



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 748**

51 Int. Cl.:
C08G 18/80 (2006.01)
C09J 175/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05018744 .2**
86 Fecha de presentación : **30.08.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1634904**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Prepolímeros de poliuretano bloqueados como sustancias adhesivas.**

30 Prioridad: **08.09.2004 DE 10 2004 043 342**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

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

72 Inventor/es: **Wintermantel, Matthias;**
Gürtler, Christoph;
Schelhaas, Michael;
Trinks, Rainer y
Meckel, Walter

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

DESCRIPCIÓN

Prepolímeros de poliuretano bloqueados como sustancias adhesivas.

5 La invención se refiere a nuevos sistemas reactivos a base de prepolímeros de poliuretano bloqueados, a un procedimiento para su producción y a su uso en composiciones de sustancia adhesiva.

10 El bloqueo de prepolímeros de poliuretano o poliisocianatos para la protección temporal de los grupos isocianato es un procedimiento de trabajo conocido y se describe por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, páginas 61-70. Una visión general de agentes de bloqueo en principio más adecuados se encuentra por ejemplo en Wicks *et al.* en Progress in Organic Coatings 1975, 3, páginas 73-79, 1981, 9, páginas 3-28 y 1999, 36, páginas 148-172. Las composiciones que pueden endurecerse, que contienen prepolímeros de poliuretano o poliisocianatos, encuentran uso por ejemplo en lacas de poliuretano (PUR) o sustancias adhesivas de poliuretano (PUR).

15 Así describe el documento DE-A 199 63 585 una composición de sustancia adhesiva fundida, que contiene un prepolímero que presenta grupos isocianato, que puede obtenerse haciendo reaccionar poliésteres lineales, al menos parcialmente cristalinos en mezcla con poliésteres lineales y dado el caso poliésteres amorfos con diisocianatos, estando bloqueados los grupos isocianato reactivos parcial o completamente con agentes de bloqueo conocidos y diaminas y/o sus aductos epoxídicos como componente reticulante.

20 En el documento EP-A 0 419 928 se describen sustancias adhesivas de poliuretano que pueden reticularse con la influencia de calor, predominantemente lineales, al menos parcialmente cristalinas a temperatura ambiente, de un solo componente y estables en almacenamiento a base de un prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato bloqueados con agentes de bloqueo monofuncionales conocidos a partir de la química de poliuretano, al menos parcialmente cristalino y al menos un agente reticulante o de alargamiento de la cadena NH y/u OH funcional.

25 También en el documento US-B 4 798 879 se dan a conocer isocianatos bloqueados como sustancias de contenido de un sistema de sustancia adhesiva. Allí se describe un sistema de dos componentes que fragua rápidamente a temperatura ambiente, compuesto por un prepolímero que contiene grupos isocianato bloqueados y aminas primarias como endurecedor.

30 El agente de bloqueo desempeña en estas composiciones de sustancia adhesiva las siguientes tareas: por un lado evita la reacción anticipada de los grupos NCO bloqueados con esto con los componentes reticulantes en OH y/o NH, y por otro lado regula el endurecimiento de las sustancias adhesivas mediante su propiedad específica de desbloqueo en un intervalo de temperatura determinado. Además se obtiene como resultado una elevada estabilidad en almacenamiento de las composiciones de sustancia adhesiva, dado que se evita una reacción secundaria no deseada con trazas de agua, que llegan a las sustancias adhesivas durante la producción o en el almacenamiento y que conducen a un aumento de la viscosidad y posteriormente al endurecimiento antes del tratamiento.

40 Además de estas propiedades deseadas, los agentes de bloqueo individuales tienen sin embargo también inconvenientes, tales como por ejemplo rentabilidad insuficiente, problemas medioambientales y efectos fisiológicos críticos.

45 Mediante la separación del agente de bloqueo se liberan compuestos orgánicos volátiles. Estos permanecen por regla general en la capa adhesiva y actúan allí como agentes de ablandamiento e influyen debido a esto de manera no ventajosa al perfil de propiedades de aplicación técnica de la formulación de sustancia adhesiva. En la separación del agente de bloqueo se trata además de una reacción de equilibrio. Dado que el agente de bloqueo separado permanece en la junta adhesiva, el desbloqueo transcurre de manera incompleta, lo que conduce a una reticulación incompleta de la sustancia adhesiva. También debido a esto se empeora considerablemente el perfil de propiedades de aplicación técnica de la sustancia adhesiva. Sin embargo, si los agentes de bloqueo separados pueden abandonar la capa de sustancia adhesiva, entonces su fuga en forma de gas puede conducir a una formación de burbujas en la capa de sustancia adhesiva y con ello igualmente a una resistencia reducida del compuesto adhesivo.

50 En el documento WO-A 03/004545 se dan a conocer prepolímeros de poliisocianato y poliisocianatos orgánicos bloqueados, libres de separador, en los que se usan como agentes de bloqueo cetonas cíclicas CH-ácidas especiales. La reticulación de los isocianatos bloqueados se realiza sin separación, es decir liberación del agente de bloqueo, con polioles a temperaturas en el intervalo desde 110°C hasta 140°C en el plazo desde 15 hasta 30 minutos o a temperaturas desde 300°C hasta 400°C en el plazo de 2 minutos. Además se menciona que los poliisocianatos bloqueados según la invención también pueden endurecerse con di- o poliaminas. Esta reacción debe realizarse preferiblemente a temperatura ambiente. Sin embargo las condiciones de reacción anteriormente mencionadas impiden una amplia utilización de este sistema como sustancia adhesiva, dado que se dañan irreversiblemente un gran número sustratos a temperaturas desde 110°C hasta 130°C durante una duración desde 15 hasta 30 minutos. Además, estas condiciones de reticulación tampoco son adecuadas muchas veces desde el punto de vista económico (coste energético).

