

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 873 386**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2016** **PCT/EP2016/063435**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017** **WO17001172**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2016** **E 16728336 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021** **EP 3317324**

54 Título: **Composiciones de poliuretano reactivas libres de isocianato**

30 Prioridad:

30.06.2015 EP 15174540

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

03.11.2021

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)

Rellinghauser Straße 1-11

45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

CRON, CHRISTINA;

BRENNER, GABRIELE;

SCHÄFFNER, BENJAMIN;

KÖCKRITZ, ANGELA;

DEUTSCH, JENS y

NEUBAUER, KATJA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 873 386 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de poliuretano reactivas libres de isocianato

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano libres de isocianato para adhesivos, sellantes y sustancias de recubrimiento.

10 Los adhesivos de poliuretano representan una clase de adhesivos importante para muchos usos, por ejemplo, en la construcción de automóviles, la fabricación de muebles o el pegado de materiales textiles. Una forma especial la representan los adhesivos termofusibles. Son sólidos a temperatura ambiente y se funden mediante calentamiento y se aplican a temperatura aumentada en sustancia al sustrato. Durante el enfriamiento se solidifican de nuevo y proporcionan así ya tras un corto tiempo una unión adhesiva firme con una alta resistencia a la manipulación. Se suprimen la manipulación de disolventes volátiles, así como la etapa de secado para la evaporación del disolvente. Dado que por regla general no se utilizan componentes orgánicos volátiles (*volatile organic compounds*, VOC) ni se producen durante el curado, los adhesivos termofusibles cumplen en muchos casos también los requisitos de bajos valores de emisión.

20 Un subgrupo de los adhesivos termofusibles son adhesivos termofusibles reactivos, que se reticulan adicionalmente tras la aplicación y de ese modo se curan de manera irreversible para dar duroplastos. En comparación con los adhesivos termofusibles termoplásticos que se curan de manera meramente física, no reticulantes, el curado químico adicional conduce a una mayor estabilidad de la unión adhesiva. La aplicación del adhesivo puede tener lugar tanto en un componente como en dos componentes. En el caso de los sistemas de dos componentes, los dos componentes individuales reactivos solo se funden y se mezclan entre sí directamente antes de la aplicación del adhesivo. En el caso de los sistemas de un componente, los dos componentes individuales reactivos se mezclan y/o se hacen reaccionar de antemano, seleccionándose las relaciones de los componentes de reacción de tal manera que no se produzca una reticulación. El curado se controla mediante factores de influencia externos. Se conocen, por ejemplo, sistemas que se endurecen por calor, que se endurecen por radiación, así como que se endurecen por humedad.

30 Un ejemplo de adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos son adhesivos termofusibles que se endurecen por humedad de un componente. Para ello se incorporan grupos funcionales en el aglutinante, que reaccionan entre sí en presencia de agua, por ejemplo, humedad del aire. A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de grupos isocianato. Estos configuran durante la reticulación grupos uretano, que debido a su capacidad para dar enlaces de puente de hidrógeno proporcionan una buena adhesión al sustrato y una alta resistencia del adhesivo. En el caso de los adhesivos termofusibles de poliuretano que se endurecen por humedad de un componente se trata por regla general de polímeros funcionalizados con isocianato, a los que puede accederse mediante la reacción de polioles o mezclas de polioles con un exceso de poliisocianatos. Sin embargo, también son concebibles aplicaciones de adhesivos de dos componentes, en los que los polioles y los poliisocianatos se encuentran como componentes individuales y se mezclan directamente antes de la aplicación del adhesivo.

40 Aunque los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos a base de isocianatos descritos hasta la fecha en el estado de la técnica muestran propiedades adhesivas absolutamente buenas sobre un gran número de sustratos, también conllevan desventajas. Por un lado, los isocianatos, en particular los isocianatos no unidos a polímero, de bajo peso molecular, son toxicológicamente preocupantes. Esto significa que durante la producción tienen que tomarse medidas de seguridad laboral complejas y es necesaria una identificación correspondiente del producto. Además, tiene que garantizarse que durante la aplicación del adhesivo y en el uso final se impide la liberación de isocianatos al aire de respiración o debido a migración. Una desventaja adicional se refiere a la sensibilidad a la hidrólisis de los isocianatos. Por tanto, todas las sustancias tienen que secarse previamente antes de la producción del adhesivo. La producción, el almacenamiento y la aplicación del adhesivo tienen que tener lugar en condiciones inertes con exclusión de humedad del aire. En el caso de una humedad demasiado alta puede producirse la formación de burbujas debido a CO₂ liberado, que alteran la adhesión y la transparencia de la unión adhesiva.

55 Los adhesivos termofusibles modificados con silano se producen mediante la reacción de prepolímeros que contienen isocianato con aminoalquilsilanos o polímeros que contienen grupos hidroxilo con un producto de reacción de poliisocianatos y aminoalquilsilano o un isocianatosilano.

60 Las composiciones de poliuretano reticulables térmicamente según el estado de la técnica son mezclas de polímeros terminados con grupos hidroxilo y poliisocianatos sólidos a temperatura ambiente, bloqueados de manera externa o interna, como reticulantes. La desventaja de los sistemas bloqueados de manera externa consiste en la escisión del agente bloqueante durante la reacción de reticulación térmica. Por consiguiente, dado que el agente bloqueante puede emitirse al medio ambiente, por motivos ecológicos y de higiene laboral tienen que tomarse medidas especiales para limpiar el aire de escape y recuperar el agente bloqueante. Los sistemas bloqueados de manera interna requieren altas temperaturas de endurecimiento de por regla general al menos 180°C.

65 El documento WO 2006/010408 describe aglutinantes de dos componentes compuestos por un compuesto que contiene isocianato, que porta al menos dos grupos carbonato cíclicos, A y un compuesto que porta al menos dos grupos amino B. En el documento US 2005/0215702 se describe la utilización de uretanodioles, a los que puede

accederse mediante la reacción de carbonatos cíclicos con aminoalcoholes, como aditivos in adhesivos de poliuretano que se endurecen por humedad. Se dan a conocer preferiblemente formulaciones que contienen disolvente. Los sistemas a base de disolvente presentan una serie de desventajas: durante la manipulación tiene que tenerse en cuenta la volatilidad y las emisiones producidas por ello, que pueden tener una acción dañina para la salud. Además, el disolvente tiene que evaporarse en una etapa de secado adicional. Esto es una desventaja general con respecto a los adhesivos termofusibles, en los que puede prescindirse de una etapa de secado para la evaporación de disolventes. Así, los adhesivos termofusibles cumplen por regla general los requisitos de valores de emisión bajos. Durante el enfriamiento se solidifican de nuevo y proporcionan así ya tras un corto tiempo una unión adhesiva firme con una alta resistencia a la manipulación.

