

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 455**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C07D 327/04 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2019 PCT/EP2019/066687**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2020 WO20007634**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2019 E 19732043 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3818097**

54 Título: **Procedimiento de unión adhesiva mediante el uso de adhesivos de dos componentes a base de compuestos con unidades de tiocarbonato cíclico**

30 Prioridad:

04.07.2018 EP 18181676

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

07.11.2022

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LICHT, ULRIKE;
RUDOLF, PETER;
JEGELKA, MARKUS;
THIEL, INDRE y
SCHUMACHER, KARL-HEINZ**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 927 455 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

Procedimiento de unión adhesiva mediante el uso de adhesivos de dos componentes a base de compuestos con unidades de tiocarbonato cíclico

5 Se describe un procedimiento de unión mediante el uso de un adhesivo de dos componentes a base de un compuesto A con una unidad de tiocarbonato cíclico y un compuesto de curado B con grupos amina primaria o secundaria.

10 Los sistemas de dos componentes de poliuretanos a base de poliisocianatos, en los cuales los componentes de isocianato reaccionan con los componentes de polioliol para formar un polímero de poliuretano de alto peso molecular, se usan frecuentemente como adhesivos. Estos sistemas se aplican como sistemas reactivos al cien por cien sin disolventes ni agua o como adhesivo disuelto en un disolvente orgánico. Los materiales de revestimiento se aplican a un primer sustrato mediante un sistema de aplicación adecuado y luego, si es necesario, se curan tras la evaporación del disolvente. La alta fuerza de adhesión resultante en combinaciones de diferentes materiales de película es ventajosa.

15 Los compuestos de (poli)isocianatos reactivos, monoméricos y de bajo peso molecular contenidos en los adhesivos convencionales de dos componentes suponen un riesgo toxicológico, especialmente si son muy volátiles o pueden migrar. Por un lado, se trata del procesamiento de estos adhesivos durante su aplicación, ya que los isocianatos suelen tener una alta toxicidad y potencial alergénico. Por otro lado, existe el peligro de que, en el caso de los sustratos flexibles, el isocianato aromático que no ha reaccionado completamente migre a través del sustrato y sea hidrolizado allí por los componentes del agua para formar aminas aromáticas cancerígenas. Por lo tanto, se desean sistemas de dos componentes sin isocianatos para composiciones adhesivas curables con los mejores valores de adhesión posibles y con buenas propiedades de curado, si ser posible incluso a temperatura ambiente y sin calentamiento, es decir, curado en frío.

20 Se conocen alternativas a los sistemas de isocianato/alcohol formadores de poliuretano. Así, los carbonatos cíclicos reaccionan con las aminas para formar uretanos y también se denominan "NISO" o "NIPU" en la literatura. Los sistemas 2C de aminas y carbonatos cíclicos no sustituidos no se curan a temperatura ambiente, sino que requieren un calentamiento de hasta 80°C para su curado. Por lo tanto, ya se han tomado otras vías para lograr una conversión más rápida de los carbonatos cíclicos con las aminas. El documento WO 2018/054713 y el documento WO 2016/202652 describen el uso de los ciclocarbonatos de exovinileno en los adhesivos. El documento WO 2017/207461 describe el uso de amidas de ciclocarbonato en los adhesivos.

30 Se sabe que los ciclocarbonatos con átomos de azufre en el anillo se curan más rápido, pero la síntesis requiere materias primas altamente tóxicas y caras como el CS₂. El documento WO 2006/005386 describe composiciones curables basadas, entre otros, en tiocarbonatos cíclicos y aminas, en las que el azufre del tiocarbonato cíclico está unido como un grupo C=S. El documento WO 2016/185106 describe polímeros de hidrocarburos con dos grupos finales de ditiocarbonato cíclico, en los que los ditiocarbonatos cíclicos contienen el grupo S-C(=S)-O-. El documento 35 WO 2012/085120 describe el uso de tiocarbonatos en formulaciones de resinas epoxi curables.

La preparación de monotiocarbonatos cíclicos se describe en el documento EP17186542.1 y en el documento EP17186545.4. Los poliuretanos curados formados por monotiocarbonatos cíclicos y diaminas se describen en el documento EP17186543.9 y en el documento EP17186544.7.

40 El objeto de la presente invención era proporcionar una alternativa para los adhesivos de dos componentes formadores de poliuretano y que se basan en la reacción con isocianatos. Los materiales de partida deben ser lo más inofensivos posible, fácilmente accesibles y altamente reactivos con las aminas y, si es posible, ya deben curarse a temperatura ambiente sin necesidad de calentamiento y dar los mejores valores de adhesión posibles, por ejemplo, en aplicaciones como adhesivo de laminación o como adhesivo estructural.

45 Se descubrió que tanto los monotiocarbonatos cíclicos monofuncionales descritos con más detalle a continuación como los monotiocarbonatos cíclicos multifuncionales (es decir, compuestos con más de un grupo monotiocarbonato cíclico) reaccionan con aminas a temperatura ambiente en 24 h o menos para formar uretanos, que pueden curarse aún más en una reacción posterior, por ejemplo, con enlaces dobles o con epóxidos para formar polioéteres o por formación de disulfuro. De este modo, se pueden formular adhesivos de dos componentes que, por un lado, tienen un tiempo abierto favorable de minutos a horas, pero que, por otro lado, ya dan lugar a uniones elásticas dentro de 50 las 12 h a temperatura ambiente.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de unión en el que dos sustratos se unen aplicando a la superficie de al menos uno de los sustratos un adhesivo preferentemente fluido o líquido de dos componentes, curable, aún no curado, a temperatura ambiente, el cual

55 (a) en un primer componente contiene al menos un compuesto A que tiene al menos una unidad de tiocarbonato cíclico con una estructura de anillo de cinco miembros, tres de los cuales tienen la estructura -O-C(=O)-S-, en el que los dos miembros restantes del anillo de cinco miembros son átomos de carbono; y

(b) en un segundo componente, contiene al menos un compuesto de curado B seleccionado de entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos amina primaria y los grupos amina secundaria, en los que el al menos un grupo funcional también puede estar presente en forma reactiva latente y enmascarada.

5 En una etapa posterior, el sustrato revestido con el adhesivo se pone en contacto con un segundo sustrato y el adhesivo se cura.

Opcionalmente, en el primer componente, en el segundo componente y/o en otro componente del adhesivo puede estar presente al menos un compuesto C que tenga al menos un grupo funcional reactivo con grupos SH. Preferentemente, el grupo funcional reactivo con los grupos SH se selecciona entre grupos que tienen al menos un enlace etilénicamente insaturado y grupos epoxi, en los que, en el caso de los compuestos que tienen grupos epoxi, éstos están presentes en el primer y/o en el otro (tercer) componente del adhesivo. El compuesto A contiene uno o más grupos monotiocarbonato cíclico, en adelante también abreviado como monotiocarbonato.

15 Preferentemente, al menos dos de los compuestos A, B y C son multifuncionales. Un compuesto multifuncional A tiene dos o más de los grupos monotiocarbonato cíclicos. Un compuesto multifuncional B tiene dos o más grupos funcionales seleccionados entre grupos amina primaria y grupos amina secundaria o el compuesto B tiene al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos amina primaria y grupos amina secundaria y al menos un grupo reactivo con grupos SH. Un compuesto multifuncional C tiene dos o más de los grupos reactivos con grupos SH.

20 El término "curable, aún no curado" significa que están presentes tanto los grupos tiocarbonato cíclico del compuesto A como los grupos funcionales reactivos con el mismo del compuesto B, que aún no han reaccionado entre sí. El curado se manifiesta, por ejemplo, por un aumento de la viscosidad cero. La viscosidad cero de los componentes mezclados a 23°C antes del revestimiento de los sustratos es preferentemente inferior a 3000 Pa s, o inferior a 1500 Pa s, particularmente preferentemente inferior a 300 Pa s. Preferentemente, la viscosidad cero de los componentes mezclados a 70°C antes del revestimiento de los sustratos es inferior a 300 Pa s.

25 Los pesos moleculares de los polímeros aquí presentes se refieren al peso molecular medio medido por cromatografía de permeación en gel en THF con estándar de poliestireno, a menos que se indique lo contrario.

Es preferente un procedimiento de pegado por el que

(a) El compuesto A tiene un número n_A de unidades de tiocarbonato cíclico, en el que n_A es un número entero mayor o igual a 1, preferentemente de 2 a 1000;

30 (b) el compuesto B tiene un número n_B de grupos funcionales y un número n_{C2} de enlaces dobles etilénicamente insaturados reactivos con grupos SH, en el que n_B es un número entero mayor o igual a 1, preferentemente de 2 a 1000, y n_{C2} es un número entero mayor o igual a 0; y

(c) opcionalmente, en el primer componente, en el segundo componente y/o en otro componente está presente al menos un compuesto C que contiene un número n_{C3} de grupos funcionales reactivos con grupos SH y n_{C3} es un número entero mayor o igual a 1, preferentemente de 2 a 1000;

35 con la condición de que al menos uno de los números n_A y la suma de $n_B + n_{C2}$ sea mayor o igual a 2;

40 y que si n_{C2} es cero, entonces o bien n_{C3} es mayor o igual que 2 o bien tanto n_A como n_B son mayores o iguales que 2 o bien tanto n_A como n_B y n_{C3} son mayores o iguales que 2.

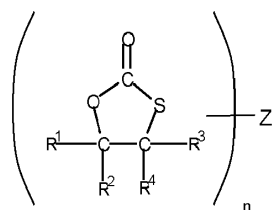
El monotiocarbonato puede contener otros heteroátomos, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, cloro o silicio, por ejemplo en forma de grupos funcionales seleccionados entre grupos epoxi, grupos éter, grupos hidroxilo, grupos ceto, grupos aldehído, grupos éster, grupos carboxi, grupos tioéter, grupos tiol, grupos amina terciaria. Preferentemente, el monotiocarbonato tiene como máximo un grupo funcional distinto del grupo monotiocarbonato.

45 El compuesto A puede ser un monómero, un oligómero o un polímero. Por ejemplo, el compuesto A puede tener hasta 1000, o hasta 500, o hasta 100 grupos monotiocarbonados cíclicos de cinco miembros. Preferentemente, el compuesto A tiene de 1 a 10 o de 1 a 5, más preferentemente 1, 2 o 3, en particular 1 o 2 grupos monotiocarbonados cíclicos de cinco miembros.

50 El compuesto A puede tener un peso molecular de, por ejemplo, 104 hasta 500.000 o hasta 100.000 g/mol, por ejemplo, de 104 a 1000 g/mol o de 104 a 500 g/mol. En el caso de los polímeros, se trata del peso molecular medio medido por cromatografía de permeación en gel frente al poliestireno como patrón. Preferentemente, el peso molecular es superior a 1000 g/mol.

Preferentemente, el compuesto A no tiene grupos amina primaria o secundaria. Preferentemente, el compuesto A no tiene grupos funcionales distintos de los grupos monotiocarbonato, los grupos ésteres carboxílicos y los grupos éter.

55 Los compuestos A preferentes son, por ejemplo, los de la fórmula (I)



(I)

5 en la que R^1 y R^4 , independientemente uno del otro, denotan hidrógeno o un grupo orgánico con preferentemente hasta 50 átomos de C, en la que alternativamente R^2 , R^4 y los dos átomos de C del grupo monotiocarbonato pueden formar juntos un anillo de cinco a diez miembros, y en la que uno de los grupos R^1 a R^4 es un grupo de enlace a Z, en la que el grupo de enlace puede ser también un enlace químico, n es un número entero mayor o igual a 1 y Z es hidrógeno o un grupo orgánico n-valente.

En los casos en que R^1 a R^4 denotan grupos orgánicos, estos son preferentemente grupos orgánicos con hasta 30, particularmente preferentemente hasta 20 átomos de C. Preferentemente, R^2 y R^4 no forman ningún anillo de cinco a diez miembros con los dos átomos de C del grupo monotiocarbonato.

10 En los casos en que R^1 a R^4 denotan grupos orgánicos, éstos pueden tener los heteroátomos y grupos funcionales mencionados anteriormente, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o cloro, preferentemente oxígeno o cloro. R^1 a R^4 pueden contener, por ejemplo, oxígeno en forma de grupos éter, hidroxilo, aldehído, ceto o carboxi. Preferentemente, el grupo orgánico es un grupo orgánico alifático con hasta 30 átomos de C, que puede contener oxígeno, nitrógeno o cloro.

15 Preferentemente, el grupo orgánico se selecciona entre alquilo, $-\text{CH}_2\text{-O-R}^5$, $-\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-R}^6$ o $-\text{CH}_2\text{-NR}^7\text{R}^8$, donde R^5 a R^8 son grupos orgánicos que tienen hasta 30, preferentemente hasta 20, átomos de carbono. En particular, R^5 a R^8 representan grupos alifáticos o aromáticos que pueden contener oxígeno, por ejemplo, en forma de grupos éter. Preferentemente, R^5 a R^8 representan grupos hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, grupos alquilo con 1 a 10 átomos de C, grupos alcoxi o grupos polialcoxi. Son particularmente preferentes los grupos de hidrocarburos alifáticos R^5 a R^8 , especialmente los grupos alquilo con 1 a 10 átomos de C. Es preferente especialmente el grupo orgánico $-\text{CH}_2\text{-O-R}^5$ o $-\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-R}^6$. Preferentemente, de uno a tres, más preferentemente dos o tres de los sustituyentes R^1 a R^4 en la fórmula (I) son hidrógeno y el resto de los sustituyentes R^1 a R^4 son grupos orgánicos o el grupo de enlace a Z. De manera particularmente preferente, tres de los sustituyentes R^1 a R^4 en la fórmula (I) son hidrógeno y R^1 o R^2 es un grupo orgánico o el grupo de enlace a Z.