65 El documento DE-A 102 60 300 da a conocer agentes reticulantes de esmalte en polvo a base de agentes reticulantes de poliuretano bloqueados, libres de separador. El bloqueo se realiza igualmente con cetonas cíclicas CH-ácidas especiales. El endurecimiento se realiza con endurecedores de esmalte en polvo conocidos a temperaturas entre 110°C y 220°C durante un periodo de tiempo desde 1 hasta 6 minutos. También aquí las condiciones de reticulación son prohibitivas por los motivos ya mencionados para la utilización como sustancia adhesiva.

El documento DE-A 102 60 299 describe prepolímeros de poliuretano bloqueados, libres de separador, con cetonas cíclicas CH-ácidas especiales a base de poliéteres y sistemas reactivos que endurecen a temperatura ambiente producidos a partir de los mismos y su uso para la producción de sustancias adhesivas, masas de juntas, piezas moldeadas y revestimientos. El endurecimiento de los prepolímeros bloqueados se realiza con poliaminas con un peso molecular entre 60 g/mol y 500 g/mol o con polieteraminas que por ejemplo se venden por Huntsman bajo el nombre comercial Jeffamin®. El endurecimiento de estos sistemas se realiza a temperatura ambiente en el plazo de pocos minutos a horas. Se trata de un sistema de dos componentes (2K) que debido al tiempo de endurecimiento corto presenta sólo un tiempo de tratamiento (periodo de aplicación) muy limitado. Esto puede conducir, por ejemplo en el caso del pegado de sustratos de gran superficie, a problemas de tratamiento técnicos.

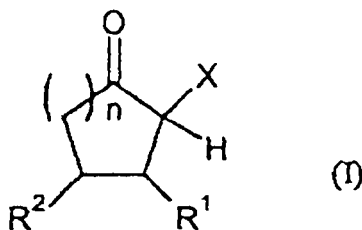
Por consiguiente, el objetivo de la presente invención consistía en la preparación de un sistema reactivo a base de prepolímeros de poliuretano (PUR) bloqueados como formulaciones de sustancia adhesiva, que reaccionan libres de emisión, es decir sin separación de un agente de bloqueo, que son estables en almacenamiento a temperatura ambiente, reticulan a temperaturas bajas y simultáneamente presentan un periodo de aplicación o tiempo de tratamiento lo suficientemente largo.

Se encontró que los sistemas reactivos a base de prepolímeros de PUR, que están bloqueados con compuestos CH-ácidos especiales, son muy adecuados como componentes reticulantes para las composiciones de sustancia adhesiva que pueden activarse térmicamente. Estos prepolímeros de poliisocianato bloqueados especiales pueden combinarse con componentes de reacción OH funcionales, en los que el componente OH experimenta una activación por un componente amino en la posición β , y endurecerse sin separación de sustancias volátiles a temperatura ambiente durante varias horas o a temperaturas entre 50°C y 90°C en el plazo desde minutos hasta horas.

Son objeto de la presente invención los sistemas reactivos que contienen

A) uno o varios prepolímeros de poliuretano bloqueados a base de

- i) al menos un diisocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático con un contenido en grupos NCO libres desde el 5% hasta el 60% en peso,
- ii) un componente polioli, que contiene al menos un poliesterpolioli y/o al menos un polieterpolioli y/o al menos un policarbonatopolioli,
- iii) cetonas cíclicas CH-ácidas de fórmula (I) general como agentes bloqueantes,



en la que

X representa un grupo aceptor de electrones,

R¹ y R² independientemente entre sí los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, (ciclo)alquil(C₁-C₂₀) éster o amida, aril(C₆-C₂₄) éster o amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con de 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

n es un número entero desde 0 hasta 5,

presentando el prepolímero de PUR que contiene grupos isocianato un contenido en grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) desde el 0,1% hasta el 20% en peso,

B) uno o varios compuestos OH funcionales en los que el componente OH experimenta una activación por un componente amino en la posición β ,

C) dado el caso catalizadores y

D) dado el caso otros aditivos.

Como componente i) los diisocianatos adecuados para la producción de los prepolímeros A) de poliuretano bloqueados son por ejemplo aquellos con contenidos en isocianato desde el 5% hasta el 60% en peso, (con respecto al diisocianato) con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, tales como por

ejemplo 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianato de pentano, 1,5-diisocianato de 2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato de hexano, 1,10-diisocianato de decano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato de metilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato de metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato de naftalina o 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-benceno.

Como componente i) de diisocianato los diisocianatos preferidos son 1,6-diisocianato de hexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato de metilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI).

Los componentes i) de partida adecuados son también poliisocianatos producidos mediante la modificación de estos diisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazintriona, uretano, alofanato, acilurea, biuret y/o oxadiazintriona, tal como se describen por ejemplo por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200 o los documentos DE-A 16 70 666, DE-A 19 54 093, DE-A 24 14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 37 00 209, DE-A 39 00 053, DE-A 39 28 503, EP-A 336 205, EP-A 339 396 y EP-A 798 299.

Como componentes ii) los polioles adecuados para la producción de los prepolímeros A) de poliuretano bloqueados son por ejemplo poliesterpolioles y/o polieterpolioles y/o policarbonatopolioles en sí conocidos por el experto a partir de la química de poliuretano.

Como componente ii) de poliol son adecuados por ejemplo los poliesterpolioles con un peso molecular desde aproximadamente 200 g/mol hasta aproximadamente 10000 g/mol, preferiblemente desde aproximadamente 1000 g/mol hasta aproximadamente 6000 g/mol. Así pueden usarse por ejemplo poliesterpolioles que se producen haciendo reaccionar alcoholes de bajo peso molecular, especialmente etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona. Igualmente como alcoholes polifuncionales para la producción de poliesterpolioles son adecuados 1,4-hiroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Otros poliesterpolioles adecuados pueden producirse mediante policondensación. Así pueden condensarse alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con una cantidad mínima de ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos, o sus derivados reactivos, para dar poliésterpolioles. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido adípico o ácido succínico y sus homólogos superiores con hasta 16 átomos de C, además ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos, especialmente los ácidos ftálicos isómeros, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Como ácidos tricarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido cítrico o ácido trimelítico. Los ácidos mencionados pueden utilizarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos. Los alcoholes especialmente adecuados son hexanodiol, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilpropanoato o trimetilolpropano o mezclas de dos o más de los mismos. Los ácidos especialmente adecuados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico o ácido dodecanodioico o sus mezclas.