Según el estado de la técnica, la dotación del polímero con al menos dos grupos carbonato cíclicos tiene lugar por regla general mediante la funcionalización posterior de un polímero ya producido. A este respecto es habitual la adición de hidroxialquilcarbonatos cíclicos a polímeros que portan grupos anhídrido o grupos isocianato. Estos procedimientos conducen a reacciones secundarias y a una distribución de peso molecular amplia, que tienen un efecto desventajoso sobre la viscosidad.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de poliuretano reactivas con buenas propiedades de adhesión y fuerzas adhesivas, que se aplican preferiblemente desde el estado fundido y no necesitan componentes de isocianato.

Este objetivo se alcanza según la invención mediante composiciones de poliuretano a base de polímeros libres de isocianato.

Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención son composiciones de poliuretano libres de isocianato que comprenden polímeros que portan grupos carbonato cíclicos (A), que no contienen isocianatos ni se basan en los mismos, obtenidas mediante la reacción de polímeros que portan grupos carboxilo seleccionados del grupo que comprende poliésteres a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados o poli(met)acrilatos con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, y un endurecedor (B) con al menos un grupo amino y al menos un grupo funcional adicional, con la condición de que el grupo funcional adicional no sea un grupo isocianato. En el caso de las composiciones de poliuretano libres de isocianato según la invención se trata preferiblemente de adhesivos, en particular de adhesivos termofusibles, prefiriéndose a su vez adhesivos termofusibles de poliuretano libres de isocianato de un componente reticulables térmicamente y de dos componentes.

Por consiguiente, la presente invención describe aglutinantes libres de isocianato para agentes adhesivos, sellantes y de recubrimiento, en particular a base de poliuretano. A este respecto, la funcionalización del aglutinante polimérico con el grupo reticulable no tiene lugar a través de grupos isocianato, sino a través de grupos carbonato cíclicos. En consecuencia, se hace reaccionar un polímero, que porta al menos un grupo carbonato de cinco miembros cíclico, con aminas funcionalizadas y así se obtiene el aglutinante polimérico endurecible. La amina funcionalizada tiene que portar al menos un grupo amino, prefiriéndose grupos amino primarios.

Las composiciones de poliuretano según la invención tienen la ventaja de que no necesitan en absoluto la utilización de isocianatos. Durante el curado, los grupos uretano no se forman mediante la reacción de alcoholes con isocianatos, sino a partir de grupos carbonato cíclicos con aminas. Mediante el ataque del grupo amino en el carbono de carbonilo se abre el anillo de carbonato y se genera un grupo hidroxietano. La velocidad de reacción depende sobre todo de la temperatura de reacción y de la estructura de la amina y puede acelerarse mediante catalizadores. A este respecto, los adhesivos según la invención están caracterizados porque se curan mediante factores de influencia externos bien controlables tales como, por ejemplo, la humedad del aire, un aumento de temperatura o fuentes de radiación. Composiciones de poliuretano reactivas libres de isocianato, en particular adhesivos termofusibles, que no necesiten isocianatos en la síntesis, no se han descrito hasta la fecha en el estado de la técnica. Además, las composiciones de poliuretano según la invención tampoco se basan en precursores o sistemas que contengan epóxido, que liberan en muchos casos durante su producción, por ejemplo, utilizando epíclorhidrina, subproductos no deseados tales como, por ejemplo, halógenos.

Las composiciones de poliuretano según la invención son adecuadas para la utilización tanto en sistemas de un componente como en sistemas de dos componentes. En el caso de composiciones de poliuretano de un componente, en particular adhesivos, la producción de la mezcla tiene lugar de manera independiente en el tiempo de la aplicación del adhesivo, en particular en un punto de tiempo claramente anterior. Tras la aplicación del adhesivo de poliuretano según la invención tiene lugar el endurecimiento, por ejemplo, mediante la reacción inducida térmicamente de los reactantes contenidos en el adhesivo. En el caso de los adhesivos de dos componentes, la mezcla se produce directamente antes de la aplicación del adhesivo. Son adecuados en particular para la producción de adhesivos altamente ramificados para pegados estructurales.

En el caso de los polímeros que portan grupos carbonato cíclicos utilizados según la invención (A) se trata de poliésteres a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados o poli(met)acrilatos, que portan grupos carbonato cíclicos como grupos terminales o en la cadena lateral. También puede tratarse de mezclas de varios poliésteres que portan grupos carbonato diferentes a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus

derivados y/o poli(met)acrilatos en cualquier relación de mezclado. El polímero que porta grupos carbonato cíclicos porta al menos uno, preferiblemente dos grupos carbonato de cinco miembros cíclicos. Tales polímeros se obtienen en el marco de la presente invención mediante la reacción de poliésteres que portan grupos carboxilo a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados, o poli(met)acrilatos con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, preferiblemente excluyendo la adición de isocianatos.

Los poli(met)acrilatos correspondientes, es decir poli(acrilatos o polimetacrilatos, pueden sintetizarse, por ejemplo, mediante la polimerización radicalaria libre o controlada de acrilatos o metacrilatos, presentando al menos uno de dichos comonomeros una funcionalidad carboxi. A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de ácido acrílico o ácido metacrílico.

De manera especialmente preferible, en el caso de los polímeros que portan grupos carboxilo se trata de poliésteres a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados, que se sintetizan a su vez preferiblemente mediante la condensación de masa fundida de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados.

En cuanto a los di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos no hay básicamente ninguna limitación y pueden aparecer básicamente todas las relaciones de mezclado. La selección depende de las propiedades físicas deseadas del poliéster. Estas pueden a temperatura ambiente ser sólido y amorfo, líquido y amorfo y/o (parcialmente) cristalino.

Como ácidos di- o policarboxílicos pueden utilizarse todos los ácidos conocidos por el experto en la técnica con dos o más funcionalidades carboxi contenidas. Por funcionalidades carboxi se entienden en el sentido de la presente invención también sus derivados, por ejemplo, ésteres o anhídridos.

