



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 389**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724361 .6**

96 Fecha de presentación : **19.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2016109**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Adhesivos y sellantes que endurecen con humedad.**

30 Prioridad: **02.05.2006 DE 10 2006 020 605**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2011

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

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

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

DESCRIPCION

Son objeto de la invención adhesivos y sellantes que endurecen bajo la influencia de humedad, con buena capacidad de almacenamiento, con procesabilidad ajustable en amplios límites y de endurecimiento total rápido.

5 Prepolímeros con isocianato terminal que endurecen con humedad basados en poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo TDI y preferiblemente MDI, se utilizan dependiendo de su contenido de isocianato en amplios sectores de la aplicación industrial y del “hágalo Vd mismo” (Do-it-yourself, DIY) como adhesivos, sellantes y sustancias de recubrimiento.

10 Son ejemplos el encolado de madera, la fabricación de construcciones tipo sándwich a partir por ejemplo de placas de madera o aluminio con materiales aislantes, como lana de roca, EPS o espuma dura de PUR para obtener elementos aislantes como los que se utilizan en la construcción de contenedores, la fabricación de construcciones de techos interiores de automóvil a partir de una espuma de PUR termoplástica, una napa de fibra de vidrio y un
15 tejido decorativo, en las que el prepolímero de NCO pega las capas entre sí, pero también refuerza adicionalmente el material compuesto en su conjunto, o también la consolidación de formaciones de piedras sueltas en la construcción de calles y carreteras. Son intervalos de NCO preferidos para este segmento de mercado contenidos de NCO de aprox. 12 a 18% en peso.

20 Los prepolímeros terminados en NCO con contenidos de NCO de aprox. 12 a 18% en peso proporcionan poliuretanos más flexibles tras el endurecimiento y son por lo tanto adecuados para la fabricación de materiales compuestos más flexibles, como por ejemplo la fabricación de materiales compuestos de granulado de goma como elemento de suelos para parques infantiles.

25 Todavía se obtienen poliuretanos más flexibles con prepolímeros terminados en isocianato con contenidos de isocianato de 1 a 5% en peso, que por ejemplo encuentran una gran aplicabilidad como sellantes de construcción o como sellantes adhesivos en la industria del automóvil para el pegado de parabrisas, etc.

30 Una nueva clase de adhesivos de PUR son los adhesivos termosellables (“hotmelts”) de PUR, que con contenidos de isocianato de 2 a 5% en peso pueden conducir también, dependiendo del polirol utilizado, a PUR muy rígidos.

35 Es común a todos estos prepolímeros que la reacción de agua con grupos isocianato conduce, con alargamiento de cadena, a segmentos de poliurea que confieren a los poliuretanos obtenidos una elevada solidez con sobresalientes propiedades físicas (como tenacidad, termoestabilidad, etc.).

La ventaja esencial de los prepolímeros es que, como se trata de sistemas de un componente, aquí la reacción con agua transcurre de forma muy segura y no exige costosas consideraciones estequiométricas como las que son necesarias en los sistemas de dos componentes. La reacción conduce siempre, también con un gran exceso de agua, a un poliuretano endurecido. Como correactante basta normalmente la humedad presente en el aire y/o el sustrato, sin embargo puede también nebulizarse con agua, en especial en capas de cubierta compactas como por ejemplo perfiles de aluminio.

Para la utilización práctica, se ajusta el tiempo abierto de los sistemas por adición de catalizadores. Por tiempo abierto se entiende el tiempo en el que todavía pueden procesarse bien los sistemas tras su aplicación sobre el sustrato a adherir. El término "procesabilidad" debe definirse de nuevo para cada utilización. En adhesivos la procesabilidad se define en general por el tiempo en que dos sustratos pueden ensamblarse todavía sin problemas. Si se supera el tiempo de procesabilidad ya no pueden conseguirse las propiedades óptimas, como por ejemplo un nuevo posicionamiento.

El tiempo necesario desde el final del tiempo de procesabilidad hasta alcanzar las propiedades finales óptimas debería ser lo más corto posible, pues tiempos de espera demasiado largos significan en la práctica siempre mayores costes, como por ejemplo tiempos de permanencia en la prensa prolongados, etc.