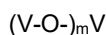
25 Uno de los grupos R^1 a R^4 es el grupo de enlace a Z. Preferentemente, el grupo de enlace es sólo un enlace o $-\text{CH}_2\text{-O-}$ o $-\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-}$ o $-\text{CH}_2\text{-NR}^{20}$, donde R^{20} es un grupo alifático, preferentemente un grupo alquilo con hasta 20 átomos de C. Preferentemente, el grupo de enlace es sólo un enlace o $-\text{CH}_2\text{-O-}$ o $-\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-}$. El grupo de enlace $-\text{CH}_2\text{-O-}$ es particularmente preferente.

30 En la fórmula (I), n es igual a 1 o un número mayor o igual a 2, por ejemplo, de 1 a 1000, de 2 a 100 o de 2 a 10. Es preferente que n sea igual a 1 o de 2 a 5, especialmente 2 o 3. El más preferente es n igual a 2.

Preferentemente, Z es hidrógeno o un grupo orgánico n-valente. En el caso de valores elevados de n, por ejemplo, de 10 a 1000 o más, Z puede ser un grupo polimérico, en particular una cadena polimérica producida por polimerización o copolimerización, por ejemplo, por polimerización radical de monómeros etilénicamente insaturados, por policondensación o por poliadición. Por ejemplo, los poliésteres o poliamidas se obtienen por policondensación con eliminación de agua o alcohol, o los poliuretanos o poliureas se obtienen por poliadición. Dichos compuestos poliméricos de fórmula (I) son, por ejemplo, polímeros que se obtienen por polimerización radical o copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos epoxi que se convierten posteriormente en grupos monotiocarbonato.

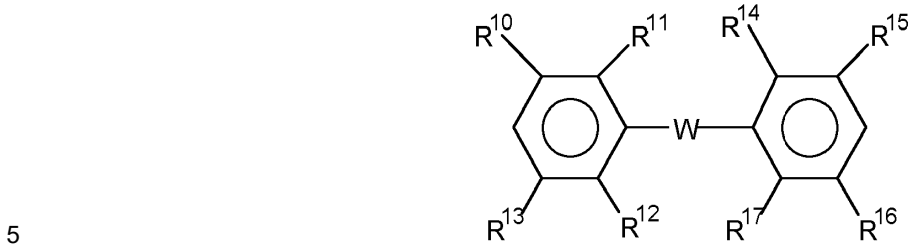
40 Preferentemente, Z es un grupo orgánico n-valente que tiene hasta 50 átomos de C, en particular hasta 30 átomos de C, y que puede contener otros elementos distintos del carbono y el hidrógeno, siendo n un número de 2 a 5, preferentemente 2 ó 3, particularmente preferente 2. De manera particularmente preferente, el grupo orgánico n-valente sólo contiene carbono e hidrógeno y, opcionalmente, oxígeno y, de lo contrario, ningún otro elemento.

Un grupo preferente Z es también un grupo polialcoxileno de fórmula G1:

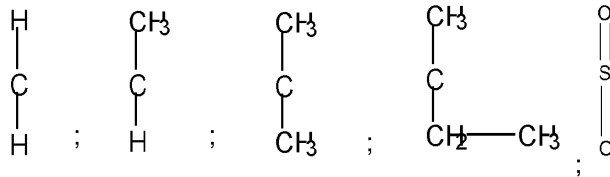


en la que V es un grupo alquileo C2 a C20 y m es un número mayor o igual a 1. Preferentemente, el grupo alquileo C2 a C20 es un grupo alquileo C2 a C4, en particular etileno o propileno. El número m puede ser, por ejemplo, de 1 a 100, especialmente de 1 a 50.

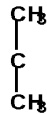
Otro grupo preferente Z es un grupo de fórmula G2:



en la que W es un grupo orgánico bivalente que tiene hasta 10 átomos de carbono y n es 2 y R¹⁰ a R¹⁷ son independientemente H o un grupo alquilo C1 a C4. Preferentemente al menos seis, y particularmente preferentemente todos, de los sustituyentes R¹⁰ a R¹⁷ son hidrógeno. Los grupos W son, por ejemplo, los siguientes



10 Preferentemente, W es un grupo orgánico compuesto únicamente por carbono e hidrógeno. Es preferente especialmente que W sea



que corresponde a la estructura del bisfenol A.

15 Los compuestos preferentes A con al menos 2 monotiocarbonatos cíclicos de cinco miembros son compuestos que se obtienen convirtiendo todos los grupos epoxi de los siguientes compuestos epoxi en grupos monotiocarbonatos cíclicos de cinco miembros:

Epóxidos no glicidílicos:

20 1,2:5,6-Diepoxihexahidro-4,7-metanoindano, bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato, 1,4-ciclohexanodimetanol-bis(3,4-epoxiciclohexano)carboxilato, 1-metil-4-(2-metiloxiranil)-7-oxab-ciclo[4.1.0]heptano, dióxido de 4-vinilciclohexeno, 1,2,5,6-diepoxiciclooctano, 1,2,7,8-diepoxioctano, dióxido de dicitlopentadieno, aceites vegetales epoxidados y sus derivados, por ejemplo, aceite de soja o sus derivados.

Éter glicídico:

25 Éter diglicídico de bisfenol A (BADGE), BADGE hidrogenado, éter glicídico de otros di-, tri-, tetra- y polioles, por ejemplo Éter diglicídico de butanodiol, éter triglicídico de trimetilolpropano, éter tetraglicídico de pentaeritrol, éter poliglicídico de sorbitol, éter diglicídico de isosorbida, éter diglicídico de metilfenilpropano, incluidos los éteres glicídicos oligoméricos y poliméricos, por ejemplo, el éter glicídico de polipropileno. Por ejemplo, éter diglicídico de polipropilenglicol, éter poliglicídico de poliglicerol, éter glicídico de novolac, oligómeros o polímeros obtenibles por reacción del bisfenol A con un exceso de epiclorhidrina.

Ester glicídico:

30 Éster diglicídico del ácido tetrahidroftálico, diglicidil 1,2-ciclohexanedicarboxilato, diglicidil ortoftalato.

Aminas glicídicas:

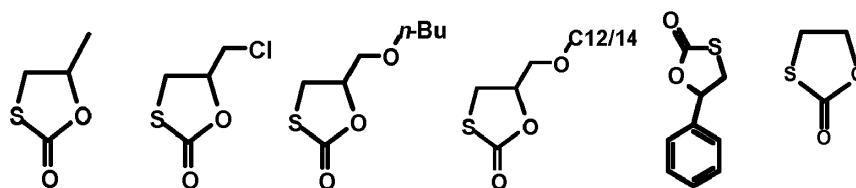
N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, tetraglicidilmetienedianilina

Glicidilimidaz:

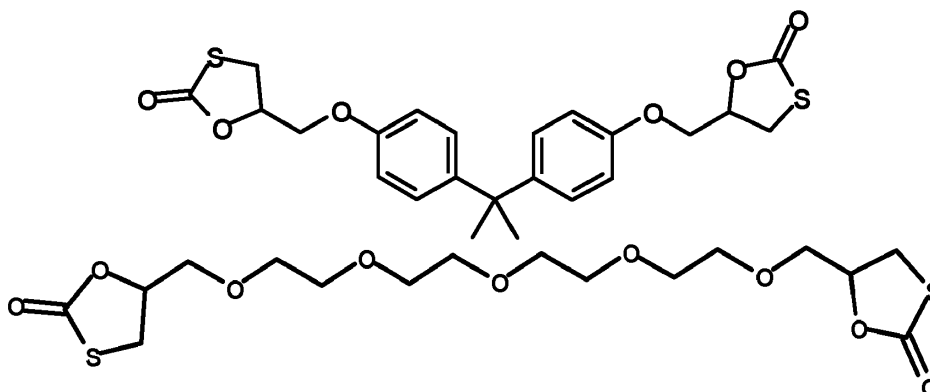
Isocianurato de triglicidilo

35

Los compuestos A preferentes con un solo grupo monotiocarbonato son:

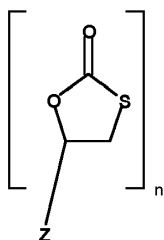


Los compuestos preferentes A que tienen dos o más grupos monotiocarbonato son



- 5 Los compuestos preferentes A que tienen dos o más grupos monotiocarbonato son también monotiocarbonatos derivados de grasas y derivados de ácidos grasos múltiples epoxidados.

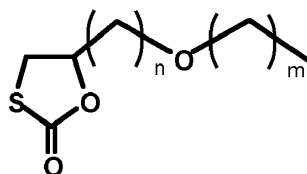
Los compuestos A preferentes son los de la fórmula II



(II)

- 10 en la que n es un número mayor o igual a 1, preferentemente mayor o igual a 2, y Z es un grupo orgánico n-valente o hidrógeno, preferentemente alquilo, arilo, alquenilo o arilalquilo, cada uno de los cuales tiene preferentemente hasta 50 átomos de carbono, en particular hasta 30 átomos de carbono, en la que el grupo Z puede estar sustituido o sin sustituir y en la que el grupo Z puede estar interrumpido por O, halógeno, S, C=O, O-C=O, O-(C=O)-O o (C=O)-NR, en la que R es hidrógeno o un grupo orgánico, preferentemente alifático, en particular un grupo alquilo que tiene preferentemente hasta 20 átomos de C.

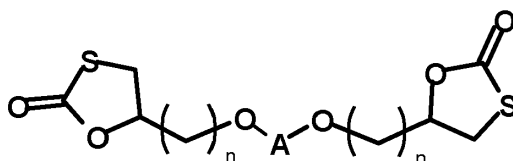
- 15 Los compuestos A preferentes son también los de fórmula III



(III)

en la que n es un número de 1 a 10, preferentemente 1, y m es un número de 0 a 9, preferentemente de 1 a 5

Los compuestos A preferentes son también los de fórmula (IV)



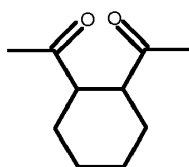
(IV)

- 5 en la que n es un número de 1 a 10, preferentemente 1, y A es un grupo seleccionado de entre -Ph-CR_aR_b-Ph- y -(CH₂-CH₂-O)_m-CH₂-CH₂-, en la que R_a y R_b son independientemente H o alquilo C1 a C4, preferentemente metilo; y m es un número de 0 a 10, preferentemente de 1 a 5.

Los compuestos A preferentes son también los de fórmula (IV) en la que el grupo -A- es un grupo -(CH₂)_p-, en la que p es un número de 1 a 10.

- 10 Los compuestos A preferentes son también los de fórmula (IV) en la que el grupo -A- es un grupo -C(=O)-B-C(=O)-, en la que B es un grupo orgánico, preferentemente un grupo hidrocarburo, por ejemplo -(CH₂-CH₂-O)_m-CH₂-CH₂- o -(CH₂)_p-, en la que m y p son cada uno un número de 1 a 10.

Es preferente también un compuesto en el que el grupo -A- representa el grupo



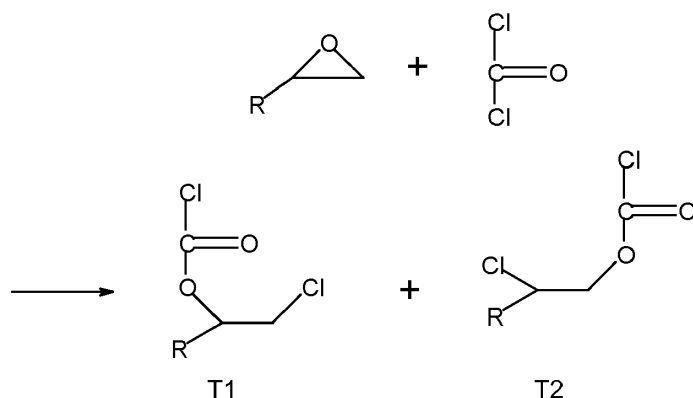
Síntesis del compuesto A

- 15 En la literatura se describen algunos procedimientos de síntesis de monotiocarbonatos. De acuerdo con los documentos US 3072676 y US 3201416 los monotiocarbonatos de etileno pueden producirse mediante un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, el mercaptoetanol y los clorocarboxilatos reaccionan para formar hidroxietiltiocarbonato, que se calienta en una segunda etapa en presencia de un catalizador de sal metálica para formar el monotiocarbonato de etileno. De acuerdo con el documento US 3517029 los monotiocarbonatos de alquileo se obtienen haciendo reaccionar mercaptoetanol y un diéster de carbonato en presencia de una sal de torio catalíticamente activa. De acuerdo con el documento US 3349100 los monotiocarbonatos de alquileo se obtienen haciendo reaccionar un epóxido con sulfuro de carbonilo. Se describe una síntesis a partir de fosgeno e hidroximercaptanos en el documento US 2828318. También se describen síntesis de monotiocarbonatos cíclicos de cinco miembros en los documentos EP17186542.1, EP17186545.4, EP17186543.9 y EP17186544.7.

- 25 Un procedimiento para la preparación del compuesto A, en particular los compuestos de fórmula (I) es un procedimiento en el que

- a) se usa como material de partida un compuesto con uno, dos o más grupos epoxi (en lo sucesivo también denominado compuesto epoxi),
- b) el compuesto se hace reaccionar con fosgeno o con un cloroformo de alquilo para formar un aducto; y
- 30 c) el aducto se hace reaccionar con un compuesto que contenga azufre aniónico para formar un compuesto que contenga uno, dos o más grupos monotiocarbonatos cíclicos de cinco miembros.

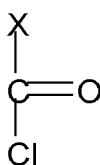
- 35 En la etapa b), se usa preferentemente fosgeno. El término fosgeno también incluye los sustitutos del fosgeno, es decir, compuestos que liberan fosgeno, por ejemplo, el trifosgeno. A continuación, se muestra un ejemplo de la reacción de la etapa b) para un compuesto epoxi específico con sustituyente R y con fosgeno como reactivo



Se obtienen dos isómeros estructurales T1 y T2 del β-cloroalquil cloroformato T1 y T2. Preferentemente, al menos el 80%, el 90% o el 95% del aducto corresponde al isómero T1.

