que la relación OH/NCO sea inferior a 1:0,9. En una segunda forma de realización se realiza en la primera etapa la reacción de un polímero que contiene OH o de una mezcla polimérica con un exceso en diisocianato y reacción subsiguiente de los prepolímeros que presentan grupos NCO libres así obtenidos con amino- o mercaptosilanos. En una tercera etapa se realiza la mezcla del producto obtenido
50 de la etapa 2 con polímeros que contienen OH. Como catalizadores de endurecimiento adecuados se citan, además de compuestos de estaño y titanio, también aminas, en los ejemplos de realización se usa sin embargo sólo DBTL. Estas composiciones se pueden endurecer sin embargo no sólo con entrada de humedad sino también con uso de temperatura.

55 Este endurecimiento térmico representa una desventaja técnica considerable ya que los adhesivos termofusibles se funden para la aplicación en estufas térmicas y se mantienen en estado líquido a temperatura elevada durante un periodo de tiempo largo, en general al menos un día de trabajo. Estas condiciones conducen sin embargo a una reticulación, al menos parcial, del adhesivo con lo que este no se puede consumir. Además es necesario también aquí un procedimiento de múltiples etapas costoso para la preparación del adhesivo termofusible dado a conocer. Además los
60 aductos de isocianatos aromáticos como, por ejemplo, MDI o TDI y aminosilanos no son estables al almacenamiento y se deben hacer reaccionar por tanto directamente, lo que dificulta adicionalmente la síntesis. Sin embargo tales diisocianatos aromáticos son preferidos debido a su considerablemente mayor reactividad en comparación con los diisocianatos alifáticos para la aplicación en adhesivos termofusibles.

65 El documento WO 2004/005420 describe adhesivos termofusibles que se endurecen con humedad que se preparan de un poliol semicristalino, un poliol esencialmente amorfo bien con grupos OH primarios ramificados o bien grupos OH secundarios o mezclas de los mismos, un aminosilano con grupos amino secundarios, un isocianato y que están esencialmente exentos de estaño por motivos ecológicos.

Además se describe un procedimiento para la preparación de estos adhesivos termofusibles que se endurecen con humedad. A este respecto se prepara en una primera etapa un prepolímero de un poliol semicristalino, un poliol esencialmente amorfo, bien con grupos OH primarios ramificados o bien grupos OH secundarios o mezclas de los mismos y un isocianato. Dado el caso se puede usar a este respecto un catalizador exento de estaño. Como ejemplo de un catalizador exento de estaño se cita 2,2'-dimorfolinodietiléter (DMDEE). En una segunda etapa se hace reaccionar el prepolímero con un aminosilano con grupo amino secundario dando el adhesivo termofusible que se endurece con humedad. A este respecto se deben llevar a cabo ambas etapas de reacción sin la adición de un catalizador que contiene estaño. Como aminosilanos con grupos amino secundarios se usan N-alkil-aminoalkil-alcoxisilano. Adicionalmente se puede añadir al adhesivo termofusible acabado un catalizador que acelere el endurecimiento con humedad. A modo de ejemplo se citan aminas terciarias. En los ejemplos que aclaran la invención se usa para la preparación de los prepolímeros, es decir, en la reacción de polioles con el isocianato, DMDEE como catalizador. Al adhesivo termofusible acabado no se añade sin embargo catalizador de endurecimiento adicional. Debido a que DMDEE permanece en el adhesivo termofusible, este actúa naturalmente también como catalizador en el endurecimiento con humedad. Los ejemplos y ejemplos comparativos muestran inequívocamente que con el uso de DMDEE sólo se consiguen compuestos adhesivos con resistencia final suficiente si la mezcla de poliol usada para la preparación del prepolímero contiene polieterpolioles con grupos OH secundarios o poliésteres amorfos que presentan ramificaciones a lo largo de la cadena principal. Los distintos ejemplos comparativos (por ejemplo, el ejemplo comparativo 2) muestran que con el uso exclusivo de poliesterpolioles cristalinos o no ramificados, los adhesivos termofusibles catalizados con DMDEE con valores $\leq$ aproximadamente 4 MPa tras 24 horas de endurecimiento desarrollan sólo resistencias finales completamente insuficientes. Estos valores son significativamente inferiores a las resistencias finales que presentan los productos que contienen polieterpolioles (aproximadamente de 9 a 12 MPa tras 24 h de endurecimiento). Sin embargo el uso de polieterpolioles con grupos OH secundarios es deseable en cualquier caso ya que influyen negativamente en las propiedades adhesivas en determinadas circunstancias.

Se conocen desde hace tiempo sustancias de sellado basadas en polieterpolioles terminados en alcoxisilano (documento EP-A 0596360 y WO 00/26271). Ahí se usan además catalizadores de endurecimiento organometálicos como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño también aminas terciarias bicíclicas fuertemente básicas como catalizadores del estado de la técnica. Así el documento JP 08283366 describe 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) como especialmente adecuados. Por el contrario otras aminas terciarias no son, según esta publicación para información de solicitud de patente, catalizadores de endurecimiento especialmente adecuados ya que con ellas se obtienen tiempos de endurecimiento extremadamente largos. Especialmente se indica el compuesto bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter (catalizador A-1) como ejemplo comparativo negativo y esta catalizador se designa como inadecuado para acelerar la reacción de endurecimiento de los prepolímeros de poliuretano terminados en alcoxisilano con humedad.

Sin embargo las aminas terciarias bicíclicas fuertemente básicas como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) no son de utilidad en el caso de adhesivos termofusibles terminados en alcoxi basados en poliesterpolioles como catalizadores de endurecimiento, ya que conducen con la acción térmica, por ejemplo, durante el proceso de fusión a una descomposición irreversible de los componentes poliéster del adhesivo y con ello a su destrucción.

Es evidente a partir del estado de la técnica que existe la necesidad adicional en adhesivos termofusibles estables al almacenamiento y con funcionalidad alcoxisilano basados en poliésteres que se endurezcan muy rápidamente con humedad, que presenten altas resistencias tras el endurecimiento completo con humedad.

Por tanto fue el objetivo de la presente invención proporcionar adhesivos termofusibles con funcionalidad alcoxisilano que se endurezcan con humedad, que se puedan preparar fácilmente, presenten una buena estabilidad al almacenamiento en almacenamiento en caliente y a pesar de ello se endurezcan muy rápidamente con acceso de humedad y conduzcan tras endurecimiento a altas resistencias.