En el caso de los ácidos di- o policarboxílicos puede tratarse en particular de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos o de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos saturados o insaturados o cicloalifáticos saturados o insaturados. Preferiblemente se utilizan ácidos dicarboxílicos bifuncionales. Ejemplos de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos adecuados y sus derivados son compuestos tales como tereftalato de dimetilo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y anhídrido del ácido ftálico. Los ejemplos de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos lineales comprenden ácido oxálico, oxalato de dimetilo, ácido malónico, malonato de dimetilo, ácido succínico, succinato de dimetilo, ácido glutárico, glutarato de dimetilo, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido adípico, éster dimetilico del ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, azelato de dimetilo, ácido sebáico, sebacato de dimetilo, ácido undecanodicarboxílico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido brálico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 1,16-hexadecanodioico, ácido 1,18-octadecanodioico, ácidos grasos diméricos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácidos di- y/o policarboxílicos lineales insaturados comprende ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido del ácido maleico. Los ejemplos de ácidos di- y/o policarboxílicos cicloalifáticos saturados comprenden derivados de ácidos 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, ácidos 1,3-ciclohexanodicarboxílicos y ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos.

El tipo de los dioles o polioles utilizados para la producción de los poliésteres es en sí arbitrario.

Por polioles deben entenderse compuestos, que portan preferiblemente más de dos grupos hidroxilo. Así, pueden estar contenidos dioles o polioles lineales o ramificados alifáticos y/o cicloalifáticos y/o aromáticos. Ejemplos de dioles o polioles adecuados son etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, butanodiol-1,2, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, nonanodiol-1,9, dodecanodiol-1,12, neopentilglicol, butilpropanodiol-1,3, metilpropanodiol-1,3, metilpentanodiol, ciclohexanodimetanoles, triciclo-[2.2.1]-decanodimetanol, isómeros del limonenodimetanol, isosorbitol, trimetilolpropano, glicerina, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol y mezclas de los mismos. Por dioles o polioles aromáticos deben entenderse productos de reacción de polihidroxicompuestos aromáticos tales como, por ejemplo, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, dihidroxinaftaleno, etc. con epóxidos tales como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno. Como dioles o polioles pueden estar contenidos también éter-dioles, es decir oligómeros o polímeros, por ejemplo, a base de etilenglicol, propilenglicol o butanodiol-1,4. Preferiblemente se utilizan dioles y ácidos dicarboxílicos bifuncionales.

También pueden utilizarse polioles o ácidos policarboxílicos con más de dos grupos funcionales, tales como, por ejemplo, anhídrido del ácido trimelítico, trimetilolpropano, pentaeritritol o glicerina. Además pueden usarse lactonas y ácidos hidroxicarboxílicos como componentes del poliéster.

El punto de reblandecimiento de los polímeros que portan grupos carboxilo utilizados en la reacción con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo se encuentra preferiblemente a $\leq 170^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\leq 150^{\circ}\text{C}$. Los polímeros son estables a $\leq 200^{\circ}\text{C}$ durante al menos 24 horas en condiciones inertes, es decir no muestran ninguna variación significativa de las propiedades o un aumento del índice colorimétrico.

Es esencial que los polímeros que portan grupos carboxilo utilizados en la reacción con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo porten un número suficiente de grupos carboxilo. Por consiguiente, la concentración de grupos terminales ácido, determinada según la norma DIN EN ISO 2114, se encuentra en particular entre 1 y 200 mg de KOH/g, sin embargo preferiblemente a de 10 a 100 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferible a de 20 a 60 mg de KOH/g. La concentración de grupos terminales hidroxilo, determinada volumétricamente

según la norma DIN 53240-2, es arbitraria y se encuentra por regla general entre 0 y 200 mg de KOH/g, preferiblemente entre 0 y 10 mg de KOH/g.

5 En la forma de realización más sencilla se hacen reaccionar los polímeros que portan grupos carboxilo con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, preferiblemente carbonato de glicerina, preferiblemente en presencia de un catalizador.

10 En una forma de realización adicional y preferida se combinan entre sí la producción de los polímeros que portan grupos carboxilo y la reacción con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, preferiblemente carbonato de glicerina, preferiblemente en presencia de un catalizador, de modo que se obtiene un procedimiento de dos etapas. Por consiguiente, en la variante preferida, en una primera etapa de reacción se producen los polímeros que portan grupos carboxilo mediante policondensación o polimerización, y los polímeros que portan grupos carboxilo obtenidos se hacen reaccionar a continuación en una segunda etapa de reacción con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, preferiblemente carbonato de glicerina, 15 preferiblemente en presencia de un catalizador.

La producción de los polímeros que portan grupos carboxilo, en particular en el caso de los poliésteres utilizados preferiblemente, tiene lugar en la primera etapa de reacción preferiblemente a través de una condensación en masa fundida. Para ello se utilizan los ácidos di- o policarboxílicos y di- o polioles mencionados anteriormente en la relación 20 molar de grupos carboxi con respecto a hidroxilo de 0,8 a 1,5 con respecto a 1, preferiblemente de 1,0 a 1,3 con respecto a 1. Se prefiere un exceso de grupos carboxilo con respecto a grupos hidroxilo, para obtener una concentración suficiente de grupos carboxilo en el poliéster.

La policondensación tiene lugar a temperaturas de entre 150 y 280°C en el plazo de desde 3 hasta 30 horas. A este 25 respecto, en primer lugar, se elimina mediante destilación un gran parte de la cantidad de agua que se libera a presión normal. En el desarrollo adicional se separan el agua de reacción restante, así como dioles fácilmente volátiles, hasta que se alcanza el peso molecular perseguido. Dado el caso, esto puede facilitarse mediante una presión reducida, un aumento de la superficie o mediante la conducción de una corriente de gas inerte a su través. La reacción puede 30 acelerarse adicionalmente mediante la adición de un agente de arrastre y/o de un catalizador antes de o durante la reacción. Agentes de arrastre adecuados son, por ejemplo, tolueno y xilenos. Catalizadores típicos son compuestos de organotitanio tal como titanato de tetrabutilo. También son concebibles catalizadores, que se basan en otros metales tales como, por ejemplo, estaño, cinc o antimonio. Además, son posibles aditivos y agentes auxiliares de flujo adicionales tales como antioxidantes o estabilizadores del color.

35 En la segunda etapa de reacción de la forma de realización preferida se hacen reaccionar los polímeros que portan grupos carboxilo obtenidos con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, preferiblemente carbonato de glicerina, preferiblemente en presencia de un catalizador.

40 Ejemplos de carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo adecuados son 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-hidroxietil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-hidroxipropil-1,3-dioxolan-2-ona o derivados de azúcar tal como metil-3,4-O-carbonil-β-D-galactopiranosido, prefiriéndose en particular 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de glicerina). El carbonato de glicerina está disponible comercialmente y se obtiene a partir de residuos de glicerina en la producción de biodiésel.