5 La reacción del compuesto epoxi con fosgeno o un cloroformato de alquilo puede llevarse a cabo en cualquier proporción estequiométrica. Preferentemente, se evita un alto exceso de compuesto epoxi. Preferentemente, el fosgeno o el cloroformato se usan en cantidades de 0,1 a 5 mol, en particular de 0,5 a 2 mol por mol de grupo epoxi. Es preferente un exceso de fosgeno o cloroformo. Con cantidades al menos equimolares de fosgeno o cloroformato, se evitan los grupos epoxi sin reaccionar. Por lo tanto, el fosgeno o el cloroformato se usan preferentemente en cantidades de 0,9 a 5 mol, de 1 a 2 mol o de 1 a 1,5 mol por mol de grupo epoxi.

10 El fosgeno y el cloroformato son preferentemente compuestos de la fórmula



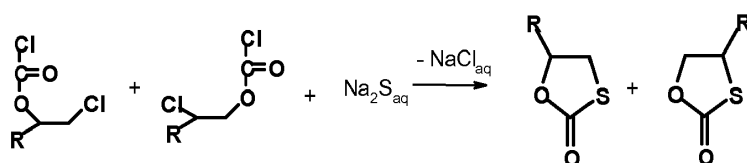
en la que X es Cl en el caso del fosgeno o -O-R5 en el caso del cloroformato, donde R5 es alquilo C1 a C4.

15 Preferentemente, la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados son las sales con catión de amonio cuaternario, por ejemplo, los haluros de tetraalquilamonio, especialmente los cloruros, por ejemplo el cloruro de tetrabutilamonio, el cloruro de tetrahexilamonio, el cloruro de bencilbutilamonio o el cloruro de triocilmetilamonio. Otros catalizadores son los haluros de hexaalquilguanidinio, especialmente los cloruros, los haluros de fosfonio cuaternario, especialmente los cloruros, las piridinas u otros compuestos con un sistema de anillos que contenga nitrógeno, como los imidazoles o los imidazoles alquilados. Los catalizadores preferentes son las sales con catión de amonio cuaternario, especialmente las sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, el cloruro de tetra(n-butil)amonio. Preferentemente, el catalizador se usa en cantidades de 0,001 a 0,1 moles, en particular de 0,005 a 0,05 moles por mol de grupo epoxi.

Preferentemente, se añade fosgeno o cloroformato de alquilo al compuesto epoxi. Como la reacción es exotérmica, la adición se realiza lentamente y/o bajo refrigeración. Preferentemente, la temperatura de reacción se mantiene entre -40 y 60°C, o entre 5 y 50°C.

25 Los compuestos epoxi de bajo peso molecular suelen ser líquidos, por lo que no se necesita un disolvente adicional. Preferentemente, se usa un disolvente cuando el compuesto epoxi es sólido a 21°C. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes apróticos, como los hidrocarburos, incluidos los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos clorados. Los compuestos epoxídicos líquidos también pueden usarse como disolventes para los compuestos epoxídicos sólidos.

30 Partiendo de los β-cloroalquil cloroformatos preparados como se ha descrito anteriormente, la siguiente etapa de reacción es ejemplar con Na₂S como ejemplo



En este procedimiento, la relación de los isómeros estructurales T1 y T2 suele mantenerse.

En la etapa c), puede usarse un disolvente. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes apróticos, como los hidrocarburos, incluidos los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos clorados, o disolventes apróticos hidrófilos, como los éteres, como el tetrahidrofurano, el dioxano, los poliéteres (por ejemplo, el diéter de glicol, el glime), el acetonitrilo o el dimetilsulfóxido.

5 El producto de la etapa b) se hace reaccionar con un compuesto que contiene azufre aniónico, preferentemente una sal. El azufre aniónico es preferentemente S^{2-} , un polisulfuro $(S_p)^{2-}$ en el que p es un número de 2 a 200, preferentemente de 2 a 10, o HS^{-} . El catión de la sal puede ser orgánico o inorgánico, preferentemente un catión metálico inorgánico. Los cationes metálicos son, por ejemplo, cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, como el sodio o el potasio. Las sales de azufre preferentes son Na_2S , K_2S , $NaSH$ y KSH o sus hidratos. La sal de azufre
10 puede usarse en combinación con un compuesto básico, especialmente un hidróxido metálico, por ejemplo, $NaOH$ o KOH . En el caso del SH, se usa preferentemente un compuesto básico como anión. Dado que la reacción es exotérmica, la adición de la sal o de una solución de la sal se realiza lentamente y/o bajo refrigeración. Preferentemente, la temperatura de reacción se mantiene entre -40 y $60^{\circ}C$, o entre -10 y $50^{\circ}C$. Preferentemente, la sal se usa en una cantidad de 0,5 a 2,0 moles, más preferentemente de 1,0 a 2,0 moles o de 1,0 a 1,2 moles por mol de grupo β -cloroalquil cloroformo. La etapa de reacción c) puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, por
15 ejemplo, un catalizador de transferencia de fase como sales de amonio, sales de amonio heterocíclicas o sales de fosfonio. La reacción con la sal de azufre convierte los grupos β -cloroalquilo de cloroformato en grupos monotiocarbonatos cíclicos de cinco miembros. El anillo de cinco miembros está formado por tres átomos de C, un átomo de O y un átomo de S, por lo que otro átomo de O está conectado al átomo de C entre el átomo de O y el átomo de S del sistema de anillo a través de un doble enlace.
20

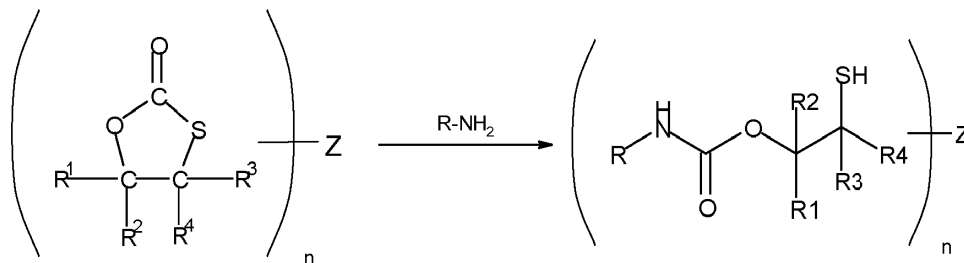
El adhesivo de dos componentes contiene en un segundo componente al menos un compuesto de curado B que se selecciona de entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos amina primaria y los grupos amina secundaria (en lo sucesivo también denominados colectivamente como agentes de curado amínicos), en los que el al menos un grupo funcional también puede estar presente en forma reactiva latente y enmascarada.
25

Preferentemente, el compuesto B se selecciona entre las poliaminas que tienen al menos dos grupos amina primaria o secundaria. Es particularmente preferente que el compuesto B sea un compuesto con al menos dos grupos amina primaria. Si el compuesto A tiene dos o más grupos tiocarbonato cíclico, también se pueden usar los compuestos de agente de curado B que sólo tienen un grupo funcional reactivo con los grupos tiocarbonato cíclico, es decir, sólo un grupo amina primaria o secundaria.
30

Las monoaminas adecuadas son, por ejemplo, las monoalquilaminas y las dialquilaminas que tienen preferentemente de 1 a 30 o de 1 a 20 átomos de C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los monotiocarbonatos reaccionan con agentes de curado de amina para formar mercaptouretanos o mercaptopoliuretanos. Esto da lugar a conexiones con uno o más grupos uretano y uno o más grupos SH. Las aminas primarias y secundarias con grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo así como grupos alquilarilo como residuos pueden usarse como aminas. Las aminas primarias reaccionan más rápido que las secundarias; las aminas alifáticas reaccionan más rápido que las aromáticas. En particular, pueden considerarse las poliaminas de mayor peso molecular, como la Jeffamine® de Huntsman Corp. y las polieteraminas de BASF SE.
35

40 En el caso de aminas primarias con la fórmula $R'-NH_2$, la reacción puede representarse como sigue



Las mezclas de compuestos A con grupos monotiocarbonatos cíclicos con un compuesto de curado B adecuado, preferentemente multifuncional, pueden usarse como un adhesivo de dos componentes con el compuesto A en un primer componente y el compuesto de curado B en un segundo componente. El compuesto A tiene preferentemente al menos 2 o más grupos monotiocarbonatos cíclicos. El componente de curado B tiene preferentemente al menos dos grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos amina primaria y grupos amina secundaria. Es preferente también una mezcla de al menos un compuesto A con 2 o más grupos monotiocarbonatos cíclicos, al menos un compuesto de curado monofuncional B con un solo grupo amina primaria o secundaria y un compuesto C con dos, tres o más grupos funcionales reactivos con grupos SH, preferentemente grupos con enlaces etilénicamente insaturados o grupos epoxi.
45
50

También se pueden usar mezclas de diferentes tiocarbonatos, por ejemplo, una pequeña cantidad de un tiocarbonato de reacción "rápida" que aumente la resistencia instantánea sin reducir demasiado la vida útil del adhesivo, más un tiocarbonato lento para el curado final.

- 5 Preferentemente, el adhesivo de dos componentes contiene al menos un catalizador para catalizar la reacción de los grupos monotiocarbonatos cíclicos con los grupos funcionales del agente de curado y/o al menos un catalizador para catalizar la reacción del tiol formado de forma intermedia con grupos reactivos SH.

También se pueden usar mezclas de diferentes compuestos de curado, por ejemplo, una pequeña cantidad de un agente de curado rápido que aumente la resistencia instantánea sin reducir demasiado la vida útil del adhesivo, más un agente de curado lento para el curado final.

- 10 Preferentemente, los grupos funcionales del agente de curado se seleccionan entre grupos amina primaria alifáticos y grupos amina secundaria alifática.

- 15 Un adhesivo de dos componentes es un adhesivo que preferentemente contiene al menos dos componentes adhesivos polifuncionales que reaccionan entre sí para formar una unión, formando así una red polimérica. En consecuencia, las composiciones adhesivas de dos componentes contienen preferentemente, además de al menos un compuesto A de monotiocarbonato multifuncional, al menos un compuesto B que tenga al menos 2 grupos funcionales F, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos funcionales F, preferentemente seleccionados entre grupos amina primaria alifáticos y grupos amina secundaria, o al menos un compuesto C que tenga al menos dos grupos funcionales reactivos con grupos SH. En lo sucesivo, los compuestos B también se denominan agentes de curado. Preferentemente, la cantidad de agente de curado se elige de forma que la relación molar entre los grupos funcionales monotiocarbonato y los grupos funcionales F en el agente de curado esté en el intervalo de 1:10 a 10:1, especialmente en el intervalo de 5:1 a 1:5 y especialmente en el intervalo de 1:2 a 2:1.

El agente de curado puede ser una sustancia de bajo peso molecular, es decir, su peso molecular es inferior a 500 g/mol, o una sustancia oligomérica o polimérica que tiene un peso molecular medio en número superior a 500 g/mol.

- 25 Para obtener efectos adhesivos particularmente buenos, es preferente que el compuesto A o el compuesto de curado B, o el compuesto C, o el compuesto A y el compuesto B, o el compuesto A y el compuesto C, o el compuesto B y el compuesto C, o los compuestos A, B y C, contengan cada uno al menos un grupo espaciador flexible. Un grupo espaciador flexible es un grupo de enlace lineal o ramificado que tiene un peso molecular de al menos 200 g/mol. El grupo espaciador puede formar el grupo R¹ o una parte del grupo R¹ o el grupo de enlace con Z o una parte del grupo de enlace con Z en la fórmula (I) y/o el grupo espaciador puede estar situado entre dos grupos funcionales del agente de curado B. El grupo espaciador se selecciona preferentemente entre grupos alqueno, grupos poliéter, grupos policarbonato, grupos poliéster y grupos poli(met)acrilato. Los grupos espaciadores son, por ejemplo, grupos alquenos lineales o ramificados con al menos 15 átomos de C; grupos poliéter de la fórmula general -(A-O)_m, en la que A representa C2- a C5-alqueno y m es un número elegido de manera que el peso molecular de -(A-O)_m sea al menos 200 g/mol; grupos policarbonato; grupos poliéster; y grupos poli(met)acrilato. Un grupo espaciador preferente es el glicerol alcoxlado, por ejemplo, el glicerol etoxilado, el glicerol propoxilado y el glicerol etoxilado/propoxilado.