Los poliesterpolioles con alto peso molecular comprenden por ejemplo los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferiblemente difuncionales (dado el caso junto con cantidades reducidas de alcoholes trifuncionales) y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferiblemente difuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres pueden utilizarse (cuando sea posible) también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes con preferiblemente de 1 a 3 átomos de C. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Pueden estar sustituidos dado el caso por ejemplo con grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos. Como ácidos policarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido dimérico o ácido trimérico o mezclas de dos o más de los mismos.

También pueden utilizarse los poliésteres que pueden obtenerse a partir de lactonas, por ejemplo a base de ϵ -caprolactona, también denominada "policaprolactona", o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico.

Sin embargo pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Los poliesterpolioles de este tipo pueden producirse por ejemplo mediante la apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene ácido graso olefinicamente insaturado al menos parcialmente, con uno o varios alcoholes con de 1 a 12 átomos de C y transesterificación parcial posterior de los derivados de triglicéridos para dar alquil esterpolioles con de 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

El experto conoce en sí los polieterpolioles adecuados como componente ii) de poliol a partir de la química de poliuretano. Estos se obtienen normalmente partiendo de compuestos OH o NH funcionales polifuncionales de bajo peso molecular como iniciadores mediante la reacción con éteres cíclicos o mezclas de diferentes éteres cíclicos. A

este respecto se usan como catalizadores bases tales como KOH o sistemas que se basan en cianuros de doble metal. Los procedimientos de producción adecuados para esto son estado de la técnica y se dan a conocer por ejemplo en el documento US-B 6 486 361 o L.E.St. Pierre, Polyethers Part I, Polyalkylene Oxide and other Polyethers, Editor: Norman G. Gaylord; High Polymers Vol. XIII; Interscience Publishers; Newark 1963; página 130 y siguientes.

Los iniciadores adecuados presentan preferiblemente de 2 a 8, con especial preferencia de 2 a 6 átomos de hidrógeno capacitados para la poliadición con éteres cíclicos. Los compuestos de este tipo son por ejemplo agua, etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, bisfenol-A, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol.

Como éteres cíclicos se tienen en consideración óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epíclorhidrina u óxido de estireno o tetrahidrofurano.

Preferiblemente se usan en el componente ii) poliéteres que se basan en los iniciadores mencionados anteriormente con unidades de óxido de propileno, óxido de etileno y/o tetrahidrofurano, con especial preferencia con unidades de óxido de propileno y/o óxido de etileno.

Los polieterpolioles adecuados como componente ii) de polioliol presentan pesos moleculares entre aproximadamente 200 g/mol y 20000 g/mol, preferiblemente entre aproximadamente 500 g/mol y 12000 g/mol y con especial preferencia entre aproximadamente 1000 g/mol y aproximadamente 8000 g/mol.

Los policarbonatopolioles adecuados como componente ii) de polioliol, que son esencialmente lineales y disponen de al menos dos grupos OH, preferiblemente terminales, pueden obtenerse por ejemplo mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, o fosgeno.

La proporción de los componentes i) e ii) uno con respecto a otro se mide de modo que da como resultado una proporción molar de grupos NCO con respecto a grupos OH desde 1,2 hasta 4,0, preferiblemente desde 1,4 hasta 3,0.

La reacción de los componentes i) e ii) en la producción de los prepolímeros A) de poliuretano se realiza por ejemplo de manera que los polioles líquidos a temperatura ambiente se mezclan con un exceso de los poliisocianatos y la mezcla homogénea se agita hasta obtener un valor de NCO constante. Como temperatura de reacción se seleccionan de 40°C a 180°C, preferiblemente de 50°C a 140°C. Lógicamente puede realizarse la producción de los prepolímeros A) de poliuretano de manera continua en una cascada de caldera con agitación o unidad de mezclado adecuada, tal como por ejemplo mezcladoras que giran rápidamente según el principio de rotor-estator.

Lógicamente es posible modificar los poliéster- y/o polieter- y/o policarbonatopolioles o una parte de los mismos con una cantidad mínima de diisocianatos, preferiblemente 1,6-diisocianato de hexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato de metilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) y/o 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), y después de que la reacción haya finalizado, hacer reaccionar los polioles que contienen grupos uretano con un exceso de diisocianatos para dar los prepolímeros A) de poliuretano.

Dado el caso también pueden añadirse en caso deseado en la reacción de i) con ii) para dar prepolímeros de poliuretano, catalizadores para acelerar la reacción NCO/OH y/o disolventes.

Como catalizadores son adecuados los compuestos organometálicos o amínicos en sí conocidos a partir de la química de poliuretano.

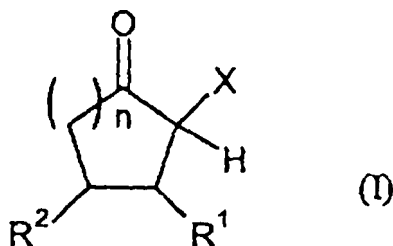
Como catalizadores amínicos son adecuados las aminas terciarias tales como por ejemplo trietilamina, dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietil éter, 1,8-diaza-biciclo-5,4,0-undeceno-7 (DBU) y N,N'-dimorfoli-nodietil éter (DMDEE) y compuestos de alcanolamina, tales como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetil-aminoetanol.