La longitud del tiempo de procesabilidad puede controlarse en la práctica en principio discrecionalmente utilizando catalizadores, sin embargo al mismo tiempo mediante todos los catalizadores se influye también negativamente sobre la capacidad de almacenamiento de los sistemas (sin penetración de agua), de modo que los sistemas ajustados muy rápidamente presentan también una capacidad de almacenamiento limitada, lo que perjudica a la logística de los productos. La capacidad de almacenamiento limitada se manifiesta especialmente en un fuerte incremento de la viscosidad, que puede ir hasta la gelificación. Por otro lado, algunos catalizadores permiten ciertamente un buen control del tiempo de procesabilidad, pero un tiempo de endurecimiento de los sistemas demasiado largo. Esto significa por regla general que las piezas deben almacenarse temporalmente antes de que puedan procesarse adicionalmente.

Una sinopsis de catalizadores se encuentra por ejemplo en A. Farkas y G.A. Mills, *Adva. Catálisis*, 13, 393 (1962), J.H. Saunders y K.C. Frisch, *Polyurethanes*, parte I, Wiley-Interscience, Nueva York, 1962, cap. VI, K.C. Frisch y L.P. Rumao, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, C5 (1), 103 - 150 (1970), o G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, John Wiley & Sons, p. 41 - 45, 1987.

Son catalizadores habituales los productos conocidos de la química de los

poliuretanos, como aminas terciarias alifáticas y/o catalizadores metálicos.

Así, los catalizadores metálicos, como por ejemplo el dilaurato de dibutilestaño, muestran una notable aceleración de la reacción del agua con prepolímeros que contienen grupos isocianato, asociada también con un buen endurecimiento total, sin embargo en la misma medida también se influye negativamente en la capacidad de almacenamiento. Ciertamente se consigue una mejora en el documento EP-A 0 132 675 mediante el “bloqueo” del catalizador por adición de tosilisocianato, sin embargo bastan ya los más mínimos rastros de humedad para elevar este bloqueo, lo que en suma da por resultado ciertamente una capacidad de almacenamiento mejorada pero aún insuficiente.

En la mayoría de los casos en la práctica se utiliza una mezcla de distintos catalizadores para conseguir la combinación más amplia de todas las propiedades.

Un inconveniente general de los prepolímeros basados en poliisocianatos aromáticos es la tendencia de los productos finales a un fuerte cambio de color bajo la influencia de la luz, lo que es prohibitivo para muchas aplicaciones. Un principio general reconocido para eliminar este inconveniente es el uso de aditivos adecuados, como por ejemplo combinaciones de fenoles estéricamente impedidos y aminas alifáticas estéricamente impedidas (“tipos HALS”), que sin embargo solo representan una mejora gradual. Una mejora fundamental la representa el uso de poliisocianatos alifáticos, como por ejemplo hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano en forma de sus mezclas de isómeros estéricos o diisocianatos precedentes en forma de sus derivados.

En el caso de estos poliisocianatos resulta sin embargo que al contrario que con los poliisocianatos aromáticos la reacción con agua transcurre solo muy lentamente.

Se necesitan concentraciones muy altas de catalizadores metálicos como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño o sales de bismuto para catalizar la reacción en general. Las concentraciones de catalizador a este nivel actúan sin embargo siempre negativamente sobre las propiedades de uso a largo plazo, como por ejemplo la resistencia a la hidrólisis de por ejemplo adhesivos basados en poliésteres. Las aminas terciarias alifáticas, como por ejemplo 1,4-diazabicyclooctano o dimorfolinodietiléter, muy habituales como catalizadores en los adhesivos basados en poliisocianatos aromáticos, se muestran igualmente como poco eficaces catalíticamente, cf. L. Havenith en Paint Manufacture, Diciembre 1968, p. 33 - 38, en especial p. 34.

Igualmente en la literatura se examinan procedimientos técnicamente muy costosos en los que los sistemas a endurecer, especialmente recubrimientos en capa fina, se endurecen en cámaras con humedad en presencia de aminas terciarias alifáticas volátiles, como por ejemplo trimetilamina y eventualmente temperatura elevada. Como mediante este modo de

proceder pueden utilizarse concentraciones de catalizador muy elevadas sin que estas permanezcan en el producto, los problemas descritos anteriormente no existen.