Este objetivo ha podido conseguirse con la preparación de composiciones y adhesivos termofusibles que presentan grupos terminales alcoxisilano descritos más detalladamente a continuación.

A saber, se ha encontrado de forma sorprendente que composiciones que presentan grupos terminales alcoxisilano y adhesivos termofusibles basados en poliésteres que contienen el catalizador bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter (catalizador A-1) presentan una extraordinaria estabilidad al almacenamiento, se endurecen muy rápidamente con humedad y además dan lugar a compuestos adhesivos con resistencia final muy alta.

Son objeto de la invención por tanto composiciones con funcionalidad alcoxisilano que se endurecen con humedad, adecuadas para adhesivos termofusibles, que se pueden obtener mediante reacción de

A) prepolímeros de poliuretano que se pueden obtener mediante reacción de

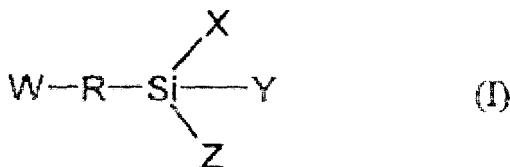
- i) al menos un diisocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático, preferiblemente con un contenido en grupos NCO libres de 5 a 60% en peso con
- ii) un componente poliol que contiene al menos un poliesterpoliol sólido a temperatura ambiente, preferiblemente al menos parcialmente cristalino y dado el caso de forma adicional uno o varios po-

ES 2 293 466 T3

liesterpolioles amorfos, lineales y/o uno o varios poliesterpolioles líquidos a temperatura ambiente, lineales y dado el caso uno o varios polieterpolioles lineales,

en donde la relación de i) a ii) se selecciona de modo que la relación molar de NCO a OH sea de 1,2 a 4,0, preferiblemente de 1,3 a 3,0 con

B) compuestos que presentan grupos alcóxisilano y amino o mercapto de fórmula general (I)



en la que

X, Y, Z representan restos alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de cadena lineal o ramificados, iguales o diferentes, o restos alquilo ($\text{C}_3\text{-C}_8$) cíclicos o restos alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_8$), con la condición de que al menos uno de los restos sea un resto alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_8$),

R representa restos alquileo de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono o restos alquileo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono,

W representa bien -SH o bien -NH-R',

en donde

R' representa hidrógeno, restos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono o restos alquilo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono o restos arilo o restos de fórmula general (II),



en la que

R'' y R''' representan restos alquilo de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos, con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono o restos alquilo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono,

en donde en la fórmula (I), X, Y y Z representan preferiblemente independientemente uno de otro, metoxi o etoxi, W representa preferiblemente -NH-R' y R' representa preferiblemente un resto de fórmula general (II)

en donde la relación de cantidad de A) a B) se selecciona de modo que por mol de grupos NCO de A) se usen de 0,95 a 1,1 mol de grupos amino o mercapto de B), y adición de

C) bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter (catalizador A-1) para la catálisis de la reacción de reticulación de grupos terminales alcóxisilano con la entrada de humedad del entorno o de los sustratos pegados entre sí (catalizador de endurecimiento).

Son también objeto de la invención adhesivos termofusibles que contienen las composiciones de acuerdo con la invención, o el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como adhesivos, especialmente adhesivos termofusibles, o para su preparación.

Son también objeto de la invención sustratos adheridos con uso de las composiciones de acuerdo con la invención y adhesivos termofusibles.

El término "temperatura ambiente" usado aquí y en lo sucesivo designará una temperatura de 25°C.

Los prepolímeros de isocianato A) que se tienen que usar de acuerdo con la invención se preparan de forma y modo conocido en la química del poliuretano, por ejemplo, mediante reacción de un componente i) diisocianato descrito más detalladamente a continuación con grupos NCO libres con un componente poliol ii) caracterizado más detalladamente a continuación.

Diisocianatos adecuados como componente diisocianato i) son, por ejemplo, aquellos con contenidos en isocianato de 5 a 60% (referido al diisocianato) con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetil-pentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis(2-isocianato-prop-2-il)benceno (TMXDI), 2,4-y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-benceno.

Diisocianatos preferidos como componente diisocianato i) son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).

Para la preparación de prepolímeros de poliuretano A) se hace reaccionar el componente diisocianato i) con un componente polioliol ii) de modo que la relación molar de grupos NCO a grupos OH sea de 1,2 a 4,0, preferiblemente de 1,3 a 3,0.

Por un poliesterpolioliol como componente polioliol ii) se entiende en el marco de la presente invención un poliéster con más de un grupo OH, preferiblemente dos grupos OH terminales. Tales poliésteres son conocidos por el especialista en la técnica. Estos se pueden preparar de forma conocida, por ejemplo, a partir de ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos o de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y uno o varios dioles. Como materiales de partida se pueden usar también derivados correspondientes como, por ejemplo, lactonas, ésteres de alcoholes inferiores o anhídridos. Ejemplos de productos de partida adecuados son ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandioico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido ftálico, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ϵ -caprolactona.

Poliesterpolioliol parcialmente cristalinos, amorfos y líquidos adecuados presentan pesos moleculares de 500 g/mol a 10000 g/mol. Los poliesterpolioliol presentan preferiblemente pesos moleculares de 1000 g/mol a 8000 g/mol y con especial preferencia los poliesterpolioliol presentan pesos moleculares de 1500 g/mol y 6500 g/mol.

A temperatura ambiente los poliesterpolioliol son bien líquidos (temperatura de transición vítrea $T_g < 20^\circ\text{C}$) o bien sólidos. Poliesterpolioliol sólidos a temperatura ambiente son a este respecto bien amorfos (temperatura de transición vítrea $T_g > 20^\circ\text{C}$) o bien al menos parcialmente cristalinos.

Las composiciones con funcionalidad alcoxisilano que se endurecen con humedad de acuerdo con la invención y adhesivos termofusibles contienen en su componente polioliol ii) al menos un poliesterpolioliol al menos bifuncional, sólido a temperatura ambiente, preferiblemente al menos parcialmente cristalino.

Dado el caso estas contienen en su componente polioliol ii) además uno o varios poliesterpolioliol al menos bifuncionales al menos parcialmente cristalinos y/o uno o varios poliesterpolioliol al menos bifuncionales amorfos y/o uno o varios poliesterpolioliol al menos bifuncionales líquidos a temperatura ambiente así como dado el caso uno o varios poliesterpolioliol al menos bifuncionales.