Son igualmente adecuados por ejemplo los compuestos organometálicos de estaño, plomo, hierro, titanio, bismuto o zirconio, tales como por ejemplo cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferiblemente sales de estaño, tales como dioctoato de estaño, acetato, etilhexoato y dietilhexoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño y/o mercapturo de dibutildilaurilestaño y carboxilato de dialquil-estaño (IV). También son útiles óxidos y sulfuros así como tiolatos de estaño. Los compuestos concretos son por ejemplo óxido de bis(tributilestaño), óxido de bis(trioctilestaño), bis(2-etil-hexiltiolato) de dibutil- y dioctilestaño, didodeciltiolato de dibutil- y dioctilestaño. Además han dado buenos resultados como catalizadores compuestos de Ti, especialmente compuestos de O-alkil-Ti(IV), con grupos alquilo tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, preferiblemente etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo y con especial preferencia butilato de Ti(IV). Como compuestos de organobismuto se utilizan especialmente carboxilatos de bismuto, teniendo los ácidos carboxílicos de 2 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 14 átomos.

En el caso de que se utilicen catalizadores, su cantidad con respecto a la cantidad total de los componentes i) e ii) que reaccionan asciende a del 0,01% al 8% en peso, preferiblemente del 0,1% al 5% en peso.

ES 2 286 748 T3

Los compuestos iii) de partida para la producción de los prepolímeros A) de poliuretano bloqueados son cetonas cíclicas CH-ácidas de fórmula (I) general,



en la que

X representa un grupo aceptor de electrones,

R¹ y R² independientemente entre sí representan los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, (ciclo)alquil(C₁-C₂₀) éster o amida, aril(C₆-C₂₄) éster o amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con de 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

y

n es un número entero desde 0 hasta 5.

En el caso del grupo X aceptor de electrones en la fórmula (I) puede tratarse de todos los sustituyentes que conducen a una CH-acidez del hidrógeno en la posición α. Éstos pueden ser por ejemplo grupos éster, grupos amida, grupos sulfóxido, grupos sulfona, grupos nitro, grupos fosfonato, grupos nitrilo, grupos isonitrilo, grupos carbonilo o grupos polihaloalquilo tales como también halógenos, especialmente flúor y cloro. Se prefieren grupos éster y nitrilo, se prefieren especialmente los grupos éster metílico de ácido carboxílico y éster etílico de ácidos carboxílicos.

Los compuestos iii) de partida adecuados son también compuestos similares a la fórmula (I) general, cuyo anillo contiene dado el caso heteroátomos, tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno. Si se encuentra un heteroátomo en el anillo, entonces el elemento estructural preferido es una lactona o tiolactona.

La cetona cíclica activada de fórmula (I) presenta preferiblemente un tamaño de anillo de 5 (n= 1) ó 6 (n= 2).

Los compuestos iii) de partida preferidos son éster 2-carboxietílico y éster 2-carboximetílico de ciclopentanona, nitrilo del ácido ciclopentanona-2-carboxílico, éster 2-carboxietílico y éster 2-carboximetílico de ciclohexanona o ciclopentanona-2-carbonilmetilo. Se prefieren especialmente éster 2-carboxietílico y éster 2-carboximetílico de ciclopentanona así como éster 2-carboxietílico y éster 2-carboximetílico de ciclohexanona. Los sistemas de ciclopentanona pueden obtenerse de manera técnicamente fácil mediante una condensación de Dieckmann de éster dimetílico del ácido adípico o éster dietílico del ácido adípico. El éster 2-carboximetílico de ciclopentanona puede producirse mediante hidrogenación del éster metílico del ácido salicílico.

El bloqueo de los prepolímeros de poliuretano producidos mediante la reacción de i) e ii) con las cetonas iii) cíclicas se realiza en general en presencia de un catalizador, utilizándose de 0,8 moles a 1,2 moles de la cetona cíclica por equivalente de grupos isocianato de los prepolímeros de poliuretano terminados con grupos isocianato reactivos que han de bloquearse. Preferiblemente se hace reaccionar un equivalente de grupos isocianato del componente de poliisocianato que ha de bloquearse con 1 equivalente de agente de bloqueo.

Como catalizadores para acelerar la reacción son adecuadas las bases de metal alcalino y alcalinotérreo, tales como por ejemplo carbonato de sodio en polvo (sosa). También pueden utilizarse según la cetona iii) cíclica usada fosfato de trisodio o bases de amina tales como Dabco® (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano). También son adecuados los carbonatos de los metales del segundo grupo secundario. Preferiblemente se utilizan carbonato de sodio o carbonato de potasio. Como alternativa, la reacción de la cetona iii) cíclica con el prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO producido a partir de i) e ii) puede realizarse también en presencia de sales de zinc como catalizadores. Se prefiere especialmente la reacción con 2-etilhexanoato de zinc. También pueden usarse mezclas de catalizadores.

Estos catalizadores se añaden en general en una cantidad desde el 0,01% hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,05% al 3% en peso, con especial preferencia del 0,07% al 1% en peso, con respecto al componente de poliisocianato utilizado.

La reacción puede realizarse a de 0°C a 140°C. Se prefiere un intervalo de temperatura desde 15°C hasta 90°C.

El bloqueo puede realizarse en sustancia o sin embargo en presencia de disolventes adecuados. Los disolventes adecuados son los disolventes para lacas habituales, tales como por ejemplo acetato de butilo, acetato de metoxipropilo,

metiletil cetona, acetona, N-metil-2-pirrolidona, tolueno, xileno o nafta disolvente, tal como se ofrece por ejemplo por la empresa Exxon-Chemie como disolvente que contiene compuestos aromáticos (Solvesso 100®), así como mezclas de los disolventes mencionados.

Además de las cetonas iii) cíclicas utilizadas según la invención pueden usarse conjuntamente igualmente otros agentes de bloqueo conocidos a partir de la química de poliuretano en la producción de los poliisocianatos bloqueados, ascendiendo el porcentaje de compuestos de fórmula (I) al menos al 30% en peso, preferiblemente al 50% en peso, con especial preferencia al 100% en peso. Otros agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo diisopropilamina, éster dietílico del ácido malónico, acetoacetato de etilo, acetonoxima, butanonoxima, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo.