- 40 Los agentes de curado amínicos, en adelante también agentes de curado amínicos, incluyen, por ejemplo, monoaminas y poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, monoaminas y poliaminas aromáticas y arilalifáticas, y aminas poliméricas, por ejemplo, aminoplastos y poliamidoaminas. Los agentes de curado amínicos reticulan polímeros con grupos monotiocarbonato por reacción de las funciones amínicas primarias o secundarias de las poliaminas con los grupos tiocarbonato para formar funciones uretano. Los agentes de curado de poliamina preferentes tienen una media de al menos dos grupos amina primaria o secundaria por molécula, por ejemplo, dos, tres o cuatro grupos amina primaria o secundaria por molécula. También pueden contener adicionalmente uno o más grupos amina terciaria. Las poliaminas adecuadas son, por ejemplo

- 45 – poliaminas alifáticas como la etilendiamina, la 1,2- y 1,3-propanediamina, la neopentanediamina, la hexametilendiamina, la octametilendiamina, el 1,10-diaminododecano, el 1,12-diaminododecano, la dietilentriamina, la trietilentetramina, Tetraetilenpentamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano, 1,3-bis(3-aminopropil)propano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina y similares;
- 50 – diaminas cicloalifáticas como 1,2-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, N-ciclohexilpropileno-1,3-diamina, 4-(2-aminopropano-2-il)-1-metilciclohexano-1-amina, Isoforona diamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, norbornanediamina, mentandiamina, mentendiamina y similares;
- 55 – diaminas aromáticas como la toluilendiamina, la xililendiamina, especialmente la meta-xililendiamina (MXDA), el bis(4-aminofenil)metano (MDA o metilendianilina), la bis(4-aminofenil)sulfona (también conocida como DADS, DDS o dapsona) y similares;
- poliaminas cíclicas como la piperazina, la N-aminoetilpiperazina y similares;

- Polieteteraminas, en particular polieteteraminas primarias difuncionales y trifuncionales a base de polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de polibutileno, poli-(1,4-butanediol), poli-tetrahidrofurano (poli-THF) u óxido de polipentileno, por ejemplo 4,7,10-trioxatridecano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano (XTJ-504, Firma Huntsman), 1,10-diamino-4,7-dioxadecano (XTJ-590, Firma Huntsman), 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano (Firma BASF SE), 1,3-diamino-4,7,10-trioxatridecano (Firma BASF SE), polieteteraminas primarias basadas en polipropilenglicol con un peso molecular medio de 230, por ejemplo, polieteteraminas D 230 (BASF SE) o Jeffamine® D 230 (Huntsman), polieteteraminas primarias difuncionales basadas en polipropilenglicol con un peso molecular medio de 400, por ejemplo, Polieteteramina D 400 (BASF SE) o Jeffamine® XTJ 582 (Huntsman), polieteteraminas primarias difuncionales basadas en polipropilenglicol con un peso molecular medio de 2000, por ejemplo, Polieteteramina D 2000 (BASF SE), Jeffamine® D2000 o Jeffamine® XTJ 578 (Huntsman) Huntsman), polieteteraminas primarias difuncionales a base de óxido de propileno con un peso molecular medio de 4000, como la polieteteramina D 4000 (BASF SE), polieteteraminas primarias trifuncionales producidas por reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano, seguida de aminación de los grupos OH terminales con un peso molecular medio de 403, como la polieteteramina T 403 (BASF SE). Polieteteraminas T 403 (BASF SE) o Jeffamine® T 403 (Huntsman), polieteteraminas primarias trifuncionales, preparadas por reacción de óxido de propileno con glicerol, seguida de aminación de los grupos OH terminales con un peso molecular medio de 5000, por ejemplo, polieteteraminas T 5000. Por ejemplo, la polieteteramina T 5000 (BASF SE) o la Jeffamine® T 5000 (Huntsman), polieteteraminas alifáticas que se construyen a partir de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tienen un peso molecular medio de 600, por ejemplo, la Jeffamine® ED-600 (Huntsman). Por ejemplo, Jeffamine® ED-600 o Jeffamine® XTJ-501 (Huntsman), polieteteraminas alifáticas que están compuestas por un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tienen un peso molecular medio de 900, por ejemplo, Jeffamine® ED-900. Por ejemplo, Jeffamine® ED-900 (Huntsman), polieteteraminas alifáticas compuestas por un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y con un peso molecular medio de 2000, por ejemplo, Jeffamine® ED-2003 (Huntsman) Huntsman), polieteteraminas primarias difuncionales producidas por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno con un peso molecular medio de 220, como Jeffamine® HK-511 (Huntsman), polieteteraminas alifáticas basadas en un copolímero de poli(tetrametilenglicol) y polipropilenglicol con un peso molecular medio de 1000, como Jeffamine® XTJ-2003 (Huntsman). Por ejemplo, Jeffamine® XTJ-542 (Huntsman), polieteteraminas alifáticas basadas en un copolímero de poli(tetrametilenglicol) y polipropilenglicol con un peso molecular medio de 1900, por ejemplo Jeffamine® XTJ-548 (Huntsman), polieteteraminas alifáticas basadas en un copolímero de poli(tetrametilenglicol) y polipropilenglicol con un peso molecular medio de 1400, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-559 (Huntsman) Huntsman), poliéteres triamínicos a base de un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno con un peso molecular medio de 400 como Jeffamine® XTJ-566 (Firma Huntsman), polieteteraminas alifáticas producidas por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno con un peso molecular medio de 219, como Jeffamine® XTJ-568 (Huntsman), polieteteraminas basadas en pentaeritritol y óxido de propileno con un peso molecular medio de 600, como Jeffamine® XTJ-616 (Huntsman) Huntsman), polieteteraminas basadas en trietilenglicol con un peso molecular medio de 148, por ejemplo, Jeffamine® EDR-148 (Huntsman), polieteteraminas primarias difuncionales preparadas por aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno con un peso molecular medio de 176, por ejemplo, Jeffamine® EDR-148 (Huntsman). Por ejemplo, Jeffamine® EDR-176 (Huntsman) y polieteteraminas preparadas por aminación de politetrahidrofurano (poli-THF) con un peso molecular medio de 250, por ejemplo, PolyTHF-Amin 350 (BASF SE) y mezclas de estas aminas;
- Las poliamidoaminas (amidopoliaminas) que se obtienen mediante la reacción de ácidos grasos diméricos (por ejemplo, el ácido linoleico dimérico) con poliaminas de bajo peso molecular como la dietilentriamina, el 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano o la trietilentetramina u otras diaminas como las diaminas alifáticas o cicloalifáticas anteriormente mencionadas;
- Aductos que se obtienen haciendo reaccionar aminas, en particular diaminas, con una cantidad insuficiente de resina epoxi o de diluyente reactivo, usando preferentemente aductos en los que entre el 5 y el 20% de los grupos epoxi han reaccionado con aminas, en particular diaminas;
- Las fenalcaminas, conocidas por la química de los epoxis;
- Bases de Mannich, que se obtienen, por ejemplo, por condensación de poliaminas, preferentemente dietilentriamina, trietilentetramina, isoforona diamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con aldehídos, preferentemente formaldehído y fenoles mono o polihídricos con al menos un sitio central reactivo a los aldehídos, por ejemplo los diversos cresoles y xilenoles, p-tertButilfenol, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, pero preferentemente fenol; y mezclas de los agentes de curado amínicos mencionados, en particular mezclas de aminas difuncionales del grupo de aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas con las aminas poliéter mencionadas.

Los agentes de curado amínicos preferentes son las poliaminas alifáticas, en particular la 2,2-dimetilpropilendiamina, las diaminas aromáticas, en particular la m-xililendiamina (MXDA) y las diaminas cicloalifáticas, en particular la isoforonediamina, la N-ciclohexilpropileno-1,3-diamina y el 4,4'-diaminodiclohexilmetano (dicicano). También son preferentes las polieteteraminas primarias difuncionales o trifuncionales basadas en polipropilenglicol, como la Jeffamine® D 230 o la Jeffamine® T 403. Son preferentes especialmente las poliaminas en las que predomina una

alta movilidad y un bajo impedimento estérico alrededor del grupo amino, por ejemplo, la 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, la 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, la PolyTHF amina 350 (BASF SE).

También son preferentes las mezclas de las aminas mencionadas como preferentes, por ejemplo las mezclas que contienen 2,2-dimetilpropilnamina e isoforonamina.

- 5 También son preferentes los compuestos de agente de curado B con baja demanda estérica, por ejemplo, sin átomos de C cuaternario. Algunos ejemplos son los alfa,omega-diamino-n-alcanos, en los que la cadena alquílica puede interrumpirse con átomos de oxígeno (por ejemplo, 4,9-dioxa-dodecano-1,12-diamina) o la polietilenimina (por ejemplo, Luprasol® FG).

- 10 También son preferentes las mezclas adhesivas con el mayor tiempo abierto posible, que se obtienen usando compuestos de curado B en los que los grupos funcionales están presentes en forma enmascarada, de reacción latente, por ejemplo como oxazolidinas, aldiminas, quiminas o enaminas.

Entre los agentes de curado adecuados también se encuentran los aminoácidos, por ejemplo, lisina, arginina, glutamina y asparagina, así como sus estereoisómeros y mezclas.

- 15 Por supuesto, también pueden usarse mezclas de diferentes agentes de curado, por ejemplo, mezclas de uno o más agentes de curado amínicos o mezclas de uno o más agentes de curado amínicos con uno o más aminoácidos.

En las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención, la cantidad total de agentes de curado es preferentemente del 0,1% al 50% en peso, a menudo del 0,5% al 40% en peso y en particular del 1% al 30% en peso, en base a la cantidad total de compuestos de monotiociclocarbonato más agentes de curado usados.

- 20 La composición adhesiva puede curarse térmicamente calentando la mezcla del compuesto A y el compuesto de curado B a una temperatura superior a la de la mezcla. El curado también puede tener lugar a temperaturas más bajas. Típicamente, el curado de las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención tiene lugar a temperaturas en el intervalo de -10°C a 150°C, preferentemente en el intervalo de 0 a 100°C y en particular en el intervalo de 10 a 70°C. Es especialmente ventajoso el curado a temperaturas de 20-30°C. La temperatura adecuada depende de los respectivos agentes de curado y de la velocidad de curado deseada y puede ser determinada en casos individuales por el experto, por ejemplo, mediante sencillas pruebas preliminares. En el intervalo de temperaturas más bajo (de 5 a 35 °C aproximadamente), que corresponde a la temperatura ambiente predominante, es suficiente, por supuesto, con mezclar el compuesto A y el compuesto de curado B. Alternativamente, el curado es preferentemente inducido por microondas.

- 30 Las composiciones adhesivas de dos componentes también pueden contener uno o más catalizadores adecuados para el curado, que se determinan de manera conocida de acuerdo con la naturaleza de los grupos funcionales reactivos F. Los catalizadores se usan, si se desea, en proporciones de 0,01 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, en base a la suma de los compuestos A y B. En una realización, no se requieren catalizadores, especialmente para los agentes de curado que tienen grupos amino como grupos funcionales, es decir, el contenido de catalizadores en la composición es entonces inferior al 0,01 % en peso. Los catalizadores se usan preferentemente cuando el agente de curado tiene grupos reactivos adicionales F que no son grupos aminos.

- 35 Los catalizadores preferentes son los catalizadores básicos, particularmente las aminas orgánicas y las fosfinas orgánicas preferentes. Entre las aminas orgánicas, son preferentes las bases de amidina, como la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y la 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), las mono-C₁-C₆-alquilaminas, las di-C₁-C₆-alquilaminas y las tri-C₁-C₆-alquilaminas, en particular la trietilamina y la terc-butilamina. Entre las fosfinas orgánicas, son preferentes las triarilfosfinas y las triarilfosfinas, por ejemplo, la tri-n-butilfosfina y la trifenilfosfina. Por supuesto, los catalizadores también pueden usarse como mezclas, opcionalmente en combinación con haluros de tri-C₁-C₆-alquilamonio y sales de cobre, por ejemplo trifenilfosfina en combinación con un haluro de tri-C₁-C₆-alquilamonio y una sal de cobre, por ejemplo cloruro de cobre(I), bromuro de cobre(I), cloruro de cobre(II) o sulfato de cobre(II).

- 45 El compuesto de agente de curado B del adhesivo de dos componentes puede ser un compuesto B1 que, además del al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos amina primaria y grupos amina secundaria, también tiene al menos un enlace etilénicamente insaturado reactivo con grupos SH. Los pesos moleculares y el número de grupos funcionales, incluidos los grupos reactivos con los grupos SH, son preferentemente los descritos para el compuesto B. Preferentemente, el compuesto B1 tiene uno, dos o tres grupos amina primaria o secundaria, más preferentemente al menos uno o exactamente un grupo amina primaria. Preferentemente, el compuesto B1 tiene uno, dos o tres grupos reactivos con grupos SH. El grupo B1 que reacciona con los grupos SH es preferentemente un doble enlace C-C no aromático o un triple enlace C-C. Preferentemente, el compuesto B1 no contiene grupos funcionales distintos de los enlaces reactivos con grupos SH, grupos amina primaria o secundaria, grupos hidroxilo, grupos ésteres carboxílicos y grupos éter. Es preferente especialmente el compuesto B1, que tiene un solo grupo amina primaria y un solo doble enlace C-C no aromático.

Los compuestos B1 adecuados son, por ejemplo, aminoalquil vinil éteres con 1 a 10 átomos de C en el grupo alquilo (por ejemplo, aminopropil vinil éter) o alilamina



El adhesivo de dos componentes puede comprender opcionalmente en el primer componente, en el segundo componente y/o en un componente adicional al menos un compuesto C que comprenda un número n_{C3} de grupos funcionales reactivos con grupos SH, por ejemplo, grupos que tengan enlaces múltiples etilénicamente insaturados, preferentemente enlaces dobles etilénicamente insaturados, o grupos epoxi, y n_{C3} es un número entero mayor o igual a 1. Son preferentes especialmente los enlaces dobles C-C (met)acrílicos, alílicos y vinílicos. También es preferente que se utilice una mezcla de al menos un compuesto que tenga al menos un grupo con enlaces múltiples etilénicamente insaturados y al menos un compuesto que tenga al menos un grupo epoxi.

Los compuestos C pueden tener un peso molecular de hasta 500.000 g/mol. En el caso de los polímeros, se trata del peso molecular medio medido por cromatografía de permeación en gel en THF con estándar de poliestireno. Preferentemente, los compuestos C tienen un peso molecular de hasta 1000 g/mol, más preferentemente de 60 g/mol a 500 g/mol.