Se buscan pues catalizadores que con un buen control del tiempo de procesabilidad perjudiquen solo en pequeña medida la capacidad de almacenamiento de los sistemas y
5 posibiliten al mismo tiempo un endurecimiento total rápido.

Son por consiguiente objeto de la presente invención adhesivos y/o sellantes basados en prepolímeros que contienen grupos isocianato basados en poliisocianatos alifáticos con contenidos de isocianato de 1 a 20% en peso, caracterizados porque como catalizador se
10 cutiliza bis(dimetilaminoetil)éter como único catalizador o junto con otros catalizadores.

El bis(dimetilaminoetil)éter muestra como catalizador sorprendentemente un comportamiento equilibrado entre tiempo de procesabilidad y tiempo de endurecimiento total con una influencia solo pequeña sobre la termoestabilidad de los prepolímeros terminados en grupos isocianato basados en poliisocianatos alifáticos. El catalizador no es nuevo y se describe en la literatura como buen catalizador con especial aceleración de la reacción de
15 espumado (catalizador de expansión). La utilización en el segmento de mercado de los CASE (Coatings, Addhesives, Sealants, Elastomers, (recubrimientos, adhesivos, sellantes, elastómeros)) se considera en las publicaciones de las empresas como no óptima, cf. la descripción de DABCO BL - 11 (mezcla de 70% en peso de bis(dimetilaminoetil)éter y 30% en peso de dipropilenglicol) en Air Products-Polyurethanes Additives, European Product
20 Reference Guide - Suggested Applications, GI - 03/96-2000 G/UK-LB1609 o también JEFFCAT ZF 20 (artículo al 100%), o JEFFCAT ZF 22 (al 70% en dipropilenglicol) en JEFFCAT Catalysts for the Polyurethane Industry, Huntsman, 2000. No se da una indicación de su eficacia en conjunción con poliisocianatos alifáticos.

Como prepolímeros terminados con NCO con contenidos de isocianato de 1 a 20% en
25 peso, preferiblemente de 2 a 16% en peso, debe entenderse productos de reacción de poliisocianatos alifáticos con hidroxilpoliésteres y/o hidroxilpoliéteres que como tales o formulados con plastificante, cargas, coadyuvantes reológicos endurecen mediante la reacción con humedad del aire y/o del sustrato formando poliuretanopoliureas macromoleculares.

Por los poliisocianatos alifáticos que se consideran debe entenderse en especial hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-diisocianato-diclohexilmetano en forma de sus mezclas de isómeros estéricos. Naturalmente están incluidos en ellos también el uso o el
30 uso conjunto de los diisocianatos anteriormente mencionados en forma de sus derivados, como por ejemplo biuretes, alofanatos, uretdionas y trimerizados y formas mixtas de estas derivaciones.
35

Son adecuados como compuesto hidroxílico en especial los polipropileneterpolioles que pueden obtenerse mediante catalizadores bimetálicos y que hacen posible la síntesis de polioléteres altamente macromoleculares bien definidos con pesos moleculares de hasta 25000. Naturalmente también son posibles los polioléteres con cargas orgánicas dispersas en ellos, como por ejemplo productos de adición de toluilendiisocianato con hidrato de hidracina o copolímeros de estireno y acrilonitrilo.

También pueden utilizarse los politetrametileneterglicoles con pesos moleculares de 400 a 4000 que pueden obtenerse por polimerización de tetrahidrofurano, pero también polibutadienos que contengan grupos hidroxilo.

Naturalmente también pueden utilizarse mezclas de los polioles mencionados en mezcla con polioles de bajo peso molecular como por ejemplo etilenglicol, butanodiol, dietilenglicol o butenodiol-1,4.

Los polioles anteriormente mencionados naturalmente pueden hacerse reaccionar con todos los poliisocianatos, tanto aromáticos como alifáticos, antes de la prepolimerización propiamente dicha a uretano de compuestos hidroxílicos modificados.

La preparación de los prepolímeros terminados en isocianato se realiza por métodos conocidos en los que los polioles se hacen reaccionar con un exceso estequiométrico de poliisocianatos alifáticos a temperaturas de 30 a 150°C, preferiblemente de 60 a 140°C. Esto puede realizarse discontinuamente en tanques o continuamente en cascadas de tanques o mediante mezcladores.