Por "al menos parcialmente cristalino" se entiende que los poliesterpolioliol no están presentes completamente en estado cristalino, sino que presentan aún una proporción amorfa. Estos se encuentran en cristalización y presentan un punto de fusión cristalino (T_m) y una temperatura de transición vítrea (T_g). El punto de fusión da la temperatura a la que funden las porciones cristalinas del material. Este se puede determinar, por ejemplo, por termoanalítica diferencial mediante una medida por DSC como pico principal de endotermia (pico de fusión cristalino). El punto de fusión de los poliesterpolioliol al menos parcialmente cristalinos se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 120°C , determinado por medio de DSC en el segundo calentamiento con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min. La temperatura de transición vítrea de los poliesterpolioliol al menos parcialmente cristalinos se encuentra en general, por ejemplo, bastante por debajo de la temperatura ambiente. Son conocidos por el especialista en la técnica poliesterpolioliol parcialmente cristalinos adecuados.

Poliesterpolioliol adecuados al menos parcialmente cristalinos, es decir, que cristalizan son, por ejemplo, aquellos basados en ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales con 6 a 12 átomos de carbono en la molécula como, por ejemplo, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dedecandioico, preferiblemente ácido adípico y ácido dodecandioico y dioles lineales con 4 a 8 átomos de carbono en la molécula, preferiblemente con un número par de átomos de carbono como, por ejemplo, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Igualmente son de citar como especialmente adecuados los derivados de policaprolactona que se basan en moléculas de partida bifuncionales como, por ejemplo, 1,6-hexanodiol.

Poliesterpolioliol amorfos adecuados son, por ejemplo, aquellos basados en ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, etilenglicol, neopentilglicol y propanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilo.

Poliesterpolioliol líquidos a temperatura ambiente adecuados son, por ejemplo, aquellos basados en ácido adípico, etilenglicol, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol.

ES 2 293 466 T3

Como polieterpolioles son adecuados los poliéteres habituales en la química del poliuretano como, por ejemplo, los compuestos de adición o adición mixta del tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno o de la epiroclorhidrina, preferiblemente del óxido de etileno y/o del óxido de propileno, preparados con uso de moléculas de partida de di- a hexavalentes como, por ejemplo, agua, etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 5 bisfenol-A, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol o aminas que presentan de 1 a 4 enlaces NH. Preferiblemente son de citar los aductos de óxido de propileno y/o óxido de etileno bifuncionales así como politetrahidrofurano. Son conocidos por el especialista en la técnica tales polieterpolioles y su preparación.

Los polieterpolioles adecuados presentan pesos moleculares de 300 g/mol a 20000 g/mol. Preferiblemente los 10 polieterpolioles presentan pesos moleculares de 500 g/mol a 15000 g/mol y con especial preferencia de 500 g/mol a 10000 g/mol.

En las composiciones de acuerdo con la invención se pueden usar uno o varios poliesterpolioles distintos, al menos parcialmente cristalinos o amorfos así como de naturaleza química. La composición cuantitativa del polioli se 15 puede determinar por el especialista en la técnica según cada perfil de propiedades deseado y no se somete a límite especial alguno. Los poliesterpolioles al menos parcialmente cristalinos, sólidos y poliesterpolioles amorfos sólidos pueden alcanzar hasta el 100% en peso respectivamente referido al peso total del componente polioli. La proporción del poliesterpolioli al menos parcialmente cristalino, sólido a temperatura ambiente se encuentra preferiblemente en 10 a 100% en peso, la proporción en poliesterpolioli amorfo sólido se encuentra, por ejemplo, en 0 a 70% en peso y la 20 proporción en poliesterpolioli líquido a temperatura ambiente se encuentra, por ejemplo, en 0 a 70% en peso, respectivamente referido al peso total del componente polioli. La proporción en polieterpolioli puede alcanzar, por ejemplo, de 0 a 50% en peso, referida al peso total del componente polioli.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano A) se realiza, por ejemplo, de modo que con uso de polioles 25 líquidos a temperatura de reacción estos se mezclen con un exceso de poliisocianatos y se agite la mezcla homogénea hasta la obtención de un valor de NCO constante, que se consigue en la mayoría de las ocasiones tras 30 minutos a dos horas. Como temperatura de reacción se seleccionan de 80°C a 150°C, preferiblemente de 100°C a 130°C. Evidentemente se puede realizar la preparación de los prepolímeros de poliuretano A) también de forma continua en una cascada de tanques agitados o equipos de mezcla adecuados como, por ejemplo, mezcladores de giro rápido según 30 el principio del rotor-estator.

Evidentemente es posible modificar los poliester- y/o polieterpolioles o una parte de los mismos con un defecto en diisocianatos, preferiblemente 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI) y/o 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), y hacer reaccionar una vez finalizada la reacción los polioles que contienen 35 grupos uretano con un exceso de diisocianatos dando los prepolímeros de poliuretano A).

Igualmente es posible llevar a cabo la reacción de los polioles con los diisocianatos en presencia de hasta 5% en peso de, por ejemplo, trimerizados de diisocianatos alifáticos como, por ejemplo, hexametilendiisocianato, o añadir 40 tales trimerizados finalizada la prepolymerización.

Los prepolímeros de poliuretano A) que se pueden usar de acuerdo con la invención se hacen reaccionar en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención con los compuestos B) de fórmula (I) definidos previamente.

Ejemplos de compuestos B) adecuados de fórmula general (I) son gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-butil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-propil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetil-butil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetil-butil-metildimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano y gamma-mercaptopropiltriethoxisilano.

Se prefiere usar un compuesto B) de fórmula general (I) que presenta los grupos alcóxisilano y amino, es decir, cuyo resto W corresponde a un grupo -NH-R', en donde el resto R' corresponde preferiblemente a la fórmula general (II). La preparación de un compuesto de este tipo se realiza como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0596360.

Como ejemplos concretos de tales compuestos B) preferidos son de citar éster dietílico del ácido N-(3-trietoxisililpropil)aspártico, éster dimetílico del ácido N-(3-trietoxisililpropil)aspártico, éster di-n-butílico del ácido N-(3-trietoxisililpropil)aspártico, éster dimetílico del ácido N-(3-trimetoxisilil-propil)aspártico, éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspártico.

La reacción de prepolímeros de NCO con los compuestos que presentan grupos alcóxisilano y amino o mercapto de fórmula (I) en el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza, por ejemplo, dentro de un intervalo de temperatura de 80°C a 150°C, preferiblemente de 100°C a 130°C, en donde las relaciones de cantidades se seleccionan en general de modo que por mol de grupos NCO usados se usan de 0,95 a 1,1 mol de compuesto amino- o mercaptosilano. Preferiblemente se usa por mol de grupos NCO usados 1 mol de compuesto amino- o mercaptosilano.