45 La reacción con carbonato de glicerina tiene lugar a temperaturas elevadas, pero por debajo de la temperatura de descomposición del carbonato de glicerina. A temperaturas por encima de 200°C se observa un aumento de la concentración de grupos hidroxilo, presumiblemente debido a la apertura de anillo parcial del carbonato de glicerina con descarboxilación posterior. Puede hacerse un seguimiento de esta reacción secundaria mediante un aumento del índice de hidroxilo, determinado volumétricamente según la norma DIN 53240-2. El aumento del índice de hidroxilo 50 debe ascender a de 0 a como máximo 100 mg de KOH/g, preferiblemente a de 0 a como máximo 50 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible a de 0 a como máximo 20 mg de KOH/g, y de manera muy especialmente preferible a de 0 a como máximo 10 mg de KOH/g. Por tanto, la reacción tiene lugar preferiblemente a 100 - 200°C, de manera especialmente preferible a de 140 a 200°C y de manera muy especialmente preferible a temperaturas alrededor de 180°C. El polímero que porta grupos carboxilo se encuentra a esta temperatura como líquido o como 55 masa fundida viscosa. La síntesis tiene lugar preferiblemente en sustancia sin adición de disolvente. Por consiguiente, todo el procedimiento según la invención tiene lugar preferiblemente sin la adición de disolvente en la fase líquida o la masa fundida.

60 El polímero que porta grupos carboxilo se coloca previamente en un recipiente de reacción adecuado, por ejemplo, una caldera con agitación, se calienta hasta la temperatura de reacción y se añaden el carbonato cíclico de cinco miembros funcionalizado con grupos hidroxilo, preferiblemente carbonato de glicerina, así como en la forma de realización preferida el catalizador. El agua que se genera durante la reacción se separa de manera continua a través de un dispositivo de destilación. Para facilitar la separación del agua y desplazar el equilibrio de la reacción de esterificación hacia el lado del producto modificado se reduce la presión interna de la caldera durante la reacción paso 65 a paso desde presión normal hasta < 100 mbar, preferiblemente < 50 mbar y de manera especialmente preferible < 20 mbar. Se hace un seguimiento del desarrollo de la reacción a través de la concentración de grupos carboxilo libres,

medida a través del índice de acidez. El tiempo de reacción asciende a de 2 a 20 horas. Por regla general no es necesaria una purificación adicional del polímero.

La cantidad de carbonato de glicerina depende de la concentración de los grupos carboxilo en el polímero. Preferiblemente se trabaja estequiométricamente o con un ligero exceso de carbonato de glicerina. Un exceso de carbonato de glicerina menor conduce a tiempos de reacción claramente prolongados en comparación con excesos mayores. Sin embargo, si el exceso de carbonato de glicerina se elige demasiado alto, queda carbonato de glicerina que no ha reaccionado en el producto que, debido al alto punto de ebullición del carbonato de glicerina, solo puede separarse con mucha dificultad de la mezcla de reacción. El exceso de carbonato de glicerina se encuentra al 0 - 50% en moles, preferiblemente al 0 - 10% en moles y de manera muy especialmente preferible al 10% en moles con respecto a la cantidad molar de grupos carboxilo libres del polímero que porta grupos carboxilo.

En las condiciones de reacción descritas se prefiere la adición de un catalizador, para conseguir una velocidad de reacción suficiente. En ausencia de un catalizador no se observa por regla general una reducción significativa de la concentración de grupos carboxilo y solo se observa una reacción química lenta. Como catalizador son adecuadas en principio sustancias que actúan como ácidos de Lewis. Las bases de Lewis, tales como, por ejemplo, aminas terciarias, no muestra ninguna reactividad catalítica. Sin embargo, los ácidos de Lewis que contienen titanio, que con frecuencia también se utilizan en condensaciones en masa fundida a altas temperaturas, tienden a reacciones secundarias inesperadas. Se encontró que la adición de sales de titanio y organilos de titanio como catalizadores conduce a un claro cambio de color naranja parduzco. La actividad catalítica es además comparativamente reducida. Por el contrario, los ácidos de Lewis libres de titanio muestran una clara aceleración de la reacción y tienden al mismo tiempo a cambios de coloración solo muy reducidos. Se obtienen masas fundidas de transparentes a amarillentas. A los ácidos de Lewis libres de titanio utilizados preferiblemente pertenecen tanto ácidos de Lewis no metálicos, tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico o ácido metilsulfónico, como ácidos de Lewis metálicos libres de titanio, tales como, por ejemplo, sales de cinc. De manera especialmente preferible se utilizan como catalizador ácidos de Lewis que contienen estaño. Compuestos de estaño adecuados son, por ejemplo, octoato de estaño(II) o, de manera especialmente preferible, ácido monobutilestánnico. La cantidad de catalizador asciende preferiblemente a 1 - 10 000 ppm, de manera especialmente preferible a 100 - 1000 ppm, con respecto a la mezcla de reacción total. También pueden utilizarse mezclas de diferentes catalizadores. Además, es posible añadir la cantidad de catalizador en varias porciones individuales.

Durante la realización de la segunda etapa de reacción pueden añadirse aditivos y agentes auxiliares de flujo adicionales tales como antioxidantes o estabilizadores del color. El experto en la técnica conoce componentes correspondientes.

Como resultado del procedimiento descrito anteriormente se obtiene polímeros, que contienen grupos carbonato cíclicos de cinco miembros y que pueden utilizarse bien en el marco de la presente invención. De manera particularmente preferible, en el caso de los polímeros se trata de poliésteres que contienen grupos carbonato cíclicos.

Los polímeros funcionalizados con carbonato utilizados presentan un índice de acidez, determinado según la norma DIN EN ISO 2114, de ≤ 10 mg de KOH/g, preferiblemente ≤ 5 mg de KOH/g y de manera especialmente preferible ≤ 2 mg de KOH/g. La concentración de grupos terminales hidroxilo, determinada volumétricamente según la norma DIN 53240-2, se encuentra entre 0 y 100 mg de KOH/g, preferiblemente entre 0 y 20 mg de KOH/g. La funcionalidad de grupos carbonato de cinco miembros cíclicos asciende a al menos uno. La concentración de grupos carbonato cíclicos unidos a polímero, por ejemplo, determinada a través de espectroscopía de RMN, asciende a de 0,1 mmoles/g a 5 mmoles/g, preferiblemente a de 0,3 mmoles/g a 1 mmol/g.

Los aglutinantes poliméricos que portan grupos carbonato pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. El punto de reblandecimiento del polímero se encuentra a de -100°C a $+200^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -80°C y $+150^{\circ}\text{C}$. En el caso del punto de reblandecimiento puede tratarse tanto de una temperatura de transición vítrea como de un punto de fusión. La determinación de las propiedades térmicas tiene lugar según el método DSC según la norma DIN 53765.