Los prepolímeros A) de poliuretano bloqueados que pueden obtenerse de esta manera presentan en general un contenido en grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) desde el 0,1% hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 15,6% en peso, con especial preferencia desde el 0,1% hasta el 14% en peso. Son adecuados de manera excelente como componentes de partida para la producción de los sistemas reactivos según la invención.

En el caso de los compuestos OH funcionales del componente B) se trata de polioles, cuyos grupos OH experimentan una activación por componentes amino en la posición β . Tales componentes de reacción funcionales mixtos pueden ser por ejemplo etanolamina, metiletanolamina, dimetiletanolamina, dietanolamina, metildietanolamina o también aminoetanol multifuncionales. Un componente de reacción funcional mixto preferido es por ejemplo la N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxiethyl)-etilendiamina o N,N-bis(2-hidroxiethyl)amina.

Para la producción de los sistemas reactivos según la invención se combinan los prepolímeros A) de poliuretano bloqueados con los componentes B) de reacción OH funcionales mencionados en cantidades tales que a cada grupo isocianato bloqueado y dado el caso libre le corresponden de 0,6 a 1,4, preferiblemente de 0,8 a 1,2 y con especial preferencia de 0,9 a 1,1 grupos reactivos frente a isocianatos.

Los sistemas reactivos así obtenidos pueden contener dado el caso catalizadores C) adecuados, que posibilitan ya a temperatura ambiente o aceleran con aporte de calor una reticulación.

Los catalizadores C) adecuados son por ejemplo DBTL (dilaurato de dibutilestano), 2-etilhexanoato de titanio, tetraisopropilato de titanio así como otros compuestos de titanio (IV) de uso corriente, 2-etilhexanoato de zirconio así como otros compuestos de zirconio (IV) de uso corriente, trietilato de aluminio, trifluorometansulfonato de escandio, 2-etilhexanoato de itrio, trifluorometansulfonato de itrio, 2-etilhexanoato de lantano, trifluorometansulfonato de lantano, 2-etilhexanoato de cobalto, 2-etilhexanoato de cobre, trifluorometansulfonato de indio, acetilacetato de galio, acetilacetato de níquel, 2-etilhexanoato de litio, trifluorometansulfonato de litio, 2-etilhexanoato de sodio, acetato de sodio, trifluorometansulfonato de sodio, 2-etilhexanoato de magnesio, trifluorometansulfonato de magnesio, 2-etilhexanoato de calcio, trifluorometansulfonato de calcio, 2-etilhexanoato de zinc, ditiocarbamato de zinc, acetilacetato de zinc, tetrametilheptadionato de zinc, salicilato de zinc, cloruro de zinc así como otros compuestos de zinc (II) de uso corriente, 2-etilhexanoato de bismuto así como acetato de bismuto.

Los catalizadores C) preferidos son compuestos de zinc y bismuto, se prefieren especialmente 2-etilhexanoato de zinc y 2-etilhexanoato de bismuto.

Estos catalizadores se utilizan en general en una cantidad desde el 0,00001% hasta el 2,0%, preferiblemente desde el 0,05% hasta el 1,0%, con especial preferencia desde el 0,01% hasta el 0,7% en peso con respecto a la composición del sistema reactivo.

Los sistemas reactivos pueden contener además de los componentes mencionados anteriormente adicionalmente aún aditivos D) conocidos a partir de la tecnología de sustancias adhesivas como agentes auxiliares de formulación. Tales aditivos son por ejemplo los agentes de ablandamiento, materiales de relleno, pigmentos, agentes secantes, agentes protectores de la luz, antioxidantes, agentes tixótrópicos, mediadores de la adherencia y dado el caso otros adyuvantes y aditivos habituales.

Como materiales de relleno adecuados se mencionan a modo de ejemplo hollín, ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirógenos, cretas minerales y cretas de precipitación.

Los agentes de ablandamiento adecuados son por ejemplo ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido adípico, ésteres del ácido alquilsulfónico de fenol o ésteres del ácido fosfórico.

Como agentes tixótrópicos se mencionan a modo de ejemplo ácidos silícicos pirógenos, poliamidas, productos secuenciales de aceite de ricino hidratados o también poli(cloruro de vinilo).

Los agentes secantes adecuados son especialmente compuestos de alcoxisililo, tales como por ejemplo viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, así como sustancias inorgánicas tales como por ejemplo óxido de calcio (CaO) y compuestos que portan grupos isocianato tales como por ejemplo isocianato de tosilo.

ES 2 286 748 T3

Como mediadores de la adherencia se utilizan los silanos funcionales conocidos, tales como por ejemplo amino-silanos del tipo mencionado anteriormente, pero también N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxi- y/o N-aminoetil-3-aminopropilmetil-dimetoxisilano, epoxisilanos y/o mercaptosilanos.

5 La producción de los sistemas reactivos según la invención a partir de A) y B) y dado el caso C) y/o D) se realiza preferiblemente a temperaturas desde -20°C hasta 50°C y con especial preferencia a temperaturas desde 0°C hasta 40°C.

10 Los sistemas reactivos según la invención pueden usarse para la producción de sustancias adhesivas, sustancias de juntas, revestimientos, pastas de relleno o piezas moldeadas. Se prefiere el uso de los sistemas reactivos según la invención para la producción de sustancias adhesivas.

15 Los sistemas reactivos según la invención son adecuados para pegar los más diversos materiales, tales como por ejemplo metal, plástico, vidrio, madera, piel y materiales textiles, uno con otro o uno debajo de otro.

También es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de sistemas compuestos, caracterizado porque las piezas de unión que han de pegarse se revisten por un lado o bien por los dos lados con los sistemas reactivos según la invención.