Si se usa aspartato como compuestos de fórmula (I) que presentan grupos alcóxisilano y amino se puede llegar con uso de mayores temperaturas de reacción según las indicaciones del documento EP-A 0807649 a una reacción de ciclocondensación que en modo alguno distorsiona y de vez en cuando incluso puede ser ventajosa.

A los prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales alcoxisilano que se pueden usar de acuerdo con la invención se añade bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter (catalizador A-1) como catalizador para la reacción de endurecimiento de los adhesivos termofusibles de acuerdo con la invención con humedad del entorno o de los sustratos pegados. La adición se puede realizar a continuación de la preparación de los prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales alcoxisilano como siguiente etapa de procedimiento. Dado el caso se puede incorporar el bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter (catalizador A-1) que actúa como catalizador también en un momento previo, por ejemplo, en la preparación de los prepolímeros A), si bien no se prefiere.

El catalizador se usa, por ejemplo, en una cantidad de 0,1% en peso a 1,5% en peso, referido al prepolímero de poliuretano que presenta grupos terminales alcoxisilano.

Se prefiere usar el catalizador en una cantidad de 0,2% en peso a 1,0% en peso, referido al prepolímero de poliuretano que presenta grupos terminales alcoxisilano.

Con especial preferencia se usa el catalizador en una cantidad de 0,25% en peso a 0,8% en peso, referido al prepolímero de poliuretano que presenta grupos terminales alcoxisilano.

Los adhesivos termofusibles con funcionalidad alcoxisilano de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente uno o varios aditivos habituales para adhesivos termofusibles. Por ejemplo, se pueden modificar de forma habitual con cargas inorgánicas u orgánicas, colorantes, resinas y/o aceites extensores.

Además se pueden añadir a los adhesivos termofusibles con funcionalidad alcoxisilano de acuerdo con la invención secantes, como ejemplos son de citar especialmente compuestos alcoxisililo como viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano.

Adicionalmente se pueden añadir a los adhesivos termofusibles con funcionalidad alcoxisilano de acuerdo con la invención como adhesivos los silanos funcionales conocidos como, por ejemplo, aminosilanos del tipo citado previamente pero también N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxi y/o N-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, epoxisilanos y/o mercaptosilanos.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden usar de diversas maneras como adhesivos, por ejemplo, como adhesivo de montaje para la fijación provisional de componentes, como adhesivos de encuadernación o adhesivos para la fabricación de sacos de válvulas de fondo cruzado, hojas compuestas o laminados o como perfiles de encolar para rebordes y como adhesivos en la industria del automóvil para pegar planchas entre ellas o, por ejemplo, con vidrio y plásticos.

Un objeto más de la invención es por tanto el uso de los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad alcoxisilano, reactivos frente a humedad de acuerdo con la invención como adhesivos. Un objeto adicional de la invención lo constituyen sustratos que se pegaron con uso de las composiciones o adhesivos de acuerdo con la invención.

El procesamiento de adhesivos termofusibles de poliuretano con funcionalidad alcoxisilano que se endurecen con humedad se realiza de una forma y modo conocida por el especialista en la técnica. La aplicación se realiza preferiblemente a temperatura elevada, en donde los adhesivos termofusibles reactivos se funden de forma continua o discontinua, por ejemplo, a temperaturas de 80°C a 180°C y las masas fundidas se ponen en contacto, por ejemplo, mediante aplicación por pulverización o rodillo con los sustratos que se van a pegar. A este respecto se aplica el adhesivo termofusible de poliuretano con funcionalidad alcoxisilano que se endurecen con humedad al menos sobre una superficie del sustrato que se va a pegar. Las partes que se van a pegar se pueden juntar luego inmediatamente con presión.

Ejemplos

Poliéster A (poliesterpoliol al menos parcialmente cristalino, sólido a temperatura ambiente):

Poliesterpoliol basado en ácido adípico y 1,6-hexanodiol con un índice de hidroxilo de aproximadamente 30 mg de KOH/g y un índice de ácido de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g. La preparación se realiza en una forma y modo conocidas por el especialista en la técnica y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester, cuarta edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980.

Poliéster B (poliesterpoliol al menos parcialmente cristalino, sólido a temperatura ambiente):

Poliesterpoliol basado en ácido dicarboxílico y 1,6-hexanodiol con un índice de hidroxilo de aproximadamente 30 mg de KOH/g y un índice de ácido de aproximadamente 0,8 mg de KOH/g. La preparación se realiza en una forma y modo conocidas por el especialista en la técnica y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester, cuarta edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980.

ES 2 293 466 T3

Poliéster C (poliesterpoliol amorfo, sólido a temperatura ambiente):

Poliesterpoliol con la siguiente composición

5		Proporción en peso en el poliéster en %
	Etilenglicol	aprox. 15,3
	Neopentilglicol	aprox. 10,3
10	Propanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilo	aprox. 21,0
	Ácido adípico	aprox. 6,0
	Ácido isoftálico	aprox. 20,7
	Ácido tereftálico	aprox. 26,7
15	y un índice de hidroxilo de aproximadamente 34,7 mg de KOH/g y un índice de ácido de aproximadamente 1,2 mg de KOH/g. La preparación se realiza en una forma y modo conocidas por el especialista en la técnica y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester, cuarta edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980.	

Poliéster D (poliesterpoliol líquido a temperatura ambiente):

Poliesterpoliol con la siguiente composición

25		Proporción en peso en el poliéster en %
	Etilenglicol	aprox. 17,0
	1,6-hexanodiol	aprox. 19,5
30	Neopentilglicol	aprox. 8,1
	Ácido adípico	aprox. 55,4
35	y un índice de hidroxilo de aproximadamente 22 mg de KOH/g y un índice de ácido de aproximadamente 1,5 mg de KOH/g. La preparación se realiza en una forma y modo conocidas por el especialista en la técnica y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester, cuarta edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980.	

Poliéster E:

Poli(óxido de propileno) con un índice de hidroxilo de aproximadamente 56 mg de KOH/g.

El poliéster se prepara de forma generalmente conocida por catálisis con KOH, por ejemplo según L.E.St. Pierre, Polyethers Part I, Polialkylene Oxide and other Polyethers, editor: Norman G. Gaylord; High Polymers volumen XIII; Interscience Publishers; Newark 1963; páginas 130 y siguientes.