Igualmente forman parte de las composiciones de poliuretano según la invención los endurecedores (B) con al menos un grupo amino y al menos un grupo funcional adicional, con la condición de que el grupo funcional adicional no sea un grupo isocianato. En el caso del endurecedor se trata de sustancias de bajo peso molecular o poliméricas, que portan al menos un grupo amino, preferiblemente un grupo amino primario. Además de la funcionalidad amino, el endurecedor (B) presenta al menos un grupo funcional adicional, con la condición de que el grupo funcional adicional no sea un grupo isocianato. El grupo funcional sirve en particular para la reticulación en el adhesivo, sellante o agente de recubrimiento reactivo. Sin embargo, a este respecto no puede tratarse de un grupo isocianato. En el marco de la presente invención son concebibles grupos funcionales diversos y diferentes en el compuesto (B). Preferiblemente, en el caso del grupo funcional adicional se trata de grupos amino, sililo, vinilo o tiol.

En una primera forma de realización de la presente invención, el grupo funcional del endurecedor (B) es un grupo sililo, preferiblemente un grupo alcóxilisilo. De esta manera se obtienen aglutinantes, que pueden utilizarse en particular como adhesivos termofusibles que se endurecen por humedad de un componente, dado que los grupos sililo

pueden configurar durante el endurecimiento una red de silano. En el caso de esta forma de realización, como compuesto (B) se utilizan preferiblemente aminoalquilsilanos. A estos pertenecen, por ejemplo, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano (AMEO), 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO) y propiltrimetoxisilanos triaminofuncionales (por ejemplo, Dynasilan® TRIAMO de Evonik Industries AG). La reacción de grupos carbonato de cinco miembros cíclicos con aminosilanos se describe en el documento WO 2012/095293.

En una forma de realización adicional de la presente invención, en el caso del grupo funcional del endurecedor (B) se trata de grupos amino bloqueados. La reacción del grupo amino libre con el grupo carbonato cíclico en el polímero que porta grupos carbonato tiene lugar en este caso no cuantitativamente sino de manera subestequiométrica. La conversión con respecto a los grupos carbonato cíclicos en el polímero asciende en esta forma de realización en particular al 10 - 90, preferiblemente al 20 - 80 y de manera especialmente preferible al 40 - 60%. De esta manera se garantiza que todavía estén disponibles de manera suficiente grupos carbonato cíclicos libres para la reticulación del aglutinante. A diferencia de la amina libre, el grupo amino bloqueado no reacciona con el anillo de carbonato cíclico, sino que está disponible para la reticulación tras la aplicación del adhesivo. Para ello tiene que desprotegerse el grupo amino bloqueado. Esto puede desencadenarse mediante un aumento de temperatura, una fuente de radiación externa o mediante humedad. Ejemplos de ello son aminoaldivinas o aminocetiminas. Los grupos aldivina o cetimina forman durante la reacción con agua un aldehído o cetona y un grupo amino, que puede reticularse con los grupos carbonato cíclicos que no han reaccionado. Por consiguiente, se trata de endurecedores de amina latentes, que solo reaccionan con el polímero que porta grupos carbonato (A) en presencia de humedad.

En una forma de realización especialmente preferida, el grupo funcional adicional es un grupo amino, es decir se utilizan en particular compuestos con dos grupos amino como endurecedores (B).

En el caso del endurecedor (B) se trata en particular de aminas alifáticas o cicloalifáticas, se prefieren aminas alifáticas, prefiriéndose en particular las diaminas correspondientes. Las aminas aromáticas son menos deseadas debido a sus propiedades toxicológicas y su reactividad reducida. Con respecto a la estructura de las aminas no hay por lo demás limitaciones adicionales. Puede tratarse de estructuras tanto lineales como ramificadas. Con respecto al peso molecular tampoco hay limitaciones. Por tanto, el endurecedor (B) se selecciona preferiblemente del grupo de las alquilendiaminas o cicloalquilendiaminas.

Por alquilendiaminas deben entenderse compuestos de fórmula general $R^1R^2N-Z-NR^3R^4$, en los que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 pueden ser independientemente entre sí H, restos alquilo o cicloalquilo. Z significa una cadena de alquilo lineal o ramificada saturado o insaturado, con al menos 2 átomos de C. Ejemplos preferidos son diaminoetano, diaminopropano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, diaminobutano, diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, neopentildiamina, diaminohexano, 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano, diaminoheptano, diaminooctano, diaminononano, diaminododecano, diaminoundecano, diaminododecano, amina dimérica (que puede obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Versamin 551 de la empresa Cognis), triacetonadiamina, dioxadecanodiamina, N,N-bis(3-aminopropil)-dodecilamina (que puede obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Lonza 12.30 de la empresa Lonza) o mezclas de los mismos.

Por cicloalquilendiaminas deben entenderse compuestos de fórmula general $R^5R^6N-Y-NR^7R^8$, en los que R^5 , R^6 , R^7 , R^8 pueden ser independientemente entre sí H, restos alquilo o cicloalquilo. Y significa un resto cicloalquilo saturado o insaturado con al menos 3 átomos de C, preferiblemente al menos 4 átomos de C. Se prefieren diaminociclopentanos, diaminociclohexanos, diaminocicloheptanos, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodiamina, 4,4'-metilenbisciclohexilamina, 4,4'-isopropilen-bisciclohexilamina, isoforondiamina, m-xililendiamina, N-aminoetilpiperazina o mezclas de los mismos.

Las diaminas también pueden contener conjuntamente restos tanto alquilo como cicloalquilo. Ejemplos preferidos son aminoetilpiperazina, 1,8-diamino-p-mentano, isoforondiamina, 1,2-(bisaminometil)-ciclohexano, 1,3-(bisaminometil)-ciclohexano, 1,4-(bisaminometil)-ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano.

Ejemplos adicionales de diaminas que pueden utilizarse según la invención como endurecedor (B) son bis-(6-aminohexil)-amina, α,α -diaminoxilenos, etc.

De manera especialmente preferible se utilizan polieteraminas o aminas alifáticas y cicloalifáticas bifuncionales, en particular diaminoetano, diaminobutano, diaminohexano, neopentildiamina, 1,4-ciclohexanodiamina o isoforondiamina. Sin embargo, también son posibles aminas con más de dos funcionalidades. A estas pertenecen, por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc. También pueden utilizarse estructuras altamente ramificadas, tales como, por ejemplo, dendrímeros. Se prefieren igualmente polímeros funcionalizados con amina, tales como, por ejemplo, polietileniminas o polialquilenglicoles funcionalizados con amina. También pueden utilizarse mezclas de diferentes aminas alifáticas o cicloalifáticas.