Es especialmente preferido que los compuestos hidroxílicos se hagan reaccionar con un alto exceso de diisocianatos y que el diisocianato monómero todavía presente se retire por técnicas conocidas como por ejemplo mediante un evaporador de película a temperatura elevada y presión reducida del prepolímero. Se obtienen de este modo prepolímeros con bajo contenido de monómeros que dependiendo del contenido residual de monómeros en parte ya no precisan caracterización.

A todos estos productos pueden añadirse todavía antes, durante o preferiblemente después de la reacción poliisocianatos alifáticos modificados para el ajuste fino de las propiedades. Tales productos se encuentran en el mercado como por ejemplo bajo el nombre de Desmodur® N 100 (HDI modificado con biuret) o Desmodur® N 3300 (HDI trimerizado) de Bayer AG o Verstanat® (trimerizado de IPDI).

Según la viscosidad final que se espere, que - dependiendo de la formulación puede variar de viscosidad baja a viscosidad elevada - pueden considerarse distintos equipos.

El catalizador bis(dimetilaminoetil)éter se añade a los prepolímeros antes, durante o preferiblemente después de la finalización de la formación del prepolímero.

La cantidad añadida de este catalizador se rige por el tiempo de procesabilidad deseado. Por regla general bastan cantidades de 0,02 a 3,0% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 1,5% en peso, referidas al prepolímero.

A los prepolímeros se les puede añadir adicionalmente disolventes, cargas, colorantes y coadyuvantes reológicos como los conocidos en la práctica.

Como cargas son de mencionar a modo de ejemplo creta, espato pesado, pero también cargas en forma de fibras como fibras de poliamida o poliacrilonitrilo. Entre los coadyuvantes reológicos son de mencionar además de los aditivos industriales habituales como aerosiles, bentonitas o aceite de ricino hidrogenado también aminas de bajo peso molecular, que en combinación con poliisocianatos constituyen muy rápidamente una viscosidad estructural. En todos estos aditivos debe observarse una absoluta exclusión de humedad, pues sino se produciría en el envase una reacción prematura.

La aplicación de los adhesivos o sellantes se realiza por ejemplo mediante rasquetas, pulverización, pincel o también en forma más compacta en forma de un cordón.

Un buen método para evaluar las distintas fases de endurecimiento de tales sistemas es posible por ejemplo usando aparatos comerciales, como por ejemplo el Drying Recorder BK 10 (The Mickle Laboratory Engineering Co. Ltd.), que están ampliamente extendidos en la industria de barnices, adhesivos y sellantes. A este respecto se conduce una aguja en caso necesario cargada con un peso con una velocidad constante a través de una película fina del prepolímero a evaluar sobre un soporte (p.ej. placa de vidrio). Se observan tres fases que definitivamente se designan con los términos "tiempo de procesabilidad" y tiempo de endurecimiento total".

Al comienzo la aguja corre a través de la película líquida y el rastro de la aguja avanza más o menos completamente, lo que se correlaciona con el tiempo de procesabilidad. El final del tiempo de procesabilidad, también designado como tiempo de formación de piel, tiempo abierto o tiempo de pegajosidad al contacto, se indica por la primera aparición de un rastro permanente de la aguja.

Ahora sigue un trayecto más o menos largo (según el tiempo transcurrido) en el que la aguja deja un rastro. Si la película está suficientemente endurecida, la aguja ya no es capaz de penetrar en la película polimérica, la aguja se desplaza sin dejar rastro sobre la película polimérica, lo que se designa en la técnica de mediciones como tiempo de endurecimiento total. El comienzo de este estado depende en la técnica de mediciones naturalmente además de la composición general del adhesivo del peso con el que se carga la aguja y por consiguiente no puede ser equivalente al tiempo en el que el polímero ha alcanzado sus propiedades finales. No obstante el momento se correlaciona muy bien con términos como por

ejemplo alcanzar la “solidez”, la “resistencia al doblado”, etc.

El práctico desea que el periodo entre el fin del tiempo de procesabilidad y alcanzar el tiempo de endurecimiento total sea lo más corto posible.

El acortamiento de este periodo con un tiempo de procesabilidad lo más discrecional posible y una capacidad de almacenamiento no perjudicada lo más posible de prepolímeros terminados en NCO es objeto de la invención.