Catalizador A-1:

Bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter, que se puede obtener por ejemplo de Huntsman Belgium BVBA, Everberg con la designación JEFFCAT® ZF-20.

DMDEE:

2,2'-Dimorfolinodietiléter, que se puede obtener por ejemplo de Air Products Nederland B.V., Utrecht con la designación DABCO® DMDEE.

DBTL:

Dilaurato de dibutilestano, que se puede obtener por ejemplo de OSi Specialties con la designación Fomrez® SUL-4.

DBU:

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno, que se puede obtener en Merck KGaA, Darmstadt.

ES 2 293 466 T3

DBN:

1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, que se puede obtener en Merck KGaA, Darmstadt.

5 Ejemplo 1

(De acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g (0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,99% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 148,46 g (0,422 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se añade catalizador A-1 al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. La mezcla de reacción se homogeniza bien y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se determina la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

25 Ejemplo 2

(De acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g (0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 2,00% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 76,28 g (0,425 mol) de 3-(trimetoxisilil)-propilamina (Merck KGaA, Darmstadt), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de 3-(trimetoxisilil)-propilamina, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se añade catalizador A-1 al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. La mezcla de reacción se homogeniza bien y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se determina la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

Ejemplo 3

45 (De acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 738,78 g (0,191 mol) del poliéster A y 316,62 g (0,098 mol) del poliéster C, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 144,6 g (0,578 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,95% (teórico: 2,02%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 145,38 g (0,414 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se añade catalizador A-1 al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. La mezcla de reacción se homogeniza bien y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Se acondicionan térmicamente los cartuchos durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada.

60 Ejemplo 4

(De acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 725,67 g (0,110 mol) del poliéster A y 319,25 g (0,099 mol) del poliéster C y 319,25 g (0,063 mol) del poliéster D, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 135,83 g (0,543 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,90% (teórico: 1,90%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al

ES 2 293 466 T3

contenido de NCO de 141,12 g (0,402 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se añade catalizador A-1 al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. La mezcla de reacción se homogeniza bien y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Se acondicionan térmicamente los cartuchos durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada.

10 Ejemplo 5

(De acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 831,82 g (0,215 mol) del poliéster A y 207,95 g (0,105 mol) del poliéster E, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 160,23 g (0,640 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 2,26% (teórico: 2,24%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 168,77 g (0,480 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se añade catalizador A-1 al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. La mezcla de reacción se homogeniza bien y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Se acondicionan térmicamente los cartuchos durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada.

Ejemplo 6

(De acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 422,76 g (0,109 mol) del poliéster A y 317,07 g (0,098 mol) del poliéster C y 317,07 g (0,079 mol) del poliéster B, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 143,11 g (0,572 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 2,02% (teórico: 2,00%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 149,32 g (0,425 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se añade catalizador A-1 al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. La mezcla de reacción se homogeniza bien y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Se acondicionan térmicamente los cartuchos durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada.

45 Ejemplo comparativo 1

(No de acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g (0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,98% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 147,27 g (0,419 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se rellenan con la mezcla de reacción cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. Se determina en estas muestras la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

Ejemplo comparativo 2

65 (No de acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g

ES 2 293 466 T3

(0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,99% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 75,67 g (0,422 mol) de (3-trimetoxisilil)-propilamina (Merck KGaA, Darmstadt), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de (3-trimetoxisilil)-propilamina, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Después se rellenan con la mezcla de reacción cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. Se determina en estas muestras la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

Ejemplo comparativo 3

(No de acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 1062,53 g (0,275 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 127,47 g (0,549 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,86% (teórico: 1,92%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 138,89 g (0,395 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Se añade después DBTL al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. Se homogeniza bien la mezcla de reacción y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. Se determina en estas muestras la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

Ejemplo comparativo 4

(No de acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g (0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,91% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 142,46 g (0,406 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Se añade después DBU al 0,5% en peso (50% en acetato de etilo) como catalizador de endurecimiento. Se homogeniza bien la mezcla de reacción y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. Se determina en estas muestras la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

Ejemplo comparativo 5

(No de acuerdo con la invención)

En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g (0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,99% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 148,46 g (0,422 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Se añade después DBN al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. Se homogeniza bien la mezcla de reacción y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. Se determina en estas muestras la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

Ejemplo comparativo 6

(No de acuerdo con la invención)

- 5 En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 1053,78 g (0,292 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 146,22 g (0,584 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,95% (teórico: 2,04%). Se rellena con el producto cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética.
- 10 Se acondicionan térmicamente los cartuchos durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada.

Ejemplo comparativo 7

(No de acuerdo con la invención)

- 15 En un vaso de precipitados de 2 l se disponen 790,34 g (0,219 mol) del poliéster A, se funden a 130°C y luego se deshidratan durante 1 hora a 130°C y 3 kPa (+/- 1 kPa) de presión reducida. A continuación se añaden 109,5 g (0,438 mol) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (Desmodur® 44 M, Bayer AG, Leverkusen). Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se determina un contenido de NCO de 1,99% (teórico: 2,04%). Se añade ahora lentamente
- 20 gota a gota la cantidad equivalente al contenido de NCO de 148,46 g (0,422 mol) de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico (preparado según el documento EP-A 596360, ejemplo 5), al equipo lavado con nitrógeno, de modo que la temperatura no aumente en la medida de lo posible en más de 10°C. Después de haber añadido gota a gota la cantidad total de éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)aspárgico, se agita aproximadamente otra media hora a 130°C. Se añade después DMDEE al 0,5% en peso como catalizador de endurecimiento. Se homogeniza
- 25 bien la mezcla de reacción y a continuación se rellenan cartuchos de aluminio respectivamente con aproximadamente 150 g de peso de relleno y se cierran estos de forma hermética. Cada uno de estos cartuchos se conserva durante 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. Se determina en estas muestras la viscosidad tras almacenamiento en caliente. Se acondicionan térmicamente los cartuchos convencionales durante 4 horas a 100°C en el armario de secado de ventilación forzada. En estas muestras se realizan las comprobaciones habituales.

- 30 *Determinación de la estabilidad al almacenamiento de termofusibles de PUR que se endurecen con humedad con funcionalidad silano*

- 35 Los cartuchos cerrados herméticamente se retiran tras un tiempo de almacenamiento de 4 h, 24 h, 48 h y/o 72 h del armario de secado y se determina la viscosidad a una temperatura de medida de 100°C con ayuda del viscosímetro de rotación Viskotester VT 550 de la compañía Haake con el vaso de medida SV y el dispositivo de medida SV DIN 2. Los resultados se resumen en la tabla 1.