También son posibles mezclas de varias aminas diferentes en cualquier relación de mezclado. De manera muy especialmente preferible se utilizan diaminoetano, diaminobutano, diaminohexano, isoforondiamina y polieteraminas como endurecedor (B).

La relación de los grupos funcionales de los polímeros que portan grupos carbonato cíclicos (A) y de los endurecedores (B) se selecciona de tal manera que se obtenga como resultado una relación estequiométrica de grupos carbonato cíclicos con respecto a aminas. El porcentaje en peso del polímero que porta grupos carbonato cíclicos (A) en el adhesivo de poliuretano libre de isocianato asciende al 1 - 99%, preferiblemente al 20 - 95% y de manera especialmente preferible al 50 - 90%.

Opcionalmente, a los adhesivos de poliuretano según la invención se les puede añadir un catalizador. A este respecto se trata preferiblemente de sales de metal, que actúa como ácido de Lewis o base de Lewis. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, sales de calcio o de magnesio. Compuestos de nitrógeno, por ejemplo, aminas terciarias tales como triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno, también muestran una actividad catalítica. También pueden utilizarse mezclas. Los catalizadores pueden encontrarse en la mezcla de manera homogénea o encapsulada. Preferiblemente se utilizan halogenuros, triflatos, acetatos, acetilacetatos, citratos y lactatos de metales de grupos principales. Se prefiere especialmente bromuro de calcio, triflato de calcio y cloruro de cinc.

Adicionalmente, los adhesivos de poliuretano libres de isocianato según la invención pueden contener los aditivos, habituales en el campo técnico, que conoce suficientemente el experto en la técnica. En el caso de los aditivos puede tratarse, por ejemplo, de modificadores de la reología, tal como Aerosil®, polímeros no funcionalizados, por ejemplo, poliuretanos termoplásticos (TPU) y/o poliácridatos y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA); pigmentos o cargas, por ejemplo, talco, dióxido de silicio, dióxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, negro de carbón o pigmentos de color, retardadores de la llama externos; agentes de pegajosidad, tales como, por ejemplo, resinas de colofonia, resinas hidrocarbonadas, resinas fenólicas, estabilizadores de la hidrólisis así como agentes protectores contra el envejecimiento y auxiliares.

Igualmente es un objeto de la presente invención el uso de los adhesivos de poliuretano libres de isocianato según la invención como adhesivos, sellantes o sustancias de recubrimiento de un componente o de dos componentes.

En el caso del uso según la invención del adhesivo de poliuretano según la invención como adhesivo termofusible de un componente, esto significa que el aglutinante polimérico (A) y el endurecedor (B) así como los componentes opcionales adicionales se juntan previamente y puede almacenarse antes de la aplicación del adhesivo durante un determinado tiempo conjuntamente a temperatura ambiente, sin que se produzca una reticulación del adhesivo.

La producción de los adhesivos de poliuretano libres de isocianato según la invención tiene lugar en el caso más sencillo mediante el mezclado de los componentes individuales en estado fundido. El mezclado puede tener lugar, por ejemplo, en un recipiente con agitación, una amasadora o una extrusora. Tiene que garantizarse que todos los componentes individuales a la temperatura de mezclado o bien se encuentran en fase líquida o bien puedan dispersarse en la masa fundida. La temperatura de fundido depende además de la viscosidad de los componentes. Debería encontrarse por debajo de la temperatura de curado, habitualmente en un intervalo de desde 50 hasta 200°C, preferiblemente a 50 - 150°C. Se selecciona de tal manera que no se produzca una reticulación.

Los adhesivos de poliuretano libres de isocianato según la invención son por regla general estables en almacenamiento a temperatura ambiente. Es decir, que no se produce ninguna reacción de reticulación significativa. Puede hacerse un seguimiento del grado de reticulación, por ejemplo, a través de la viscosidad de la masa fundida. La viscosidad tras el almacenamiento tiene que ser tan reducida que sea posible una humectación del sustrato a la temperatura de aplicación ajustada. Además, tienen que estar presentes todavía de manera suficiente grupos funcionales, para garantizar un curado en la junta de pegado.

Los adhesivos de poliuretano libres de isocianato según la invención se aplican a una temperatura por encima del punto de reblandecimientos de todos los componentes individuales como masa fundida, preferiblemente a de 50 a 200°C. El curado tiene lugar mediante la apertura de anillo de los grupos carbonato cíclicos con los grupos amino del endurecedor (B), preferiblemente los grupos amino primarios. Dado el caso, la reacción se acelera en función de la temperatura de aplicación y de la estructura de la amina con ayuda del catalizador. Opcionalmente, el sustrato puede calentarse previamente o la pieza constructiva unida puede mantenerse con fijación a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, para garantizar una duración de reacción suficiente. También es posible un endurecimiento inductivo. Tras el enfriamiento se obtiene una unión por pegado estable. Se caracteriza por una buena adhesión, una buena resistencia final y una alta dilatación típicas para adhesivos de poliuretano.

La adhesión puede ajustarse a través de los polímeros que portan grupos carbonato cíclicos usados para un amplio espectro de sustratos. Posibles sustratos, mencionados a modo de ejemplo, son metales, tales como, por ejemplo, acero o aluminio, plásticos, tales como, por ejemplo, poliamida, policarbonato, poli(tereftalato de etileno) o ABS, en particular plásticos reforzados con fibras (FRP) tales como epóxidos o poliésteres reforzados con fibra de carbono o con fibra de vidrio (CFK y GFK) y compuestos de moldeo de láminas (SMC, *Sheet Moulding Compounds*) así como madera, vidrio, vitrocerámica, hormigón, mortero, ladrillos, piedras, papel, materiales textiles, plásticos celulares. En relación con el uso del adhesivo termofusible según la invención básicamente no hay ninguna limitación. En particular, en el caso de los pegados se trata de pegados en el sector del automóvil y el transporte, en la industria de la construcción, en la industria del procesamiento de la madera, la industria gráfica y en la industria textil.