Los compuestos C pueden, por ejemplo, tener hasta 1000, en particular hasta 500, preferentemente hasta 100 grupos reactivos con grupos SH. De manera particularmente preferente, los compuestos C tienen dos o tres grupos reactivos con grupos SH. Los enlaces múltiples etilénicamente insaturados que reaccionan con los grupos SH pueden ser enlaces dobles C-C no aromáticos o triples enlaces C-C, siendo particularmente preferentes los enlaces dobles C-C no aromáticos. Un triple enlace puede reaccionar dos veces con grupos SH. En primer lugar, un grupo SH puede añadirse a un triple enlace, convirtiendo el triple enlace en un doble enlace. El doble enlace formado puede reaccionar con otro grupo SH. Por lo tanto, un triple enlace corresponde a dos enlaces etilénicamente insaturados reactivos con grupos SH. Los compuestos C con un solo grupo insaturado también se llaman monómeros, los compuestos C con al menos dos grupos insaturados también se llaman oligómeros. Estos oligómeros tienen preferentemente de 2 a 10, en particular 2 o 3 grupos insaturados.

Los compuestos preferentes C son compuestos que tienen al menos uno de los siguientes grupos:

grupo vinilo $\text{CH}_2=\text{CH}-$; grupo vinileno $-\text{CH}=\text{CH}-$, grupo carbonilo insaturado $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}(=\text{O})-$ con $\text{R} = \text{H}$ o alquilo; grupo acrílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$; grupo metacrilato $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, grupo acrilamida $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$, grupo cianoacrilato $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, grupo malonato de metileno $\text{CH}_2=\text{C}[\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_2$ grupo vinileno-1,3-dicarbonilo $\text{CH}_2=\text{C}[\text{C}(=\text{O})]_2$ grupo 1,4-dicarboxialquileo $-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, grupo alílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, especialmente éter alílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$, grupo maleimida o grupo crotonilo. Los compuestos monofuncionales C preferentes son los compuestos acrílicos y metacrílicos, los ésteres de vinilo, por ejemplo, el acetato de vinilo, el éter de vinilo, las lactamas de vinilo, por ejemplo, la N-vinilpirrolidona, los aromáticos de vinilo, por ejemplo, el estireno, los halogenuros de vinilo, por ejemplo, el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, las olefinas con un solo doble enlace C-C, por ejemplo, el etileno, el propileno.

En lo que sucesivo, el término "(met)acrílico..." y otros similares se usan ocasionalmente como abreviatura de "acrílico... o metacrílico...". En la designación Cx-alquil(met)acrilato y designaciones análogas, x significa el número de átomos de C del grupo alquilo.

Los compuestos C particularmente preferentes son los compuestos (met)acrílicos y los éteres de vinilo. Los compuestos (me)acrílicos son, por ejemplo, ésteres (me)acrílicos, especialmente (me)acrilatos de alquilo o hidroxialquilo, (me)acrilonitrilo o ácidos (me)acrílicos. Los éteres de vinilo son, por ejemplo, éteres de vinilo. Los grupos alquilo tienen preferentemente de 1 a 20, particularmente de 1 a 8 átomos de C.

Los compuestos C con un triple enlace son, por ejemplo, alquinos como el acetileno o el propino; el alcohol propargílico, los éteres del alcohol propargílico, los ésteres del alcohol propargílico, la propargilamina o las amidas de la propargilamina.

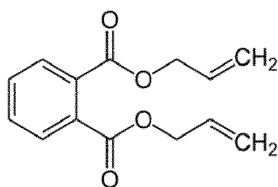
Los compuestos C preferentes son, en particular, compuestos con al menos dos grupos (me)acrilato, compuestos con al menos dos grupos vinilo, olefinas con al menos dos enlaces dobles C-C, poliésteres sustituidos con dos o más grupos etilénicamente insaturados, cianuratos sustituidos con dos o más grupos etilénicamente insaturados o isocianuratos sustituidos con dos o más grupos etilénicamente insaturados. Las olefinas con dos o más enlaces dobles C-C son, por ejemplo, el butadieno, el ciclooctadieno, el ciclododecatrieno, el isopreno, el limoneno, el divinilciclohexano, el polibutadieno o el poliisopreno. Los compuestos C con al menos dos grupos (met)acrílicos son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polifuncionales o de alcoholes polifuncionales alcoxilados. Ejemplos de alcoholes polifuncionales son los alcoholes bifuncionales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, el butanediol, el pentanediol, el hexanediol, el neopentilglicol, los fenoles alcoxilados como los bisfenoles etoxilados o propoxilados, el ciclohexanodimetanol. Los alcoholes trifuncionales y funcionales superiores son, por ejemplo, el glicerol, el trimetilolpropano, el butanetriol, el trimetiloletano, el pentaeritritol, el ditrimetilolpropano, el dipentaeritritol, el sorbitol, el manitol y los correspondientes alcoholes alcoxilados, en particular etoxilados y/o propoxilados.

Los compuestos C adecuados con más de dos grupos insaturados son también los ésteres del ácido (met)acrílico de los poliésteres. Los poliésteres adecuados son, por ejemplo, los que pueden producirse mediante la esterificación

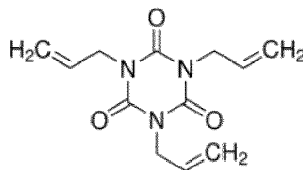
de ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con polioles, preferentemente con dioles. Los ácidos dicarboxílicos preferentes son el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ortoftálico y sus isómeros y productos hidrogenados, así como los derivados esterificables o transesterificables de dichos ácidos, por ejemplo, sus anhídridos y ésteres alquílicos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son también el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido tetrahidrofúlico o sus anhídridos. Los polioles preferentes son el etilenglicol, el 1,2- y el 1,3-propilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el neopentilglicol, el ciclohexanedimetanol y los poliglicoles de etilenglicol y/o propilenglicol.

Los compuestos C adecuados con dos o más grupos etilénicamente insaturados son también los (met)acrilatos de epóxido y los (met)acrilatos de uretano. Los (met)acrilatos epoxi son, por ejemplo, los que pueden producirse haciendo reaccionar olefinas epoxidadas o éteres poli, mono o diglicidílicos, como el éter diglicidílico de bisfenol A, con ácido (met)acrílico. Los (met)acrilatos de uretano son, por ejemplo, los productos de reacción de los (met)acrilatos de hidroxialquilo con poli o diisocianatos.

Los compuestos C con dos o más grupos etilénicamente insaturados son también poliésteres insaturados, en particular aquellos con enlaces dobles C-C de unidades de ácido maleico, itacónico o fumárico. Los compuestos C con dos o más grupos etilénicamente insaturados son también aquellos con al menos dos grupos vinílicos, por ejemplo, éteres de divinilo como el éter de divinilo de dietilenglicol o el éter de divinilo de trietilenglicol o la divinil sulfona. También son adecuados los compuestos C con dos o más grupos etilénicamente insaturados

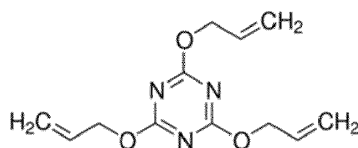


Ortoftalato de dialilo



20

Triailil isocianuratos



Triaililcianurato

Los compuestos C particularmente preferentes son los ésteres del ácido (met)acrílico de los alcoholes polifuncionales, o los compuestos con grupos éteres de vinilo o poliésteres insaturados, en particular el tri(met)acrilato de metilolpropano y los di(met)acrilatos de alcanodiol de C2- a C8-alcanodioles.

Los compuestos C preferentes son, en particular, los ésteres (met)acrílicos polifuncionales disponibles bajo los nombres Laromer® (BASF), Sartomer® (Arkema) o Miramer® (Miwon); o las metacrilamidas.

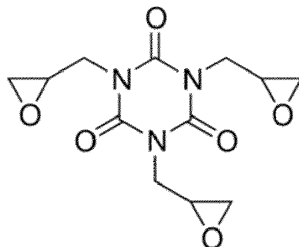
Los compuestos C adecuados son también los que tienen al menos un grupo epoxi, por ejemplo, compuestos que se obtienen haciendo reaccionar compuestos que tienen al menos un grupo alcohol con epiclorhidrina.

Los compuestos C con un grupo epoxi son, por ejemplo, la epiclorhidrina o sus derivados, en los que el cloruro de la epiclorhidrina se sustituye por un grupo hidroxil (glicidol), por un grupo éter (glicidil éter), por un grupo éster (glicidil éster) o por un grupo amino (glicidil amina).

Ejemplos de compuestos C que tienen al menos dos grupos epóxicos son los éteres diglicidílicos del bisfenol A o del bisfenol F o del bisfenol S, los éteres diglicidílicos del bisfenol A hidrogenado o del bisfenol F hidrogenado y los éteres diglicidílicos de dioles alifáticos, por ejemplo, los éteres diglicidílicos de dioles de polialcoxileno. También son adecuados los oligoglicidil éteres de aligolcoholes. Otros ejemplos son las resinas epoxi, que se obtienen usando los compuestos con al menos dos grupos de alcohol en exceso con respecto a la epiclorhidrina. En tales resinas epoxi, el grado de polimerización del compuesto con al menos dos grupos de alcohol es preferentemente de 2 a 25, en particular de 2 a 10.

40

Otros ejemplos de compuestos C son los ácidos grasos epoxidados, los ésteres de ácidos grasos epoxidados y los alcoholes grasos epoxidados, cada uno de los cuales tiene al menos dos grupos epoxi. Otros ejemplos de compuestos C son las tetraglicidimetilenodianilinas (TGMDA), el triglicidilaminofenol y los triglicidilisocianuratos (véase más adelante)



5

Otros compuestos C con más de un grupo epóxico se pueden obtener por polimerización o copolimerización de (met)acrilatos de glicidilo o de éteres de vinilo de glicidilo.

10 La reacción de los grupos monotiocarbonato del compuesto A con los grupos funcionales del compuesto B del adhesivo de dos componentes produce inicialmente compuestos con grupos SH. Estos grupos SH son muy reactivos y pueden reaccionar además, por ejemplo, con los grupos funcionales SH-reactivos de los compuestos B o C. Dependiendo del número de funcionalidades en los compuestos A, B y C, se pueden formar polímeros reticulados o polímeros con grupos laterales unidos a través de un átomo S.

Si el adhesivo de dos componentes no contiene compuestos con grupos reactivos SH, los grupos SH pueden oxidarse con el oxígeno atmosférico y formar puentes de disulfuro, por ejemplo.

15 Preferentemente, el número de grupos funcionales de los compuestos A, B y C es tal que se forman polímeros, en particular preferentemente polímeros reticulados. De manera particularmente preferente, la suma del número de grupos monotiocarbonato del compuesto A y de los grupos funcionales reactivos con él del compuesto B es mayor o igual a 3, en particular mayor o igual a 4, y está presente un compuesto C que tiene mayor o igual a 2 grupos funcionales reactivos con grupos SH.

20 El adhesivo de dos componentes contiene preferentemente el compuesto de curado B en una cantidad tal que la cantidad n_B de grupos funcionales del compuesto de curado B es de 50 % en moles a 150 % en moles, preferentemente de 80 % en moles a 120 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico del compuesto A. El adhesivo de dos componentes contiene preferentemente el compuesto C en una cantidad tal que la cantidad de enlaces dobles reactivos n_{C3} es de 0 a 120 % en moles, preferentemente de 90 a 110 % en moles, sobre la base de la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico.

25 Para el almacenamiento hasta su uso, los compuestos A y B pueden mantenerse en componentes separados que se mezclan justo antes de su uso. El compuesto C también puede estar presente en un componente separado o ya mezclado con el compuesto A y/o el compuesto B. En una mezcla de compuestos B y C en un componente, el compuesto B está preferentemente presente en forma reactiva latente y enmascarada.

30 La aplicación y el curado del adhesivo de dos componentes se realiza preferentemente a temperaturas de -20 a 250°C, particularmente preferentemente a 20 a 100°C. El adhesivo de dos componentes de acuerdo con la invención es capaz de crear altas fuerzas de unión en poco tiempo y especialmente con agentes de curado de amina ya a temperatura ambiente. Por lo tanto, es preferente un procedimiento de unión, en el que la unión tiene lugar a temperaturas inferiores o iguales a 30°C, preferentemente sin calentamiento.

35 Además de los ingredientes mencionados, la composición adhesiva puede contener los aditivos habituales para este fin. La elección de los aditivos convencionales adecuados para la composición de acuerdo con la invención depende del uso previsto y puede ser determinada por el experto en cada caso individual.

40 Entre los aditivos adecuados se encuentran, por ejemplo, catalizadores, iniciadores, inhibidores, antioxidantes, absorbentes de rayos UV/estabilizadores de luz, desactivadores de metales, antiestáticos, agentes de refuerzo, cargas, agentes antiempañantes, biocidas, plastificantes, agentes deslizantes, Emulsionantes, colorantes, pigmentos, agentes reológicos, reguladores de la adherencia, brillantadores ópticos, retardadores de la llama, agentes antigoteo, agentes nucleantes, agentes humectantes, espesantes, coloides protectores, antiespumantes, adhesivos, disolventes y diluyentes reactivos y sus mezclas.

45 Preferentemente, el adhesivo comprende al menos un catalizador para catalizar la reacción de los grupos carbonato cíclico del compuesto A con los grupos funcionales del compuesto de curado B y/o al menos un catalizador o iniciador para catalizar o iniciar la reacción de los grupos SH entre sí o la reacción de los grupos SH con los grupos funcionales reactivos con ellos, por ejemplo, con los enlaces dobles etilénicamente insaturados.

5 Los catalizadores adecuados para catalizar la reacción de los grupos carbonato cíclico del compuesto A con los grupos funcionales del compuesto de curado B son, por ejemplo catalizadores básicos como aminas terciarias, piridinas, guanidinas o fosfinas orgánicas, por ejemplo, 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN); tri-C1-C6-alkilaminas, particularmente preferente trietilamina. Las fosfinas orgánicas son, por ejemplo, trialkilfosfinas como la tri-n-butilfosfina o triarilfosfinas como la trifenilfosfina.