- 40 Como muestran los resultados, las formulaciones de adhesivo termofusible que contienen catalizadores organometálicos ácidos de Lewis del estado de la técnica (ejemplo comparativo 3) basadas en poliesterpolioles no son estables a la temperatura. Después de un almacenamiento de 24 horas a 100°C la viscosidad se reduce a aproximadamente la mitad de la viscosidad del ejemplo comparativo 1 no catalizado. Después de 48 ó 72 horas la viscosidad es sólo de aproximadamente 25% de la de la muestra no catalizada. Esta reducción de viscosidad se puede reconducir con la descomposición irreversible de cadenas de poliéster mediante reacción de transesterificación con el alcohol escindido
- 45 de los grupos terminales alcoxisilano (aquí metanol). Los adhesivos termofusibles preparados con los catalizadores de amina terciaria (DBU y DBN) bicíclicos fuertemente básicos del estado de la técnica (ejemplos comparativos 4 y 5) no son tampoco estables a la temperatura. Propiamente con una incidencia térmica de 100°C muy corta durante 4 horas la viscosidad de estas formulaciones se reduce a la mitad en comparación con el producto comparativo sin catalizador (ejemplo comparativo 1). Con incidencia de temperatura más prolongada la reducción de viscosidad es
- 50 aún más dramática. También aquí la reducción de viscosidad es provocada por una descomposición irreversible de las cadenas de poliéster de los prepolímeros de poliuretano que presentan grupos terminales alcoxisilano, con lo que el adhesivo termofusible es inutilizable.

- 55 Los adhesivos termofusibles de acuerdo con la invención con el catalizador de amina terciaria catalizador A-1 (ejemplo 1) presentan por el contrario una estabilidad al almacenamiento excelente con carga de temperatura. La viscosidad se reduce no esencialmente en comparación con el ejemplo comparativo 1 no catalizado también tras una duración del almacenamiento de 72 horas a 100°C. Con estos adhesivos termofusibles se pueden preparar también tras almacenamiento en caliente compuestos adhesivos extraordinarios.

- 60 *Determinación de la estabilidad térmica*

- Para la preparación de probetas se usan planchas de madera de haya del tamaño de 40 x 20 x 5 mm, que se conservaron a 23°C y 50% de humedad relativa. Se funde el cartucho con el producto que se va a caracterizar durante 45 minutos a 120°C en el armario de secado de ventilación forzada y el contenido se aplica a continuación con
- 65 ayuda de una pistola de cartuchos como cordón de adhesivo sobre la probeta de madera fijada de una forma especial. A continuación se cierra sólidamente el molde. El molde garantiza una longitud de solapamiento de 10 mm, una superficie de pegado de 2 cm² y un espesor de junta adhesiva de 0,8 mm. Se separan del molde las probetas después de 24 horas de almacenamiento a 23°C y 50% de humedad relativa y a continuación se almacenan otros 14 días a

ES 2 293 466 T3

23°C y 50% de humedad relativa. Después se realiza la medida de estabilidad térmica en función respectivamente de 5 probetas. A tal fin se penden las probetas en un armario de secado y se cargan con un peso de 2500 g. La temperatura de partida es de 40°C. Después de 20 minutos se aumenta la temperatura de forma constante en 0,5°C/minuto hasta los 200°C. Cuando se llega al desprendimiento completo de la junta se registra la temperatura presente en el momento de la ruptura en el armario de secado. Los resultados se resumen en la tabla 2.

Como muestran los datos de la tabla 2 el adhesivo termofusible de acuerdo con la invención que presenta grupos terminales alcoxisilano del ejemplo 1 posee una estabilidad térmica extraordinaria en comparación con los termofusibles de poliuretano reactivos convencionales (ejemplo comparativo 6).

También la medida de la estabilidad térmica muestra que formulaciones de adhesivo termofusible que contienen catalizadores organometálicos ácidos de Lewis del estado de la técnica (ejemplo comparativo 3) basados en poliésterpolioles no son estables. El producto que contiene DBTL como catalizador de endurecimiento (ejemplo comparativo 3) muestra una estabilidad térmica sólo de 100°C, que se puede recuperar con la descomposición irreversible de las cadenas de poliéster mediante reacciones de transesterificación con el alcohol escindido de los grupos terminales alcoxisilano (aquí metanol). El adhesivo termofusible de acuerdo con la invención del ejemplo 1 posee por el contrario una estabilidad térmica superior a 200°C, ya que aquí no tienen lugar reacciones de transesterificación y el adhesivo no se daña de forma irreversible.

20 *Determinación de la resistencia a la tracción de adhesiones de madera de haya*

Para la preparación de probetas se usan planchas de madera de haya del tamaño de 40 x 20 x 5 mm, que se conservaron a 23°C y 50% de humedad relativa. Se funde el cartucho con el producto que se va a caracterizar durante 45 minutos a 120°C en el armario de secado de ventilación forzada y el contenido se aplica a continuación con ayuda de una pistola de cartuchos como cordón de adhesivo sobre la probeta de madera fijada de una forma especial. A continuación se cierra sólidamente el molde. El molde garantiza una longitud de solapamiento de 10 mm, una superficie de pegado de 2 cm² y un espesor de junta adhesiva de 0,8 mm. Se retiran del molde las probetas después de aproximadamente 30 minutos y a continuación se conservan a 23°C y 50% de humedad relativa hasta la comprobación. Las comprobaciones se realizan después de 1 hora, 2 horas, 1 día, 7 días, 14 días y 28 días. De cada producto se preparan 5 probetas, se miden y se promedian los resultados individuales. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Determinación de la resistencia al pelado de adhesiones de madera de haya/PVC