Se prefiere especialmente un recubrimiento previo del adhesivo termofusible sobre uno de los sustratos. Para ello se funde brevemente la formulación y se aplica al sustrato. Esto tiene que tener lugar tan rápido que la carga térmica sea reducida y no se produzca ninguna reacción de reticulación significativa y estén disponibles todavía de manera suficiente grupos funcionales para el curado posterior. El sustrato recubierto previamente se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente y puede ser estable en almacenamiento a estas temperaturas. Para el verdadero pegado, el adhesivo recubierto previamente se reactiva mediante un aporte de calor y se pega con el segundo sustrato. La ventaja de este procedimiento es una separación espacial y temporal de la aplicación del adhesivo y el pegado. Esto conduce a una clara simplificación del proceso de unión. Preferiblemente, en el caso del sustrato recubierto previamente se trata de una lámina de papel o de plástico, que se utiliza para tapar piezas constructivas de gran superficie, por ejemplo, en la producción de muebles o en el habitáculo de vehículos, el revestimiento de perfiles y el encolado de cantos.

En una forma de realización especial, el adhesivo de poliuretano libre de isocianato según la invención se descarga como lámina de adhesivo o se aplica a una lámina portadora, que se retira antes de la producción del pegado.

En una forma de realización adicional, el adhesivo de poliuretano libre de isocianato según la invención se muele y se aplica en forma de polvo para la producción del pegado.

En una forma de realización preferida adicional se utilizan los adhesivos de poliuretano libres de isocianato según la invención en forma de adhesivos de poliuretano de dos componentes. Esto significa que el aglutinante polimérico que porta grupos carbonato (A) y el endurecedor (B) se almacenan y se funden por separado uno del otro. Solo directamente antes de la aplicación del adhesivo se mezclan entre sí ambos componentes como masa fundida. La formulación de adhesivo resultante se aplica sin almacenamiento adicional directamente a uno de los sustratos que deben pegarse y se pega dentro del tiempo abierto con un segundo sustrato mediante una corta presión. La relación de mezclado se selecciona de tal manera que se obtenga como resultado una relación estequiométrica entre grupos carbonato cíclicos y grupos amino. La relación de mezclado y con ello la relación de carbonato/amina se encuentra preferiblemente entre 1,0:0,8 y 1,0:3,0, de manera especialmente preferible entre 1,0:1,0 y 1,0:1,5 y de manera muy especialmente preferible a 1:1.

El mezclado puede tener lugar de manera dinámica o estática. Preferiblemente se procesan los dos componentes desde cartuchos calefactables con ayuda de una pistola manual o neumática y un mezclador estático. Los dos componentes pueden trasvasarse también a envases más grandes tales como barriles o cubos y fundirse antes del procesamiento en instalaciones de fundido adecuadas, por ejemplo, con instalaciones de fundido en barril calefactables, y dosificarse con instalaciones de bombeo y mezclarse.

También sin realizaciones adicionales puede partirse de la base de que un experto en la técnica puede aprovechar la descripción anterior en el alcance más amplio. Por eso, las formas de realización preferidas y los ejemplos deben interpretarse únicamente como una divulgación descriptiva, de ningún modo limitativa de alguna manera.

A continuación, se explica más detalladamente la presente invención mediante ejemplos. Formas de realización alternativas de la presente invención pueden obtenerse de manera análoga.

Ejemplos:

Ejemplo de poliéster P1:

La producción del poliéster que porta grupos carbonato libre de isocianato según la invención P1 tiene lugar según el documento EP 15153944.2-1301. En la primera etapa se produce un poliéster terminado con carboxilo a partir de 648 g de ácido adípico y 515 g de 1,6-hexanodiol en presencia de 0,5 g de ácido monobutilestánnico. El índice de acidez (IA) asciende a 11 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 0,9 mg de KOH/g. En la segunda etapa tiene lugar la reacción con 27,8 g de carbonato de glicerina.

El poliéster bifuncional P1 presenta un peso molar de 10460 g/mol, un peso equivalente de 5230 g/mol, un índice de acidez de 0,8 mg de KOH/g, medido según la norma DIN EN ISO 22154, y un índice de hidroxilo de 6,2 mg de KOH/g, medido según la norma DIN 53240-2. El punto de reblandecimiento, medido como punto de fusión DSC según la norma DIN 53765, se encuentra a 55°C. La viscosidad, medida según la norma DIN EN ISO 3219, asciende a 80°C a 27,8 Pas y a 130°C a 5,8 Pas.

El peso molar se calcula según la siguiente ecuación.

$$\text{Peso molar } P \text{ en } \frac{g}{mol} = \frac{56106 \frac{mg \text{ KOH}}{g}}{IA \text{ de la 1ª etapa}} + 128 \frac{g}{mol} * \text{Funcionalidad}$$

Ejemplo de poliéster P2

En la primera etapa se produce de manera análoga al ejemplo 1 un poliéster terminado con carboxilo a partir de 664 g de ácido adípico y 508 g de 1,6-hexanodiol. El índice de acidez asciende a 29 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 0,9 mg de KOH/g. En la segunda etapa tiene lugar la reacción con 66,5 g de carbonato de glicerina en presencia de 0,5 g de ácido monobutilestánnico.

El poliéster bifuncional P2 presenta un peso molar de 4120 g/mol, un peso equivalente de carbonato de 2060 g/mol, un índice de acidez de 1,6 mg de KOH/g, medido según la norma DIN EN ISO 22154, y un índice de hidroxilo de 5,9 mg de KOH/g, medido según la norma DIN 53240-2. El punto de reblandecimiento, medido como punto de fusión DSC según la norma DIN 53765, se encuentra a 52°C. La viscosidad, medida según la norma DIN EN ISO 3219, asciende a 80°C a 4 Pas.

Ejemplo de poliéster P3

En la primera etapa se produce de manera análoga al ejemplo 1 un poliéster terminado con carboxilo a partir de 678 g de ácido adípico, 467 g de 1,6-hexanodiol y 31,6 g de trimetilolpropano. El índice de acidez asciende a 44 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 2,0 mg de KOH/g. En la segunda etapa tiene lugar la reacción con 111 g de carbonato de glicerina en presencia de 0,6 g de ácido monobutilestánnico.

El poliéster P3 presenta un peso molar de 4070 g/mol, un peso equivalente de carbonato de 1400 g/mol, un índice de acidez de 0,4 mg de KOH/g, medido según la norma DIN EN ISO 22154, y un índice de hidroxilo de 16 mg de KOH/g, medido según la norma DIN 53240-2. La funcionalidad es 2,9. La viscosidad, medida según la norma DIN EN ISO 3219, asciende a 80°C a 12 Pas.

Ejemplo de adhesivo K1:

Producción de un adhesivo K1

En un matraz esmerilado plano de 500 ml se funden 200 g del poliéster P1. A una temperatura de 80°C se añaden 2,2 g del endurecedor diaminohexano, esto corresponde a una relación de carbonato/amina de 1:1, y se homogeneiza rápidamente. Para la reacción completa de los reactantes se continúa agitando a 80°C. Se hace un seguimiento de la conversión de la reacción mediante la evolución del índice de amina, medido según la norma DIN 53176. Tras 4 horas, el índice de amina ha caído hasta 1,4 mg de KOH/g y la reacción ha finalizado. El adhesivo se trasvasa.