Es también objeto de la invención el uso de prepolímeros así catalizados como adhesivos y/o sellantes en los que se produzca el endurecimiento de los grupos isocianato alifáticos con humedad. Son aplicaciones posibles entre otras el encolado de cuerpos de madera, como por ejemplo espigas cuneiformes, construcciones de tablas ensambladas o vigas. Igualmente es posible el pegado de virutas de madera, fibras de madera o serrín para formar tableros o cuerpos de moldeo. En estas aplicaciones son especialmente adecuados prepolímeros con contenidos de isocianato de aprox. 10 a 20%. Contenidos de isocianato más bajos son más adecuados para polímeros de módulo bajo, como por ejemplo adecuados para la utilización de sellantes de juntas claros que no se coloreen o para el sector de los adhesivos termosellables reactivos de PUR, en el que se aplica un prepolímero semejante a temperaturas superiores a 80°C y al enfriarse se establece la solidez por procesos físicos y la reacción final tiene lugar con humedad (cf. EP-A 0 354 527).

Son por consiguiente también objeto de la presente invención substratos ensamblados o sellados con los adhesivos y/o sellantes conforme a la invención.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la invención.

Ejemplos:

Parte experimental:

Ejemplo 1

Preparación del prepolímero (HDI)

Se hicieron reaccionar 1000 g (4,587 mol) de polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 515 mg de KOH/g y 3850 g (22,94 mol) de hexametildiisocianato a aprox. 80 a 90°C.

El prepolímero mostró al final del tiempo de reacción de 6 horas un valor de NCO constante del 31,5%. El prepolímero se liberó entonces ampliamente de monómeros en exceso a 160°C y 0,1 mm de Hg mediante un evaporador de tubos cortos.

Se obtuvo un prepolímero de viscosidad media con un contenido de isocianato del 12,5% y una viscosidad de 4500 mPas a 23°C. El contenido de monómeros residual ascendió al 0,35%.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Preparación del prepolímero (IPDI)

Se hicieron reaccionar 1000 g (1,0 mol) de un polioléster basado en dietilenglicol y ácido adípico con un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g y un índice de acidez de 10,9 mg de KOH/g y 888 g (4,0 mol) de isoforondiisocianato a aprox. 100°C.

El prepolímero mostró al final del tiempo de reacción de 6 horas un valor de NCO del 13,2%. El prepolímero se liberó entonces ampliamente de monómeros en exceso a 180°C y 0,1 mm de Hg mediante un evaporador de tubos cortos.

Se obtuvo un prepolímero de viscosidad elevada con un contenido de isocianato del 5,8% y una viscosidad de 6000 mPas a 23°C. El contenido de monómeros residual ascendió al 0,25%.

Ejemplo 3

Examen en el Drying Recorder (descripción del ensayo)

Mediante una rasqueta (250 µm) se aplicó una película sobre una placa de vidrio limpiada con acetato de etilo e inmediatamente se introdujo en el Drying Recorder. La aguja se cargó con 10 g y se movió durante un tiempo de 360 minutos a la largo de un trayecto de 35 cm.

El Drying Recorder se encontraba en un local climatizado a 23°C y 50% de humedad rel. del aire.

Se mezclaron 100 g del prepolímero del Ejemplo 1 con distintos catalizadores comerciales de modo que con el Drying Recorder resultó un tiempo de procesabilidad (aparición visible de un rastro permanente de la aguja en la película) de aprox. 25 a 60 minutos.

El tiempo de endurecimiento total se indicó por el momento de la desaparición del rastro permanente de la aguja en la película.

Ejemplo 3	Catalizador	Cantidad (% en peso)	Viscosidad tras 4 h (mPas) a 23°C	Tiempo de procesabilidad (min)	Tiempo de endurecimiento total (min)
A	ninguno		4500	> 360	> 360
B	N,N-dimetil- etanolamina	1,2	5500	40	53
C	Coscat® 83	2,5	5000	58	107
D	DABCO NE 1060	0,75	5500	39	54
E	DABCO 33 LV	4,5	8000	300	> 360
F	DABCO DMDEE	2,0	4800	245	320