10 Los catalizadores o iniciadores adecuados para catalizar o iniciar la reacción de los grupos SH entre sí o la reacción de los grupos SH con los enlaces dobles etilénicamente insaturados son, por ejemplo, compuestos formadores de radicales, por ejemplo, iniciadores azoicos como el AIBN, compuestos orgánicos de peróxido, pares redox (H₂O₂, peróxido de terc-butilo, ácido ascórbico), así como fotoiniciadores y el propio oxígeno. En el caso de los enlaces dobles activados (los llamados sistemas Michael), la reacción del doble enlace puede ser nucleofílica y, por tanto, catalizada, por ejemplo, por aminas terciarias, guanidinas, piridinas, fosfinas, etc. En el caso de enlaces dobles no activados, la reacción del doble enlace puede ser radical y puede iniciarse térmicamente con un iniciador radical o fotoquímicamente con un fotoiniciador.

15 Los estabilizadores de la luz/absorbentes UV, los antioxidantes y los desactivadores de metales usados, si los hay, tienen preferentemente una alta estabilidad de migración y resistencia a la temperatura. Por ejemplo, se seleccionan de los grupos a) a t). Los compuestos de los grupos a) a g) e i) representan estabilizadores de la luz/absorbentes de UV, mientras que los compuestos j) a t) actúan como estabilizadores.

- a) 4,4-diarilbutadienos,
- b) ésteres de ácido cinámico,
- 20 c) Benzotriazoles,
- d) Hidroxibenzofenonas,
- e) Cianoacrilatos de difenilo,
- f) Oxamidas,
- g) 2-fenil-1,3,5-triazinas,
- 25 h) Antioxidantes,
- i) compuestos de níquel,
- j) aminas con impedimentos estéricos,
- k) desactivadores de metales,
- l) fosfitos y fosfonitos,
- 30 m) Hidroxilamina,
- n) Nitrona,
- o) Óxidos de amina,
- p) Benzofuranonas e indolinonas,
- q) Tiosinérgicos,
- 35 r) Compuestos destructores de peróxido,
- s) estabilizadores de poliamida; y
- t) estabilizadores básicos.

40 El adhesivo de dos componentes está preferentemente libre de isocianatos, es decir, preferentemente no contiene ningún compuesto de isocianato como agente de curado.

El adhesivo de dos componentes se presenta preferentemente en forma de solución en un disolvente orgánico (por ejemplo, THF, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, tolueno), pero preferentemente sin disolventes. Libre de disolventes significa que contiene menos del 5 % en peso, especialmente preferentemente menos del 2 % en peso, o ningún disolvente orgánico o agua.

- Los componentes del adhesivo son preferentemente líquidos en el momento de la mezcla a 23°C y tienen preferentemente una viscosidad cero de menos de 1000 Pa s, preferentemente de menos de 500 Pa s, particularmente preferentemente de menos de 100 Pa s. El adhesivo de dos componentes, después de la mezcla de los componentes en el estado aún no curado, tiene una viscosidad cero a 70°C, preferentemente también a 40°C, particularmente preferentemente también a 23°C de preferentemente menos de 3000 Pa s, o menos de 1500 Pa s, particularmente preferentemente menos de 300 Pa s.
- El adhesivo de dos componentes tiene una resistencia adhesiva preferentemente superior a 1,5 N/15 mm, medida como la resistencia al cizallamiento de dos películas de tereftalato de polietileno unidas con una capa adhesiva de 3 µm y con una presión de contacto de 300000 Pa después de 24 horas.
- También es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento adhesivo en el que se unen dos sustratos y se aplica un adhesivo de dos componentes a la superficie de al menos uno de los sustratos, comprendiendo el adhesivo de dos componentes al menos uno de los compuestos A con unidades de monotiocarbonato cíclico como componente reactivo y el compuesto de curado B como se ha descrito con más detalle anteriormente.
- Los sustratos a unir pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan preferentemente entre metal, madera, vidrio, molduras de plástico, películas de plástico, papel y cartón.
- Las aplicaciones preferentes y los procedimientos de unión preferentes son la laminación de películas compuestas, la laminación de películas brillantes y la laminación de molduras, como se usa en particular en la laminación de muebles o en la laminación de piezas interiores de automóviles, y la aplicación como adhesivo estructural.
- También es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento de laminación para la producción de artículos laminados seleccionados entre películas brillantes, películas laminadas y artículos laminados con forma, en el que se
- a) proporciona un primer sustrato en forma de una primera película,
 - b) proporciona un segundo sustrato seleccionado entre papel, una segunda película que puede ser igual o diferente a la primera película, y molduras,
 - c) proporciona un adhesivo de dos componentes de acuerdo con la invención descrita con más detalle anteriormente, y
 - d) aplica el adhesivo de dos componentes (después de mezclar los componentes) al primer sustrato y/o al segundo sustrato, opcionalmente dejar que se seque y laminar el primer sustrato con el segundo sustrato, donde la laminación puede llevarse a cabo bajo activación térmica.
- La primera lámina se selecciona preferentemente entre láminas de plástico y láminas de aluminio, pudiendo las láminas de plástico ser también metalizadas. La laminación se realiza preferentemente bajo presión y/o aumento de temperatura, en particular por termoactivación. Al menos uno de los sustratos puede estar impreso o metalizado en la cara revestida con el adhesivo.
- También es un objeto de la invención proporcionar artículos laminados con película producidos por el procedimiento de laminación de acuerdo con la invención, en los que el material de la película se selecciona preferentemente del grupo que consiste en cloruro de polivinilo, que también puede contener plastificantes, y poliolefina termoplástica (TPO) y combinaciones de los mismos.
- Las películas usadas suelen ser películas decorativas de plástico y pueden tener una estructura superficial. Esta estructura superficial de la película de plástico puede, por ejemplo, imprimirse antes, durante o después de la adhesión.
- El tratamiento de la superficie de los sustratos de la película no es absolutamente necesario antes del revestimiento con el adhesivo de dos componentes. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados si se modifica la superficie de los sustratos de la película antes del revestimiento. Se pueden aplicar tratamientos superficiales comunes, por ejemplo, un tratamiento de corona para reforzar el efecto adhesivo. Preferentemente, la película polimérica tiene grupos hidrofílicos en la superficie que entra en contacto con el adhesivo. Los grupos hidrofílicos son, por ejemplo, grupos que contienen oxígeno, como los grupos OH o los grupos ácidos. Los grupos hidrofílicos se generan preferentemente mediante un tratamiento corona para potenciar el efecto adhesivo. El tratamiento corona u otros tratamientos superficiales se llevan a cabo en la medida necesaria para lograr una humectabilidad suficiente con la composición de revestimiento. Normalmente, un tratamiento de corona de unos 10 vatios por metro cuadrado y minuto es suficiente para este fin. Alternativa o adicionalmente, se pueden usar imprimaciones o capas intermedias entre el sustrato de la película y el revestimiento adhesivo y/o el sustrato de moldeo.
- Además, las películas pueden tener capas funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas de impresión, capas de color o de laca o capas de protección. Las capas funcionales pueden estar en el exterior, es

decir, en el lado del sustrato de la película que da la espalda al lado revestido con adhesivo, o en el interior, entre el sustrato de la película y la capa adhesiva.

5 La laminación de cuerpos con forma se refiere a la producción de cuerpos compuestos mediante la adhesión permanente de películas flexibles de gran superficie a cuerpos sólidos (con forma tridimensional, dimensionalmente estables y no flexibles) con forma de sustrato. Las láminas flexibles se seleccionan, en particular, entre las láminas de polímero y las metálicas. Se adhieren a las piezas moldeadas sólidas, por ejemplo, piezas moldeadas de metal, metal pintado, madera, materiales de madera, materiales de fibra o plástico. Las piezas moldeadas pueden ser muebles o piezas de mobiliario, es decir, componentes de muebles o piezas interiores de automóviles.

10 En una realización, las molduras laminadas son muebles revestidos de película. El mueble revestido con película producido de acuerdo con la invención es un cuerpo compuesto. Los cuerpos compuestos pueden tener capas adicionales de imprimación entre la película y la capa adhesiva y/o entre el sustrato y la capa adhesiva para mejorar la adhesión. Las películas y los sustratos que se van a pegar pueden tratarse previamente con promotores de la adhesión. Sin embargo, debido a las ya buenas propiedades adhesivas de los adhesivos de acuerdo con la invención, el uso de imprimaciones no es absolutamente necesario. Las piezas de mobiliario también pueden ser
15 piezas moldeadas, que se construyen a partir de fibras sintéticas o naturales o virutas, que se unen mediante un agente adhesivo para formar una pieza moldeada. Las piezas moldeadas pueden tener cualquier forma. Son preferentes los tableros MDF (tableros de fibra de densidad media).

20 En la producción de piezas moldeadas laminadas con película para la ingeniería automotriz, la laminación se lleva a cabo en una pieza moldeada destinada a ser instalada en un automóvil. Las piezas moldeadas también pueden ser piezas moldeadas compuestas por fibras sintéticas o naturales o virutas que se unen mediante un aglutinante para formar una pieza moldeada; también son especialmente adecuadas las piezas moldeadas de plástico, por ejemplo, ABS. Las piezas moldeadas pueden tener cualquier forma.

25 Las películas de polímero son particularmente preferentes como primer sustrato. Se entiende por película polimérica, en particular, los plásticos planos flexibles con un espesor de 0,05 milímetros a 5 milímetros, preferentemente de 0,25 a 1 mm, que pueden enrollarse. Así, además de las "láminas" en el sentido estricto de espesores inferiores a 1 mm, también se entienden las membranas de impermeabilización del tipo que se suele usar para sellar túneles, tejados o piscinas en un espesor típico de 1 a 3 mm, y en casos especiales incluso en un espesor de hasta un máximo de 5 mm. Dichas películas de plástico suelen producirse por revestimiento, fundición, extrusión o, más preferentemente, calandrado, y suelen estar disponibles comercialmente en rollos o se producen in situ. Pueden
30 tener una estructura monocapa o multicapa. El plástico de las películas poliméricas es preferentemente un termoplástico, por ejemplo El poliéster, como el tereftalato de polietileno (PET), las poliolefinas termoplásticas (TPO) como el polietileno, el polipropileno orientado (OPP), el polipropileno no orientado (CPP), el cloruro de polivinilo, especialmente el PVC blando, los poliacetatos, Copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), ASA (copolímeros de éster de acrilonitrilo/estireno/ácido acrílico), PUR (poliuretano), PA (poliamida), poli(met)acrilatos, policarbonatos o sus aleaciones plásticas, celofán, metal, por ejemplo, aluminio, polipropileno revestido (lecho) (OPP). Por ejemplo, aluminio, películas poliméricas revestidas (deposítadas por vapor) (en resumen: películas metalizadas) o películas metálicas, por ejemplo, de aluminio. Las láminas mencionadas también pueden imprimirse con tintas, por ejemplo. Es preferente el PVC rígido y el tereftalato de polietileno termoplástico (PET).

40 El revestimiento de las películas y los sustratos con el adhesivo puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos de aplicación convencionales, por ejemplo, mediante un procedimiento de aplicación por pulverización, brocha, escobilla de goma, sello, rodillo o colada. Es preferente la aplicación en spray.

45 La cantidad de adhesivo aplicada es preferentemente de 0,5 a 100 g/m², más preferentemente de 2 a 80 g/m², más preferentemente de 10 a 70 g/m², en base al adhesivo. Preferentemente, sólo la película o sólo el sustrato está revestido por una cara. Sin embargo, también se puede considerar un revestimiento de ambas unidades a unir, es decir, de la película y del sustrato. Tras el revestimiento, se suele realizar un secado, preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 80 °C, para eliminar el agua u otros disolventes.

50 El adhesivo puede ser activado térmicamente. La temperatura en la capa adhesiva es preferentemente de al menos 30°C o de al menos 40°C, por ejemplo, de 30 a 200°C, o de 40 a 100°C. Una ventaja particular de la invención es que el adhesivo puede activarse bien incluso a temperaturas inferiores al intervalo de temperaturas de 60-70°C usado con los adhesivos convencionales, por ejemplo, a temperaturas inferiores a 60°C, por ejemplo, máximo 58°C, máximo 55°C o máximo 50°C.

55 La adhesión se realiza preferentemente bajo presión. Para ello, por ejemplo, las partes a unir pueden ser presionadas con una presión de al menos 0,005 o al menos 0,01 o al menos 0,08 N/mm², por ejemplo, de 0,005 a 5 N/mm² o de 0,01 a 0,8 N/mm². La presión de contacto puede generarse, por ejemplo, aplicando un vacío entre la película y el sustrato y/o mediante presión de aire.

El procedimiento de acuerdo con la invención es también de especial importancia para la producción de piezas empotradas para vehículos. Es particularmente preferente el uso del adhesivo de acuerdo con la invención para la producción de piezas de revestimiento interior para automóviles. Ejemplos de estas piezas de revestimiento interior

son los paneles de las puertas interiores, los paneles de los interruptores, los salpicaderos, los estantes para paquetes, los revestimientos de techo listos, los revestimientos de techo deslizantes, las consolas centrales, las guanteras, los parasoles, los pilares, los tiradores de las puertas y de los brazos, el suelo, el suelo de carga y los conjuntos del maletero, así como la cabina dormitorio y las paredes traseras de furgonetas y camiones. Para ello, se usa sobre todo un procedimiento de embutición al vacío o una laminación a presión en el procedimiento de sellado. En el procedimiento de termoformado al vacío, el adhesivo se aplica a la pieza moldeada. Si es necesario, se deja que la película se desprenda, por ejemplo, a temperatura ambiente o en un canal de secado, preferentemente a un máximo de 40°C. Normalmente, la lámina que se va a aplicar, por ejemplo, una lámina decorativa de material impermeable al aire, se sujeta herméticamente en un marco. Debajo de la película hay un molde inferior en el que se coloca el cuerpo moldeado. El molde inferior y el cuerpo moldeado están perforados y son permeables al aire, respectivamente. Además, la unidad está sellada herméticamente por debajo. Cuando se extrae el aire de este dispositivo, la película se ajusta ahora a la moldura bajo la presión atmosférica que actúa sobre su superficie. La película se calienta antes de aplicar el vacío o la presión negativa. La película es impermeable al aire debido al vacío o a la presión negativa que se crea. En el procedimiento de laminación a presión, el adhesivo se aplica también a la moldura y, si es necesario, a la película que se va a pegar, pero al menos a la moldura. A continuación, si es necesario, se produce el flash-off, normalmente a temperatura ambiente o en el canal de secado, preferentemente a un máximo de 40°C. Tras la activación por calor, las piezas moldeadas pueden unirse a la lámina mediante la unión y el prensado. Las láminas usadas aquí suelen ser láminas decorativas de plástico y tienen una estructura superficial. Esta estructura superficial de la película de plástico puede, por ejemplo, imprimirse antes, durante o después de la adhesión.