20 Igualmente son objeto de la presente invención los sistemas compuestos que contienen los sistemas reactivos según la invención como agentes de revestimiento.

25 Según la composición seleccionada de los sistemas reactivos según la invención, éstos se endurecen en condiciones ambientales, es decir a temperaturas desde preferiblemente -30°C hasta 50°C y una humedad relativa desde preferiblemente el 10% hasta el 90% en el plazo desde horas hasta algunos días. Mediante un aumento de la temperatura, es decir por encima de 50°C, preferiblemente a temperaturas desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 100°C y con especial preferencia a temperaturas desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 80°C, el endurecimiento puede acelerarse adicionalmente, lo que puede ser deseable en la práctica. Entonces los sistemas reactivos según la invención se endurecen según la composición seleccionada en el plazo desde unos cuantos minutos hasta 30 algunas horas.

La invención se aclara mediante los siguientes ejemplos.

35 Ejemplos

En los siguientes ejemplos los datos en porcentaje se refieren al peso.

40 Las viscosidades se determinaron a una temperatura de medición de 23°C con ayuda del viscosímetro de rotación Viskotester VT 550 de la empresa Thermo Haake, Karlsruhe, DE con la probeta graduada SV y el dispositivo de medición SV DIN 2.

La determinación del contenido en NCO de los prepolímeros o mezclas de reacción se realizó según la norma DIN EN 1242.

45

Compuestos de partida

Se obtuvo el éster 2-carboxietílico de ciclopentanona de la empresa Fluka.

50

Se obtuvo N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina de la empresa Fluka y se utilizó sin otra purificación.

Producción de los prepolímeros de poliuretano bloqueados con cetonas cíclicas α -ácidas

55

Prepolímero A de poliuretano bloqueado

60 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml con refrigerador de reflujo y termómetro interno se disponen en una atmósfera de nitrógeno 100,8 g (0,30 equivalentes) de un prepolímero-NCO de HDI y un polieterdiol (Desmodur® E 305; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, contenido en NCO del 12,5%, peso equivalente 336 g/equivalentes) así como 0,095 g de 2-etilhexanoato de zinc. A temperatura ambiente se gotean ahora despacio 47,8 g (0,306 equivalentes) del éster 2-carboxietílico de ciclopentanona, de modo que la temperatura de reacción no supere los 40°C. Dado el caso debe enfriarse con un baño de agua. Tras finalizar la adición del éster se sigue agitando a 40°C hasta que se alcanza el valor de NCO cero de la reacción. El valor de NCO bloqueado asciende al 8,52%.

65

Prepolímero B de poliuretano bloqueado

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml con refrigerador de reflujo y termómetro interno se disponen en una atmósfera de nitrógeno 146,2 g (0,15 equivalentes) de un prepolímero-NCO de diisocianato de tolueno (TDI) y un polietterdiol (Desmodur® E 15, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, contenido en NCO del 4,3 %, peso equivalente 974,5 g/equivalentes) así como 0,170 g de 2-etilhexanoato de zinc. A temperatura ambiente se gotean ahora despacio 23,4 g (0,15 equivalentes) del éster 2-carboxietílico de ciclopentanona, de modo que la temperatura de reacción no supere los 40°C. Dado el caso enfriar con un baño de agua. Tras finalizar la adición del éster se sigue agitando a 40°C hasta que se alcanza el valor de NCO cero de la reacción. El contenido en NCO bloqueado del prepolímero asciende al 3,71%, la viscosidad asciende a 48.900 mPas.

Prepolímero C de poliuretano bloqueado

En un matraz de tres bocas de 500 ml se disponen 1,2 equivalentes de 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) y 348,1 g de acetona a una temperatura de 50°C. Posteriormente se añaden 150 g de un poliesterdiol (Baycoll® AD 1225; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, índice de hidroxilo 225 mg de KOH/g de sustancia, correspondiente a un contenido en hidroxilo desde el 6,52% hasta el 7,12%). La temperatura no debe superar los 60°C. Se deja reaccionar hasta que se alcanza el valor de uretano-NCO (4,18%). Después se enfría hasta 45°C. Se añaden 93,7 g (0,6 equivalentes) del éster 2-carboxietílico de ciclopentanona y 348 mg de 2-etilhexanoato de zinc. Se deja reaccionar a de 45°C a 50°C, hasta que se alcanza un valor de NCO de 0. Después se separa por destilación la acetona. El producto producido tiene un valor de NCO bloqueado del 14,5%. La sustancia es sólida.

Prepolímero D de poliuretano bloqueado

En un matraz de cuatro bocas de 2000 ml con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro interno se disponen en una atmósfera de nitrógeno 193,93 g (2,23 equivalentes) de 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) a una temperatura de 60°C. Posteriormente se añaden despacio a través de un embudo de decantación 1114,56 g (1,11 equivalentes) de un polipropilenglicol (Acclaim® 2200, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, índice de hidroxilo de aproximadamente 56 mg de KOH/g, funcionalidad nominal de 2). A este respecto la temperatura no debe superar los 60°C. Tras la adición completa del poliéter se sigue agitando a 60°C, hasta que se alcanza el contenido en NCO de la etapa de uretano del 3,58%. Se deja enfriar hasta 50°C y se introduce con agitación una cantidad de 1,5 g de 2-etilhexanoato de zinc. A continuación se gotean 191,5 g (1,23 equivalentes) del éster 2-carboxietílico de ciclopentanona durante un periodo de 30 minutos. Se deja reaccionar hasta que se alcanza un valor de NCO del 0% (aproximadamente 10 horas). Después se enfría la mezcla básica hasta temperatura ambiente y se trasvasa el producto. El contenido en NCO bloqueado del prepolímero asciende al 3,12%.