Para la preparación de las probetas se usan planchas de madera de haya del tamaño de 30 x 120 x 4,0 mm, que se conservan a 23°C y 50% de humedad relativa, así como láminas para forrar de PVC duro (Benelitfolie RTF) con las dimensiones de 30 x 210 x 0,4 mm. El cartucho con el producto que se va a caracterizar se funde durante 45 minutos a 120°C en el armario de secado de ventilación forzada y el contenido se aplica a continuación con ayuda de una pistola de cartuchos como cordón de adhesivo sobre el extremo superior de la probeta de madera. A continuación se reparte el adhesivo por medio de una rasqueta (rasqueta de estrías, 150 µm) sobre la probeta de madera de haya. La superficie de pegado es de aproximadamente 30 x 90 mm. Después de un tiempo de enfriamiento de 2 minutos a temperatura ambiente se dispone la lámina de PVC sobre la probeta de madera de haya, de modo que la cara no estructurada de la lámina para forrar de PVC duro quede en contacto sobre la cara recubierta con adhesivo de la probeta de madera de haya. Finalmente se presiona esta unión con la cara de madera de haya hacia abajo en una prensa de membrana durante 10 segundos a aproximadamente 15 kPa de presión efectiva y una temperatura de 105°C. De cada producto se preparan 3 probetas, se miden y se promedian los resultados individuales. Las comprobaciones se realizan después de 1 hora, 2 horas, 1 día, 7 días, 14 días y 28 días. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Como muestran los resultados resumidos en las tablas 3 y 4 de las adhesiones de madera de haya/PVC duro, los adhesivos termofusibles con funcionalidad silano no catalizados se endurecen ahora muy lentamente y la resistencia de la unión por pegado se constituye ahora después de varias semanas (ejemplo comparativos 1 y 2). La resistencia final que se puede conseguir se encuentra sin embargo claramente por debajo del nivel que se consigue con termofusibles de poliuretano con funcionalidad isocianato convencionales (ejemplo comparativo 6). Los adhesivos termofusibles de acuerdo con la invención que contienen el catalizador A-1 basados en un poliésterpoliol que cristaliza (ejemplos 1 y 2) muestran por el contrario en el caso del pegado de madera de haya ya después de 1 hora una resistencia inicial suficiente. En el caso del pegado de madera de haya/PVC duro se consigue después de 1 día una resistencia inicial suficiente. Mediante la modificación de acuerdo con la invención de los adhesivos termofusibles con uso conjunto de otro poliéster que cristalice o de poliésteres amorfos o de poliésteres líquidos a temperatura ambiente así como mediante mezclas de un polieterpoliol se pueden elevar fuertemente las resistencias que se pueden conseguir de modo que también se pueda obtener una resistencia inicial suficiente en el caso del pegado de madera de madera de haya/PVC duro ya tras 1 hora.

Las resistencias finales (medidas después de 7 a 28 días) de los compuestos adhesivos que se prepararon con los grupos terminales alcoxisilano de acuerdo con la invención y los adhesivos termofusibles de poliuretano que presentan el catalizador A-1 se encuentran al mismo nivel que las resistencias que se pueden conseguir con termofusibles de poliuretano con funcionalidad isocianato convencionales.

También las resistencias a la tracción de las adhesiones de madera de madera de haya muestran que los compuestos organometálicos ácidos de Lewis como, por ejemplo, DBTL no son adecuados como catalizadores para el endurecimiento de adhesivos termofusibles que presentan grupos terminales alcoxisilano basados en poliésterpolioles

(ejemplo comparativo 3). Las resistencias iniciales se encuentran significativamente por debajo de las de composiciones de acuerdo con la invención. Además se muestra que en el almacenamiento en caliente prolongado las resistencias que se pueden conseguir llegan a ser claramente inferiores, lo que se puede recuperar con la descomposición irreversible de las cadenas de poliéster mediante reacciones de transesterificación con el alcohol escindido de los grupos terminales alcóxisilano (aquí metanol).

Con el uso de DMDEE como catalizador de endurecimiento (ejemplo comparativo 7) se consigue concretamente una resistencia inicial elevada en comparación con el adhesivo termofusible no catalizado (medidos después de 1 o 2 horas), las resistencias finales (medidas después de 7 a 28 días) se encuentran por el contrario en el nivel del adhesivo termofusible no catalizado (ejemplo comparativo 1) y por tanto en valores claramente por debajo a los que se obtienen con adhesivos termofusibles con funcionalidad alcóxisilano de acuerdo con la invención que contiene el catalizador A-1 (ejemplos 1 y 2).

TABLA 1

*Viscosidades en mPa*s para los distintos ejemplos y ejemplos comparativos medidos a 100°C tras el almacenamiento en armario de secado de ventilación forzada a 100°C para la duración dada*

Ejemplo nº	Catalizador	Viscosidad en mPa*s medida a 100° C tras un almacenamiento a 100° C para una duración de			
		4 h	24 h	48 h	72 h
Ejemplo 1	A1	17750	16350	15100	13900
Ejemplo 2	A1	42150	39700	37900	37350
Ejemplo comparativo 1	Sin catalizador	20900	14150	17350	16400
Ejemplo comparativo 2	Sin catalizador	52850	47700	47000	44750
Ejemplo comparativo 3	DBTL	27100	7445	3725	3410
Ejemplo comparativo 4	DBU	9215	3760	2350	2420
Ejemplo comparativo 5	DBU	11200	4990	3060	2620

TABLA 2

Estabilidad térmica para un termofusible de PUR que se endurece con humedad con funcionalidad silano con catalizador A-1 como catalizador de endurecimiento (ejemplo 1), un termofusible de PUR reactivo con funcionalidad isocianato (ejemplo comparativo 6) y un termofusible de PUR que se endurece con humedad con funcionalidad silano con DBTL como catalizador de endurecimiento (ejemplo comparativo 3)

Ejemplo nº	Estabilidad térmica
Ejemplo 1	> 200° C
Ejemplo comparativo 6	180° C
Ejemplo comparativo 3	100° C

Tabla 3: resistencias a la tracción de adhesiones de madera de haya en N / mm² tras endurecimiento a 23° C y 50% de humedad relativa y distintos tiempos de endurecimiento

Ejemplo nº	Catalizador	Tiempo de almacenamiento a 100° C en h	Resistencia a la tracción en N/mm ² tras un tiempo de endurecimiento de					
			1 hora	2 horas	1 día	7 días	14 días	28 días
Ejemplo comparativo 1	Sin catalizador	4	0,4	1,1	2,9	4,8	6,6	8,9
Ejemplo 1	A-1	4	2,6	3,1	6,5	11,9	11,7	11,4
Ejemplo 2	A-1	4	6,0	6,3	9,8	11,5	12,2	12,2
Ejemplo 3	A-1	4	3,4	4,1	5,0	6,8	9,4	9,2
Ejemplo 4	A-1	4	1,0	1,1	1,6	4,1	5,8	7,0
Ejemplo 5	A-1	4	0,4	0,7	1,8	5,6	6,8	8,2
Ejemplo 6	A-1	4	4,2	4,9	5,8	8,7	9,8	11,8
Ejemplo comparativo 3	DBTL	4	1,3	1,6	4,3	7,9	7,5	7,9
Ejemplo comparativo 3	DBTL	72	0,7	0,4	1,5	2,9	4,2	4,5
Ejemplo comparativo 6	Sin catalizador	4	6,4	7,3	10,2	11,9	13,0	No determinado
Ejemplo comparativo 7	DMDEE	4	2,4	2,6	No determinado	7,3	8,8	8,9

Tabla 4: resistencias al pelado de adhesiones de madera de haya/PVC en N / mm tras endurecimiento a 23° C y 50% de humedad relativa y distintos tiempos de endurecimiento.