En el procedimiento de laminación de acuerdo con la invención para la producción de películas laminadas, el adhesivo de dos componentes descrito anteriormente o un preparado correspondiente se aplica a los sustratos que se van a unir preferentemente con un grosor de capa de 0,1 a 20 g/m², particularmente preferentemente de 1 a 7 g/m², por ejemplo mediante raspado, cepillado, etc. Pueden usarse los procedimientos de revestimiento habituales, por ejemplo, el revestimiento con rodillo, el revestimiento con rodillo de grabado, el revestimiento con rodillo de grabado, el revestimiento con cepillo, el revestimiento con varilla, el revestimiento con spray, el revestimiento con cepillo de aire, el revestimiento con menisco, el revestimiento con cortina o el revestimiento por inmersión. Después de un breve tiempo opcional para que los componentes volátiles se desprendan (preferentemente después de 1 a 60 segundos), el sustrato de película revestido puede laminarse con un segundo sustrato de película, siendo la temperatura, por ejemplo, de 20 a 200 °C, preferentemente de 20 a 100 °C, y la presión, por ejemplo, de 100 a 3000 kN/m², preferentemente de 300 a 2000 kN/m². Los sustratos especialmente adecuados para el laminado de láminas compuestas son, por ejemplo, láminas poliméricas, en particular de polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno no orientado (CPP), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET), poliacetato, celofán, láminas poliméricas revestidas (depositadas por vapor) con metal, por ejemplo, aluminio (en resumen: láminas metalizadas) o láminas metálicas, por ejemplo, de aluminio. Las películas mencionadas pueden unirse entre sí o con una película de otro tipo, por ejemplo, películas de polímero con películas de metal, películas de polímero diferentes entre sí, etc. Las láminas mencionadas también pueden imprimirse con tintas, por ejemplo.

Una realización de la invención es una película compuesta obtenible mediante el procedimiento de laminación anterior, es decir, producida usando uno de los adhesivos de dos componentes descritos anteriormente. El material de la primera película se selecciona preferentemente entre OPP, CPP, PE, PET y PA y el material de la segunda película se selecciona preferentemente entre OPP, CPP, PE, PET, PA y lámina metálica. En una realización de la invención, la primera lámina y/o la segunda lámina está impresa o metalizada en el lado respectivo que está revestido con el adhesivo. El espesor de las películas de sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 µm, preferentemente de 5 a 40 µm. En las películas compuestas preferentes, el material de la película se selecciona del grupo que consiste en papel de aluminio, película de poliéster impresa, película de poliéster no impresa, película de poliamida impresa, película de poliamida no impresa, película de polipropileno, película de polietileno y combinaciones de las mismas.

En la laminación de película brillante, se lamina un primer sustrato con un segundo sustrato, en la que el primer sustrato es una película de polímero, preferentemente una película de polímero transparente, y el segundo sustrato es papel, cartón o cartulina, en la que el segundo sustrato está preferentemente impreso, y en la que la laminación se realiza preferentemente bajo presión y calentamiento. El laminado se realiza de la misma manera que la producción de las películas laminadas. Preferentemente, el laminado de película brillante se prepara usando el adhesivo de dos componentes descrito anteriormente, en el que el material de una película de polímero transparente (primer sustrato) se selecciona entre polipropileno orientado (OPP), polipropileno no orientado (CPP), polietileno (PE), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET), poliacetato y celofán, y en el que el material del segundo sustrato se selecciona entre papel, cartón y cartulina. Preferentemente, se usa una película oPP con tratamiento de corona como película de polímero para la laminación de la película brillante. En una realización de la invención, el segundo sustrato de la película brillante está coloreado o impreso en el lado que está revestido de adhesivo. El espesor de la película polimérica puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 µm, preferentemente de 5 a 40 µm.

También es un objetivo de la invención usar la composición curable de dos componentes descrita con más detalle anteriormente para el pegado en el procedimiento descrito con más detalle anteriormente, en el que la composición de dos componentes es

(a) contiene en un primer componente al menos un compuesto A que tiene al menos una unidad de tiocarbonato cíclico con una estructura de anillo de cinco miembros, tres de los cuales tienen la estructura -O-C(=O)-S-, siendo los dos miembros restantes del anillo de cinco miembros átomos de carbono; y

5 (b) en un segundo componente, al menos un compuesto de curado B seleccionado entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos amina primaria y grupos amina secundaria,

donde opcionalmente en el primer componente, en el segundo componente y/o en otro componente del adhesivo puede estar presente al menos un compuesto C que tenga al menos un grupo funcional reactivo con grupos SH.

10 También es un objetivo de la invención proporcionar productos de unión hechos de acuerdo con el procedimiento descrito con más detalle anteriormente.

También es un objetivo de la invención proporcionar una composición adhesiva curable de dos componentes, que

15 (a) en un primer componente, al menos un compuesto A que tenga un peso molecular superior a 1000 g/mol y que tenga al menos una unidad de tiocarbonato cíclico con una estructura de anillo de cinco miembros, tres de los cuales tienen la estructura -O-C(=O)-S-, siendo los dos miembros restantes del anillo de cinco miembros átomos de carbono; y

(b) en un segundo componente, al menos un compuesto de curado B seleccionado de entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos amina primaria y los grupos amina secundaria, en los que el al menos un grupo funcional puede estar también presente en forma reactiva latente y enmascarada; y

20 (c) opcionalmente, en el primer componente, en el segundo componente y/o en un componente adicional, está presente al menos un compuesto C que contiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos SH, preferentemente al menos un grupo con un enlace etilénicamente insaturado o al menos un grupo epoxi, donde, en el caso de los compuestos con grupos epoxi, éstos están presentes en el primer y/o en el componente adicional del adhesivo;

25 en la que el compuesto de curado B se usa en una cantidad tal que la cantidad n_B de grupos funcionales del compuesto de curado B es de 80 % en moles a 120 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico del compuesto A; y donde el compuesto C se usa en una cantidad tal que la cantidad de enlaces dobles n_{C3} reactivos con grupos SH es de 0 a 110 % en moles, preferentemente de 90 a 110 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico;

30 y en el que la composición adhesiva tiene una viscosidad nula a 70 °C, preferentemente inferior a 300 Pa s, inmediatamente después de la mezcla de los componentes en el estado aún no curado.

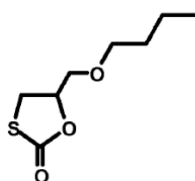
Las composiciones de acuerdo con la invención son, en particular, aquellas en las que la resistencia al cizallamiento de dos películas de tereftalato de polietileno unidas con una capa adhesiva de 3 µm y con una presión de contacto de 300000 Pa es superior a 1,5 N/15 mm después de 24 horas.

35 La presente invención se explicará ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

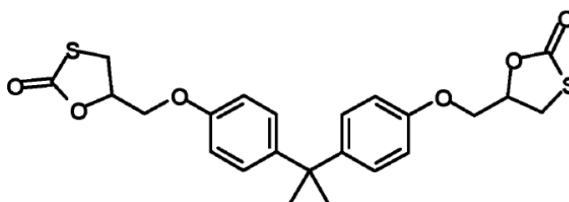
Ejemplos

40 Medición de la viscosidad cero: La viscosidad cero es el valor límite de la función de viscosidad a velocidades de cizallamiento infinitamente bajas. Se mide con un reómetro Anton Paar MCR 100 (software de evaluación US 200) en geometría placa/placa. Las muestras se miden en cizallamiento oscilante a una pequeña amplitud de cizallamiento del 10%. Temperatura 23°C (o como se especifique), rampa de frecuencia angular log 100-0,1 1/s, brecha de medición 0,5 mm, evaluación de acuerdo con Carreau-Gahleitner I, diámetro del sello 25 mm

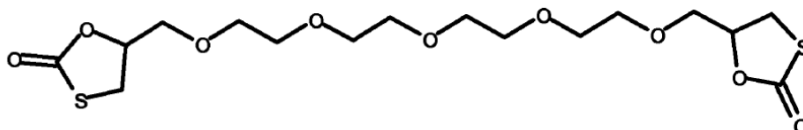
Estructura 1:



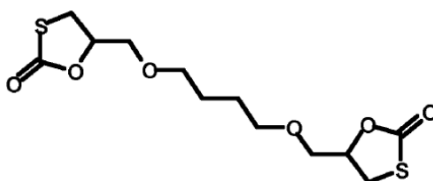
Estructura 2:



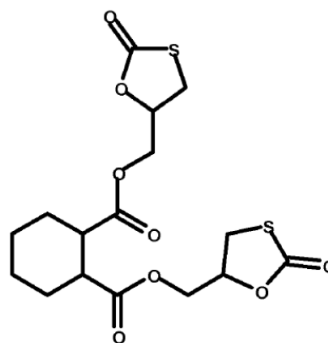
Estructura 3:



Estructura 4: ;



Estructura 5:



5

Ejemplo 1

Se mezclaron 3 g del compuesto de la estructura 1 con 1,75 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer® TMPTMA, BASF), luego se añadieron 1,6 g de polietilenimina (Lupasol® FG, BASF) y se mezclaron bien.

10 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable y a probetas de aluminio (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min.

En el acero inoxidable se encontró una resistencia a la tracción de 4,4 MPa, 5 MPa después de 9 días a temperatura ambiente y 6 MPa después de 16 días (siempre por fractura adhesiva).

15 En el aluminio se encontraron 3 MPa después de 48 h, después de 9 días y después de 16 días 4 MPa cada uno.

Las tasas de aplicación para los ensayos de cizallamiento por tracción son de 0,2 g/(2,54 cm)²

Ejemplo 2

Se mezclaron 2 g del compuesto de la estructura 1 con 0,6 g del compuesto de la estructura 2 y 1,46 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer®TMPTMA, BASF), después se añadieron 1,31 ml de 4,9-di-oxadodecano-1,12-diamina (Baxxodur® EC 280, BASF) mediante pipeteo.

- 5 La mezcla se aplicó a probetas de madera de haya (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2 cm x 4 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min.

Se encontró una resistencia a la tracción de 1 MPa, después de 8 días a temperatura ambiente 2 MPa (fallo cohesivo en cada caso)

Ejemplo 3

- 10 Se mezclaron 2 g del compuesto de la estructura 3 con 1,06 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer®TMPTMA, BASF), luego se añadieron 0,968 g de polietilenoimina (Lupasol® FG, BASF) y se mezclaron bien.

- 15 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 2,5 MPa (fractura mixta de adhesión/cohesión). Tras 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente, se constató una resistencia a la tracción de 2,7 MPa.

Ejemplo 4

Se mezclaron 2 g del compuesto de la estructura 3 con 1,06 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer®TMPTMA, BASF), luego se añadieron 0,668 g de 1,3-diaminometilciclohexano (TCI) y se mezclaron bien.

- 20 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 2,1 MPa (fractura mixta de adhesión/cohesión). Tras 8 días de almacenamiento a temperatura ambiente, se constató una resistencia a la tracción de 3 MPa.

Ejemplo 5

Se mezclaron 2 g del compuesto de la estructura 1 con 1,16 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer®TMPTMA, BASF), luego se añadieron 0,73 g de 1,3-(bisaminometil)-ciclohexano (Sigma-Aldrich) y se mezclaron bien.

Medición de la resistencia al cizallamiento a 23 °C

- 30 La mezcla se extendió inmediatamente sobre una película de PET (Hostaphan® RN 36) con una rasqueta en espiral (Erichsen Coater) (espesor de capa 12 µm) y se laminó otra película de PET y se laminó dos veces con un rodillo de 2 kg. Tras 24 horas a temperatura ambiente, la película compuesta se cortó en tiras de 15 mm de ancho. Las dos láminas del composite se sujetaron en un tractor abierto en un ángulo de 90° y se probó la resistencia al cizallamiento a 100 mm/min. Se encontró una resistencia al cizallamiento de 2 N/15 mm.

- 35 Una resistencia al cizallamiento superior a 1,5 N después de 24 h es particularmente adecuada para aplicaciones del adhesivo en envases flexibles y para que las láminas de película compuesta sean usables industrialmente.

Ejemplo 6:

- 40 Se mezclaron 2 g del compuesto de la estructura 4 con 1,4 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer®TMPTMA, BASF), se espesaron con 0,35 g de gel de sílice HDK H13L (Wacker); luego se añadieron 0,883 g de 1,3-diaminometilciclohexano (TCI) y se agitó bien.

La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 11,5 MPa (fractura adhesiva).

- 45 La mezcla se aplicó también a probetas de aluminio (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 5 MPa (fractura adhesiva).

- 50 La mezcla también se aplicó a probetas de ABS (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a

mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 2,5 MPa (fractura adhesiva).

Ejemplo 7:

5 Se mezclaron 2 g del compuesto de la estructura 5 con 1,12 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer® TMPTMA, BASF), se espesaron con 0,15 g de gel de sílice HDK H13L (Wacker); luego se añadieron 1,09 g de 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina (BASF) y se agitó bien.

10 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 5,7 MPa (fractura adhesiva).