Prepolímero E de poliuretano bloqueado

En un matraz de cuatro bocas de 2000 ml con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro interno se disponen en una atmósfera de nitrógeno 111,26 g (1,28 equivalentes) de 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) a una temperatura de 60°C. Posteriormente se añaden despacio a través de un embudo de decantación 1278,87 g (0,64 equivalentes) de un polipropilenglicol (Acclaim® 4200, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, índice de hidroxilo de aproximadamente 28 mg de KOH/g, funcionalidad nominal de 2). A este respecto la temperatura no debe superar los 60°C. Tras la adición completa del poliéter se sigue agitando a 60°C, hasta que se alcanza el contenido en NCO de la etapa de uretano del 1,93%. Se deja enfriar hasta 50°C y se introduce con agitación una cantidad de 0,5 g de 2-etilhexanoato de zinc. A continuación se gotean 109,87 g (0,7 equivalentes) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona durante un periodo de 30 minutos. Se deja reaccionar hasta que se alcanza un valor de NCO del 0% (aproximadamente 10 horas). Después se enfría la mezcla básica hasta temperatura ambiente y se trasvasa el producto. El contenido en NCO bloqueado del prepolímero asciende al 1,79%.

Parte de aplicación industrial**Ejemplo 1**

Se mezcló de manera intensa la cantidad indicada en la tabla 1 del correspondiente prepolímero de poliuretano bloqueado (componente A) con la cantidad indicada en la tabla de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina (componente B), de manera correspondiente a una proporción de grupos NCO bloqueados con respecto a grupos OH de 1:1. Posteriormente se rellenó una fuente de teflón (diámetro: 8 cm, profundidad: 1 cm) con la mezcla y se dejó endurecer a temperatura ambiente. Los tiempos medidos hasta el endurecimiento completo se indican en la tabla 1.

Ejemplo 1 comparativo

Se mezcló de manera intensa la cantidad indicada en la tabla 2 del correspondiente prepolímero de poliuretano bloqueado (componente A)) con la cantidad indicada en la tabla de poliamina como agente reticulante, de manera correspondiente a una proporción de grupos NCO bloqueados con respecto a grupos OH de 1:1. Posteriormente se rellenó una fuente de teflón (diámetro: 8 cm, profundidad: 1 cm) con la mezcla y se dejó endurecer a temperatura ambiente. Los tiempos medidos hasta el endurecimiento completo se indican en la tabla 2.

ES 2 286 748 T3

Ejemplo 2

Se mezcló de manera intensa las cantidad indicada en la tabla 3 del correspondiente prepolímero de poliuretano bloqueado (componente A)) con la cantidad indicada en la tabla de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina (componente B)), de manera correspondiente a una proporción de grupos NCO bloqueados con respecto a grupos OH de 1:1. Posteriormente se aplicó la mezcla sobre un banco de Kofler y se determinó el tiempo hasta el endurecimiento completo a temperaturas elevadas. Los tiempos medidos hasta el endurecimiento completo se indican en el tabla 3.

Ejemplo 3

Se pesan 15 g del prepolímero A de poliisocianato bloqueado con 1,797 g de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina como componente de reacción, de manera correspondiente a una proporción de grupos isocianato bloqueados con respecto a grupos OH de 1:1, y 0,15 g de 2-etilhexanoato de zinc como catalizador y se mezclan con agitación intensa. Con esta composición de sustancia adhesiva se pegan placas de madera de haya (tamaño 30 x 120 x 4,0 mm, almacenadas a 23°C y con humedad relativa del 50%) con lámina de PVC dura (empresa Benecke-Kaliko, Benelitfolie RTF dimensiones 30 x 210 x 0,4 mm). A este respecto la aplicación de la sustancia adhesiva se realiza por un lado de la madera de haya con ayuda de una rasqueta ranurada (150 µm). La superficie adhesiva asciende a aproximadamente 30 x 90 mm. Los sustratos pegados se cargan con un peso de 2 kg y se dejan reposar 3 días para el endurecimiento. A continuación se determina la resistencia al pelado con un ángulo de extracción de 180° a una velocidad de extracción de 100 mm/min. Se realizan 5 mediciones por separado y posteriormente se hace la media. La resistencia al pelado asciende a 3,7 N/mm.

Ejemplo 4

Se pesan 15 g del prepolímero C de poliuretano bloqueado con 1,526 g de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina como componente de reacción, de manera correspondiente a una proporción de grupos isocianato bloqueados con respecto a grupos OH de 1:1, y 0,15 g de 2-etilhexanoato de zinc como catalizador y se mezclan con agitación intensa. Con esta composición de sustancia adhesiva se pegaron placas de madera de haya (tamaño 30 x 120 x 4,0 mm, almacenadas a 23°C y con humedad relativa del 50%) con lámina de PVC dura (empresa Benecke-Kaliko, Benelitfolie RTF dimensiones 30 x 210 x 0,4 mm). A este respecto la aplicación de la sustancia adhesiva se realiza por un lado de la madera de haya con ayuda de una rasqueta ranurada (150 µm). La superficie adhesiva asciende a aproximadamente 30 x 90 mm. Los sustratos pegados se cargan con un peso de 2 kg y se dejan reposar 3 días para el endurecimiento. A continuación se determina la resistencia al pelado con un ángulo de extracción de 180° a una velocidad de extracción de 100 mm/min. Se realizan 5 mediciones por separado y posteriormente se hace la media. En 2 probetas de ensayo se produjo la fractura del sustrato (arranque de la lámina de PVC). A partir de las tres mediciones por separado restantes se determinó un valor medio de la resistencia al pelado de 4,5 N/mm.

Ejemplo 5

Se pesan 15 g del prepolímero A de poliuretano bloqueado con 1,797 g de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina como componente de reacción, de manera correspondiente a una proporción de grupos isocianato bloqueados con respecto a grupos OH de 1:1, y 0,15 g de 2-etilhexanoato de zinc como catalizador y se mezclan con agitación intensa. Con esta composición de sustancia adhesiva se pegaron probetas de ensayo NBR (30 x 180 mm) entre sí. A este respecto la aplicación de la sustancia adhesiva se realiza por un lado con ayuda de una rasqueta ranurada (150 µm). Los sustratos pegados se cargan con un peso de 4 kg y se dejan reposar 3 días para el endurecimiento. A continuación se determina la resistencia al pelado con un ángulo de extracción de 180° a una velocidad de extracción de 100 mm/min. Se realizan 3 mediciones por separado y posteriormente se hace la media. La resistencia al pelado asciende a 3,6 N/mm.