Ejemplo n°	Catalizador	Resistencia al pelado en N / mm tras un tiempo de endurecimiento de					
		1 hora	2 horas	1 día	7 días	14 días	28 días
Ejemplo comparativo 2	Sin catalizador	0,1	0,1	0,42	2,20 + 1 x desgarro de la lámina	3,74	desgarro de la lámina
Ejemplo 2	A-1	0,09	0,21	3,26	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina
Ejemplo 3	A-1	2,23 + 2 x desgarro de la lámina	1,12 + 2 x desgarro de la lámina	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina
Ejemplo 4	A-1	1,49	1,17	2,74	4,99	4,88 madera desfibrada	5,27 madera desfibrada
Ejemplo 6	A-1	2,88	2,77	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina	desgarro de la lámina

REIVINDICACIONES

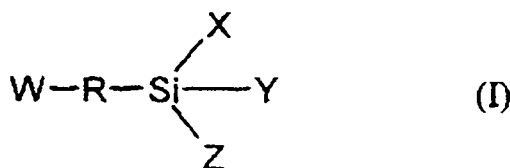
1. Composición con funcionalidad alcóxisilano que se puede obtener mediante reacción de

A) prepolímeros de poliuretano que se pueden obtener mediante reacción de

i) al menos un diisocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático con

ii) al menos un poliol que contiene al menos un poliesterpoliol lineal sólido a temperatura ambiente, en donde la relación de i) a ii) se selecciona de modo que la relación con molar de NCO a OH sea de 1,2 a 4,0,

B) compuestos que presentan grupos alcóxisilano y amino o mercapto de fórmula general (I)



en la que

X, Y, Z representan restos alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de cadena lineal o ramificados, iguales o diferentes, o restos alquilo ($\text{C}_3\text{-C}_8$) cíclicos o restos alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_8$), con la condición de que al menos uno de los restos sea un resto alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_8$),

R representa restos alquilenos de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, o restos alquilenos cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono,

W representa bien -SH o bien -NH-R',

en donde

R' representa hidrógeno, restos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, o restos alquilo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono o restos arilo o restos de fórmula general (II),



en la que

R'' y R''' representan restos alquilo de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos, con 1 a 8 átomos de carbono, o restos alquilo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono,

en donde la relación de cantidad de A) a B) se selecciona de modo que por mol de grupos NCO de A) se usen de 0,95 a 1,1 mol de grupos amino o mercapto de B), y adición de

C) bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter se usa en una cantidad de 0,1% en peso a 1,5% en peso, referido al producto de reacción de A) con B).

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente poliol A) contiene ii) al menos un poliesterpoliol sólido al menos parcialmente cristalino.

4. Composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el componente poliol contiene al menos un poliesterpoliol sólido, amorfo, lineal.

5. Composición según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, en la que el componente poliol A) contiene ii) adicionalmente uno o varios poliesterpolioles líquidos a temperatura ambiente, lineales y/o uno o varios polieterpolioles lineales.

6. Procedimiento para la preparación de composiciones con funcionalidad alcoxisilano según una de las reivindicaciones 1 a 5, mediante la preparación de

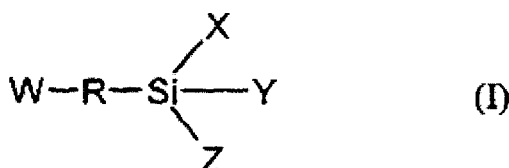
A) prepolímeros de poliuretano, mediante reacción de

i) al menos un diisocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático con

ii) al menos un poliol que contiene al menos un poliesterpoliol lineal sólido a temperatura ambiente,

en donde la relación de i) a ii) se selecciona de modo que la relación molar de NCO a OH sea de 1,2 a 4,0, y reacción de los prepolímeros de poliuretano obtenidos en A) con

B) compuestos que presentan grupos alcoxisilano y amino o mercapto de fórmula general (I)



en la que

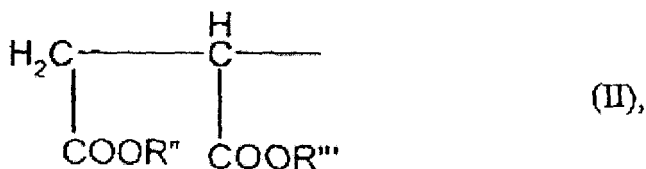
X, Y, Z representan restos alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de cadena lineal o ramificados, iguales o diferentes, o restos alquilo ($\text{C}_3\text{-C}_8$) cíclicos o restos alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_8$), con la condición de que al menos uno de los restos sea un resto alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_8$),

R representa restos alquilenos de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, o restos alquilenos cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono,

W representa bien -SH o bien -NH-R',

en donde

R' representa hidrógeno, restos alquilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, restos alquilo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono, restos arilo o restos de fórmula general (II),



en la que

R'' y R''' representan restos alquilo de cadena lineal o ramificados, iguales o distintos, con 1 a 8 átomos de carbono, o restos alquilo cíclicos con 3 a 8 átomos de carbono,

en donde la relación de cantidad de A) a B) se selecciona de modo que por mol de grupos NCO de A) se usen de 0,95 a 1,1 mol de grupos amino o mercapto de B), y a continuación adición de

C) bis-(N,N'-dimetilaminoetil)éter.

7. Composición de adhesivo termofusible con funcionalidad alcoxisilano, que se endurece con humedad, que contiene la composición según una de las reivindicaciones 1 a 5 o preparada según la reivindicación 6, dado el caso junto con uno o varios aditivos habituales para adhesivos termofusibles.

8. Uso de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 o preparada según la reivindicación 6 como adhesivos o para su preparación.

9. Uso de la composición de adhesivo termofusible que se endurece con humedad según la reivindicación 7 para pegar sustratos.

10. Sustratos pegados con uso de las composiciones de una de las reivindicaciones 1 a 5, o de la composición de adhesivo termofusible que se endurece con humedad según la reivindicación 7.