El adhesivo K1 presenta una viscosidad, medida según la norma DIN EN ISO 3219, a 80°C de 193 Pas y a 130°C de 22 Pas. La fuerza adhesiva sobre madera, medida como resistencia a la cizalladura por tracción según la norma DIN EN 1465, asciende a 2 N/mm².

Ejemplo de adhesivo K2

Producción de un adhesivo K2

En un matraz esmerilado plano de 500 ml se funden 200 g del poliéster P2. A una temperatura de 130°C se añaden 5,8 g del endurecedor diaminohexano, esto corresponde a una relación de carbonato/amina de 1:1, y se homogeneiza rápidamente. Para la reacción completa de los reactantes se continúa agitando a 130°C. Se hace un seguimiento de la conversión de la reacción mediante la evolución del índice de amina, medido según la norma DIN 53176. Tras 2 horas, el índice de amina ha caído hasta 0,3 mg de KOH/g y la reacción ha finalizado. El adhesivo se trasvasa.

El adhesivo K2 presenta una viscosidad, medida según la norma DIN EN ISO 3219, a 130°C de 10,9 Pas.

Ejemplo de adhesivo K3

En un matraz esmerilado plano de 500 ml se funden 120 g del poliéster P2 y 30 g del poliéster P3. A una temperatura de 80°C se añaden 4,7 g del endurecedor diaminohexano, esto corresponde a una relación de carbonato/amina de 1:1. La mezcla se homogeneiza a 80°C durante diez minutos y a continuación se trasvasa.

La fuerza adhesiva sobre madera, medida según la norma DIN EN 1465, asciende a 0,4 N/mm². Tras 1 h de endurecimiento a 140°C, la fuerza adhesiva aumenta hasta 4,2 N/mm².

Ejemplo de adhesivo K4

En un frasco de vidrio de 250 ml se funden 140 g del poliéster P3. A una temperatura de 85°C se añaden 3 g del endurecedor diaminoetano, esto corresponde a una relación de carbonato/amina de 1:1. La mezcla se homogeneiza durante un minuto con un disolvedor a 2000 revoluciones por minuto y a continuación se caracteriza. Para la determinación del punto de reblandecimiento (anillo y bola) según la norma DIN ISO 4624 se vierte la masa fundida

- de adhesivo en dos anillos y se enfría. Tras un almacenamiento de 10 minutos a temperatura ambiente se determina un punto de reblandecimiento de 59°C. Tras un almacenamiento de una hora, el adhesivo está reticulado y ya no se funde completamente. Directamente después de la producción del adhesivo se extiende por medio de una rasqueta de caja una película de 0,5 mm de grosor sobre papel siliconado. Tras el enfriamiento de la masa fundida se troquelan probetas y se almacenan a 20°C. Tras una hora, la resistencia a la tracción según la norma DIN 53504 asciende a 3,6 MPa. Tras 24 horas, la resistencia a la tracción ha aumentado hasta 5,5 MPa.

Ejemplo de adhesivo K5:

- 10 Una mezcla compuesta por 5 g del poliéster P1 y 0,3 g de diaminohexano (HMDA) se funde con agitación y se agita a 120°C. A este respecto se genera una masa fundida clara espesa. Ya tras 15 minutos de tiempo de conversión se establece un claro aumento en la viscosidad, que apunta al inicio de la reacción entre el poliéster terminado con carbonato y la diamina. Tras una hora y dos horas tiempo de reacción a 120°C se extraen muestras de aproximadamente 1 g y se disuelven en cloroformo. Para eliminar el HMDA eventualmente no convertido se mezcló
- 15 la muestra con aproximadamente 1 g de hidrogenosulfato de potasio molturado finamente y se agita como suspensión durante 15 minutos. Tras la filtración se eliminó el cloroformo en el evaporador rotatorio y se estudió el producto sólido por medio de análisis de RMN (CDCl_3 y DMSO-d_6).
- 20 El espectro de ^1H -RMN mostró la conversión completa de los grupos terminales carbonato. No era visible una modificación adicional del espectro de ^1H -RMN tras dos horas tiempo de reacción. Para la caracterización completa de la reacción, o para comprobar la formación del hidroxietano se realizaron estudios adicionales por medio de espectroscopía ^{13}C -RMN, espectroscopía IR, así como un análisis elemental. Todos los métodos confirman la formación del poliuretano correspondiente. Además, se muestra la composición de peso molecular por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). No pudo establecerse un aumento adicional del peso molecular de las
- 25 muestras tras una hora y dos horas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato que comprenden polímeros que portan grupos carbonato cíclicos (A), que no contienen isocianatos ni se basan en los mismos, obtenidas mediante la reacción de polímeros que portan grupos carboxilo seleccionados del grupo que comprende poliésteres a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados o poli(met)acrilatos, con carbonatos cíclicos de cinco miembros funcionalizados con grupos hidroxilo, y un endurecedor (B) con al menos un grupo amino y al menos un grupo funcional adicional, con la condición de que el grupo funcional adicional no sea un grupo isocianato.
- 2.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** en el caso de los polímeros que portan grupos carboxilo se trata de poliésteres a base de di- o polioles y ácidos di- o policarboxílicos o sus derivados.
- 3.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** en el caso de los grupos amino del endurecedor (B) se trata de grupos amino primarios.
- 4.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** en el caso del grupo funcional adicional se trata de grupos amino, sililo, vinilo o tiol.
- 5.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** en el caso del endurecedor (B) se trata de aminas alifáticas o cicloalifáticas.
- 6.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** el porcentaje en peso del polímero que porta grupos carbonato cíclicos (A) en la composición de poliuretano libre de isocianato asciende al 1 - 99%.
- 7.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** a las composiciones de poliuretano se les añade un catalizador.
- 8.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** contienen adicionalmente aditivos.
- 9.- Composiciones de poliuretano libres de isocianato según la reivindicación 8, **caracterizadas porque** en el caso de los aditivos se trata de modificadores de la reología, polímeros no funcionalizados, pigmentos o cargas, retardadores de la llama externos; agentes de pegajosidad, así como agentes protectores contra el envejecimiento y auxiliares.
- 10.- Uso de las composiciones de poliuretano libres de isocianato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 como adhesivos, sellantes o sustancias de recubrimiento de un componente o de dos componentes.