ES 2 286 748 T3

TABLA 1

Tiempo de endurecimiento de los sistemas reactivos según la invención a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C)

Componente A)	Cantidad [g]	Componente B)	Cantidad [g]	Tiempo de endurecimiento [min.]
Prepolímero A de poliuretano bloqueado	15	N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi- etil)-etilendiamina	1,797	1440
Prepolímero B de poliuretano bloqueado	15	N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi- etil)-etilendiamina	0,799	1440
Prepolímero D de poliuretano bloqueado	15	N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi- etil)-etilendiamina	0,632	2880
Prepolímero E de poliuretano bloqueado	15	N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi- etil)-etilendiamina	0,348	2880

TABLA 2

Tiempo de endurecimiento de los ejemplos comparativos a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C)

Componente A)	Cantidad [g]	Poliamina	Cantidad [g]	Tiempo de endurecimiento [min.]
Prepolímero D de poliuretano bloqueado	15	4,4'-diaminodieciclohexilmetano (PACM 20)	1,13	75
Prepolímero E de poliuretano bloqueado	15	4,4'-diaminodieciclohexilmetano (PACM 20)	0,68	90
Prepolímero D de poliuretano bloqueado	15	4,4'-diamino-3,3'-dimetildieciclohexilmetano (Laromin C260)	1,28	195
Prepolímero E de poliuretano bloqueado	15	4,4'-diamino-3,3'-dimetildieciclohexilmetano (Laromin C260)	0,77	135

ES 2 286 748 T3

TABLA 3

Tiempo de endurecimiento de los sistemas reactivos según la invención a temperaturas elevadas

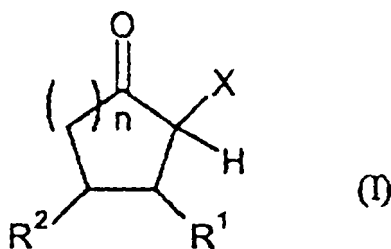
Componente A)	Cantidad [g]	Componente B)	Cantidad [g]	Temperatura [°C]	Tiempo de endurecimiento [min.]
Prepolímero A de poliuretano bloqueado	10	N,N,N',N'- tetrakis-(2- hidroxietil)- etilendiamina	1,2	80	251
				100	96
Prepolímero B de poliuretano bloqueado	10	N,N,N',N'- tetrakis-(2- hidroxietil)- etilendiamina	0,53	60	220
				80	85
				100	33

REIVINDICACIONES

1. Sistemas reactivos que contienen

A) uno o varios prepolímeros de poliuretano bloqueados a base de

- (i) al menos un diisocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático con un contenido en grupos NCO libres desde el 5% hasta el 60% en peso,
- (ii) un componente polioli, que contiene al menos un poliesterpolioli y/o al menos un polieterpolioli y/o al menos un policarbonatopolioli,
- (iii) cetonas cíclicas CH-ácidas de fórmula general (I) como agentes bloqueantes



en la que

X representa un grupo aceptor de electrones,

R¹ y R² independientemente entre sí representan los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, (ciclo)alquil(C₁-C₂₀) éster o amida, aril(C₆-C₂₄) éster o amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con de 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

n es un número entero desde 0 hasta 5,

presentando el prepolímero de PUR que contiene grupos isocianato un contenido en grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) desde el 0,1% hasta el 20% en peso,

(B) uno o varios compuestos OH funcionales en los que el componente OH experimenta una activación por un componente amino en la posición β,

(C) dado el caso catalizadores y

(D) dado el caso otros aditivos.

2. El sistema reactivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente (i) es 6-diisocianato de hexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato de metilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianato de dicrolohexilmetano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI).

3. El sistema reactivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente (iii) se selecciona del grupo de éster 2-carboxietílico y éster 2-carboximetílico de ciclopentanona, nitrilo del ácido ciclopentanona-2-carboxílico, éster 2-carboxietílico y éster 2-carboximetílico de ciclohexanona o ciclopentanona-2-carbonilmetilo.

4. El sistema reactivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el prepolímero de poliuretano A) presenta un contenido en grupos isocianato bloqueados desde el 0,1% hasta el 15,6% en peso.

5. El sistema reactivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente B) se selecciona del grupo de etanolamina, metiletanolamina, dimetiletanolamina, dietanolamina, metildietanolamina y aminoetanoles multifuncionales.

6. El sistema reactivo según la reivindicación 5, **caracterizado** porque en el componente B) como aminoalcoholes multifuncionales se utilizan N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilendiamina y/o N,N-bis(2-hidroxietil)amina.

7. Un procedimiento para la producción de los sistemas reactivos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los prepolímeros A) de poliuretano bloqueados se combinan con los componentes B) de reacción OH funcionales mencionados en tales cantidades que a cada grupo isocianato bloqueado y dado el caso libre le corresponden de 0,6 a 1,4 grupos reactivos frente a isocianatos.

ES 2 286 748 T3

8. El uso de los sistemas reactivos según la reivindicación 1 para la producción de sustancias adhesivas.

9. Un procedimiento para la producción de sistemas compuestos, **caracterizado** porque las piezas de unión que han de pegarse se recubren por un lado o bien por los dos lados con los sistemas reactivos según la reivindicación 1.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque las piezas de unión están compuestas por metal, plástico, vidrio, madera, piel o materiales textiles.

11. Sistemas compuestos que pueden obtenerse usando los sistemas reactivos según la reivindicación 1.