15 La mezcla también se aplicó a probetas de aluminio (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 3,1 MPa (fractura adhesiva). La mezcla también se aplicó a probetas de ABS (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 3,3 MPa (fractura adhesiva).

Ejemplo 8:

20 Se mezcló 1 g del compuesto de la estructura 4 con 0,7 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (Laromer® TMPTMA, BASF), se espesó con 0,1 g de gel de sílice HDK H13L (Wacker); a continuación se añadieron 0,62 g de 1,4-bis-(3-aminopropil)-piperazina (BASF) y se mezcló bien.

25 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 9,4 MPa (fractura adhesiva).

La mezcla también se aplicó a probetas de aluminio (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 2,4 MPa (fractura adhesiva).

30 La mezcla también se aplicó a probetas de ABS (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 2,1 MPa (fractura adhesiva).

Ejemplo 9:

35 Se mezcló 1 g del compuesto de la estructura 4 con 1,59 g de dimetacrilato de glicerolato de bisfenol-A (Sigma Aldrich)), luego se añadieron 0,44 g de 1,3-diaminometilciclohexano (TCI) y se mezcló bien.

La mezcla se vuelve homogénea y fácilmente trabajable.

40 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 6,4 MPa (fractura adhesiva). Después de 48 h de curado, se almacenaron otras muestras de ensayo en la cabina de secado a 70°C en vapor en un recipiente cerrado durante 7 días. A continuación, se secó al aire durante 7 días a temperatura ambiente y se llevó a cabo un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Todavía se encontró una resistencia a la tracción de 2,4 MPa (fractura adhesiva).

Ejemplo 10:

45 Se mezcló 1 g del compuesto de la estructura 4 con 1,15 g de bisfenol -A a glicidil éter (BADGE) (Sigma Aldrich)), luego se añadieron 0,46 g de Jeffamine EDR 148 (Huntsman) y se mezcló bien.

50 La mezcla se aplicó a probetas de acero inoxidable (Rocholl GmbH) y se pegó y fijó con un solapamiento de 2,5 cm x 2,5 cm. Curado durante la noche a temperatura ambiente. Después de 12 h, las muestras de ensayo se pegaron a mano. Después de 48 horas, se realizó un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Se encontró una resistencia a la tracción de 15,3 MPa (fractura adhesiva).

ES 2 927 455 T3

Después de 48 h de curado, se almacenaron otras muestras de prueba en la cabina de secado a 70°C en vapor en un recipiente cerrado durante 7 días. A continuación, se secó al aire durante 7 días a temperatura ambiente y se llevó a cabo un ensayo de cizallamiento por tracción a 100 mm/min. Todavía se encontró una resistencia a la tracción de 5,4 MPa (fractura adhesiva).

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de pegado en el que dos sustratos se unen aplicando a la superficie de al menos uno de los sustratos un adhesivo líquido de dos componentes, curable y aún no curado, el cual

(a) en un primer componente contiene al menos un compuesto A que tiene al menos una unidad de tiocarbonato cíclico con una estructura de anillo de cinco miembros, tres de los cuales tienen la estructura -O-C(=O)-S-, en el que los dos miembros restantes del anillo de cinco miembros son átomos de carbono; y

(b) en un segundo componente contiene al menos un compuesto de curado B seleccionado de entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos amina primaria y los grupos amina secundaria, en los que el al menos un grupo funcional también puede estar presente en forma reactiva latente y enmascarada,

y en el que opcionalmente en el primer componente, en el segundo componente y/o en otro componente del adhesivo puede estar presente al menos un compuesto C que tenga al menos un grupo funcional reactivo con grupos SH.

2. El procedimiento de pegado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el grupo funcional reactivo con los grupos SH se selecciona entre grupos con enlace etilénicamente insaturado y grupos epoxi y al menos dos de los compuestos A, B y C son polifuncionales.

3. El procedimiento de pegado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque**

(a) El compuesto A es un número n_A de unidades de tiocarbonato cíclico, en el que n_A es un número entero mayor o igual a 1;

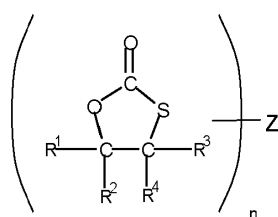
(b) el compuesto B tiene un número n_B de dichos grupos funcionales y un número n_{C2} de enlaces etilénicamente insaturados reactivos con grupos SH, en el que n_B es un número entero mayor o igual a 1 y n_{C2} es un número entero mayor o igual a 0; y

(c) opcionalmente, en el primer componente, en el segundo componente y/o en otro componente está presente al menos un compuesto C que contiene un número n_{C3} de grupos funcionales reactivos con grupos SH y n_{C3} es un número entero mayor o igual a 1;

con la condición de que al menos un número de n_A y la suma de $n_B + n_{C2}$ sea mayor o igual a 2;

y que si n_{C2} es cero, entonces o bien n_{C3} es mayor o igual que 2 o bien tanto n_A como n_B son mayores o iguales que 2 o bien tanto n_A como n_B y n_{C3} son mayores o iguales que 2.

4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto A tiene la fórmula (I)



(I)

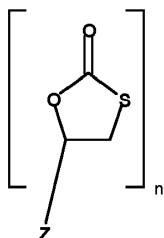
en la que R^1 a R^4 independientemente uno del otro, denotan hidrógeno o un grupo orgánico que tiene preferentemente hasta 50 átomos de C, donde alternativamente R^2 , R^4 y los dos átomos de C del grupo monotiocarbonato pueden formar juntos un anillo de cinco a diez miembros, y en el que uno de los grupos R^1 a R^4 es un grupo de enlace a Z, en el que el grupo de enlace puede ser también un enlace químico, n es un número entero mayor o igual a 1 y Z es hidrógeno o un grupo orgánico n-valente.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** tres de los grupos R^1 a R^4 de la fórmula I son hidrógeno y el grupo restante de R^1 a R^4 es el grupo de enlace a Z, en el que el grupo de enlace puede ser también un enlace químico.

6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado porque** el grupo de enlace a Z es un enlace simple o un grupo éter -CH₂-O- o un grupo éster -CH₂-O-C(=O)-.

7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** Z es un grupo orgánico n-valente que tiene hasta 50 átomos de C, que puede contener átomos de O, y n es un número de 2 a 5, preferentemente 2.

5 8. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto A tiene la fórmula (II)



(II)

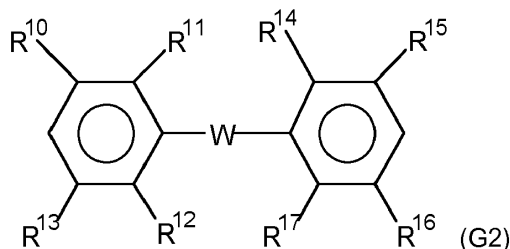
10 en la que n es un número mayor o igual a 1, preferentemente mayor o igual a 2, y Z representa hidrógeno o un grupo orgánico n-valente, preferentemente alquilo, arilo, alqueno o arilalquilo, donde el grupo Z puede estar sustituido o sin sustituir y donde el grupo Z puede estar interrumpido por O, halógeno, S, C=O, O-C=O, O-(C=O)-O o (C=O)-NR, donde R representa hidrógeno o un grupo orgánico.

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado porque** Z es un grupo alcoxileno o un grupo polialcoxileno de fórmula G1:



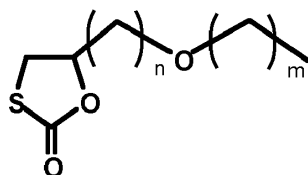
en la que V es un grupo alquileno C2 a C20 y m es un número mayor o igual a 1.

15 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado porque** Z es un grupo de fórmula G2:



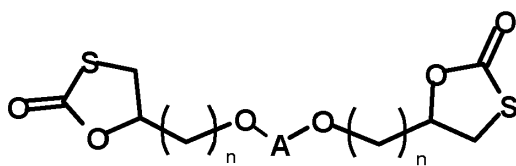
en la que W es un grupo orgánico bivalente que tiene hasta 10 átomos de carbono y R¹⁰ a R¹⁷ son independientemente H o un grupo alquilo C1 a C4.

20 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto A se selecciona del grupo que consiste en compuestos de fórmula (III)



(III)

en la que n es un número de 1 a 10, preferentemente 1, y m es un número de 0 a 9, preferentemente 1 a 5; y los compuestos de fórmula (IV)



(IV)

en la que n es un número de 1 a 10, preferentemente 1, y A es un grupo seleccionado entre $-Ph-CR_aR_b-Ph-$ y $-(CH_2-CH_2-O)_m-CH_2-CH_2-$,

en la que R_a y R_b son independientemente H o alquilo C1 a C4, preferentemente metilo; y m es un número de 0 a 10, preferentemente 1 a 5.

- 5
12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto B es un compuesto seleccionado entre las poliaminas que tienen al menos dos grupos amina primaria o secundaria.
- 10
13. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto B es un compuesto que tiene al menos dos grupos amina primaria.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, **caracterizado porque** los grupos funcionales reactivos con los grupos SH se seleccionan entre enlaces etilénicamente insaturados seleccionados entre enlaces dobles C-C (met)acrílicos, alílicos y vinílicos y enlaces triples C-C y entre grupos epoxi.
- 15
15. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos un componente adhesivo contiene al menos un compuesto C seleccionado entre tri(met)acrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilatos de alcanodiol de alcanodiolos C2 a C8.
- 20
16. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de curado B se usa en una cantidad tal que la cantidad n_B de grupos funcionales del compuesto de curado B es de 80 % en moles a 120 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico del compuesto A; y porque el compuesto C se usa en una cantidad tal que la cantidad de enlaces dobles reactivos n_{C3} es de 0 a 120 % en moles, preferentemente de 90 a 110 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico.
- 25
17. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo de dos componentes se aplica con una cantidad de aplicación de 0,5 a 1000 g/m², preferentemente de 1 a 100 g/m², más preferentemente de 10 a 70 g/m².
18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los sustratos a unir son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre metal, madera, vidrio, molduras de plástico, películas de plástico, papel y cartón.
- 30
19. El procedimiento de unión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se trata de un procedimiento de laminación para la producción de artículos laminados seleccionados entre películas brillantes, películas laminadas y artículos laminados con forma, que comprende las etapas de
- 35
- a) proporcionar un primer sustrato en forma de una primera película,
- b) proporcionar un segundo sustrato seleccionado entre el papel, una segunda película que puede ser igual o diferente de la primera película, y molduras,
- c) proporcionar un adhesivo de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16; y
- d) aplicar el adhesivo de dos componentes al primer sustrato y/o al segundo sustrato, opcionalmente dejar que se seque y laminar el primer sustrato con el segundo.
- 40
20. El procedimiento de unión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo contiene al menos un catalizador para catalizar la reacción de los grupos carbonato cíclico del compuesto A con los grupos funcionales del compuesto de curado B o que el adhesivo contiene al menos un catalizador o iniciador para catalizar o iniciar la reacción de los grupos SH entre sí o la reacción de los grupos SH con los enlaces dobles etilénicamente insaturados.

21. El procedimiento de unión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la unión se realiza a temperaturas inferiores o iguales a 30°C, preferentemente sin calentamiento.
22. Uso de una composición curable de dos componentes para unir en un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la composición de dos componentes
- 5 (a) en un primer componente contiene al menos un compuesto A que tiene al menos una unidad de tiocarbonato cíclico con una estructura de anillo de cinco miembros, tres de los cuales tienen la estructura -O-C(=O)-S-, siendo los dos miembros restantes del anillo de cinco miembros átomos de carbono; y
- (b) en un segundo componente, contiene al menos un compuesto de curado B seleccionado de entre los
- 10 compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos amina primaria y los grupos amina secundaria,
- en el que opcionalmente en el primer componente, en el segundo componente y/o en otro componente del adhesivo puede estar presente al menos un compuesto C que tiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos SH.
23. Producto de unión fabricado de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.
- 15 24. Una composición adhesiva de dos componentes curable, la cual
- (a) en un primer componente, contiene al menos un compuesto A que tiene un peso molecular superior a 1000 g/mol y que tiene al menos una unidad de tiocarbonato cíclico con una estructura de anillo de cinco miembros, tres de los cuales tienen la estructura -O-C(=O)-S-, siendo los dos miembros restantes del anillo de cinco miembros átomos de carbono; y
- 20 (b) en un segundo componente, contiene al menos un compuesto de curado B seleccionado de entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos amina primaria y los grupos amina secundaria, en los que el al menos un grupo funcional puede estar también presente en forma enmascarada, latentemente reactiva; y
- (c) opcionalmente, en el primer componente, en el segundo componente y/o en un componente adicional, está
- 25 presente al menos un compuesto C que contiene al menos un grupo funcional reactivo con grupos SH, preferentemente al menos un grupo con un enlace etilénicamente insaturado o al menos un grupo epoxi, donde, en el caso de los compuestos con grupos epoxi, éstos están presentes en el primer y/o en el componente adicional del adhesivo;
- en la que el compuesto de curado B se usa en una cantidad tal que la cantidad n_B de grupos funcionales del compuesto de curado B es de 80 % en moles a 120 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico del compuesto A; y donde el compuesto C se usa en una cantidad tal que la cantidad de enlaces dobles n_{C3} reactivos con grupos SH es de 0 a 110 % en moles, preferentemente de 90 a 110 % en moles, en base a la cantidad n_A de grupos tiocarbonato cíclico;
- 30 y en la que la composición adhesiva, inmediatamente después de la mezcla de los componentes en el estado aún no curado, tiene preferentemente una viscosidad cero a 70 °C de menos de 300 Pa s.
- 35 25. Una composición adhesiva de dos componentes curable de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** la resistencia al despegue de dos películas de tereftalato de polietileno unidas con una capa adhesiva de 3 µm y con una presión de contacto de 300000 Pa es superior a 1,5 N/15 mm después de 24 horas.