Ejemplo 3	Catalizador	Cantidad (% en peso)	Viscosidad tras 4 h (mPas) a 23°C	Tiempo de procesabilidad (min)	Tiempo de endurecimiento total (min)
G	DBTL	1,0	6000	160	318
H	Bis(dimetilamino- etil)éter	0,5	4700	39	53
I	Bis(dimetilamino- etil)éter	1,0	4900	24	36

Leyenda:

Coscat® Sal de bismuto(3+) del ácido neodecanoico (sal de bismuto(3+) del ácido versático)

DABCO NE 1060 N-dimetilaminopropilurea

5 DABCO 33 LV Trietilendiamina al 70% en dipropilenglicol

DABCO DMDEE Dimorfolinodietiléter

DBTL Dilaurato de dibutilestaño

10 Como puede verse en la Tabla, solo con los catalizadores amínicos (Ejemplo 3 B, 3 C y 3 H, o 3 I) se alcanzan con seguridad tiempos de procesabilidad fuertemente reducidos a dosificaciones de 1% en peso y menos.

Ejemplo 4

Con los catalizadores del Ejemplo 3 B, 3 C y 3 H se llevaron a cabo ensayos de almacenamiento a tiempo prolongado a 60°C en recipientes de aluminio.

15 Se determinaron los valores de NCO, viscosidad a 50°C y tiempo de procesabilidad.

Ejemplo	Formulación del Ejemplo	Contenido de NCO (%) tras días 0/7/14/28	Viscosidad (mPas) tras días a 50°C 0/7/14/28	Tiempo de procesabilidad tras días 7/14/28	Tiempo de endurecimiento total tras días 7/14/28
A	Valor 0 3 A	12,46/12,36/12,39/12,39	500/540/570/620	> 360	> 360
B	3 B	11,61	600/gelifica/gelifica	28/25/24	65/70/60
C	3 C	11,98/11,12	530/900	50/170	> 360
D	3 H	12,09/11,13/11,12/11,09	465/780/850/930	52/40/45/45	71/53/60/61

El ensayo 4 B se interrumpió prematuramente por estabilidad al almacenamiento

insuficiente (gelificación tras 1 semana).

El ensayo 4 C se interrumpió prematuramente por estabilidad del catalizador insuficiente (desactivación creciente).

Las ventajas del catalizador conforme a la invención bis(dimetilaminoetil)éter resaltan claramente (Ejemplo 4 D). Se observa ciertamente una ligera merma de la estabilidad al almacenamiento frente al prepolímero no catalizado, pero la caída del valor de NCO o el incremento de la viscosidad durante un tiempo de almacenamiento de 112 días (4 semanas) a 60°C puede tolerarse dada la enorme aceleración de la reacción con agua.

Ejemplo 5

Se mezclaron 561 g de prepolímero del Ejemplo 1 con 339 g de Desmodur® N 3300 de Bayer AG (trimerizado de hexametildiisocianato con 21,8% de contenido de NCO y 0,1% de HDI monómero libre) y 100 g de creta (creta Omya). Resultó una mezcla adhesiva con aprox. 14,5% de contenido de NCO. El adhesivo se ensayó sin y con 0,45% en peso de bis(dimetilaminoetil)éter como adhesivo para probetas de madera de haya (no ranuradas).

Para ello se aplicó el prepolímero por una cara y las probetas (50x50x5 mm) se mantuvieron solapadas en 10x20 mm en la prensa con 500 kPa a 23°C y 50% de humedad rel. A continuación en un ensayo de tracción y cizallamiento se midió la fuerza de adhesión (10 respectivas probetas).

Se obtuvo el siguiente resultado:

Ensayo tras	Adhesivo no catalizado		Adhesivo catalizado	
	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	Desviación típica	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	Desviación típica
1 h	-	-	7,9	1,2
2 h	-	-	9,2	1,9
3 h	-	-	10,2	1,2
4 h	-	-	11,6	0,8
5 h	-	-	9,3	0,6
6 h	-	-	9,0	0,4
24 h	-	-	9,2	0,6
48 h	-	-	8,0	2,5
72 h	7,2	0,7	9,5	0,6
7 días	11,8	0,9	9,6	1,5
14 días	12,0	0,9	9,6	1,1

Los adhesivos catalizados conforme a la invención dan ya tras un tiempo breve buenas resistencias de unión.

Paralelamente se sometieron películas de 1 mm de espesor sobre cartón a 7 semanas de luz solar intensiva.

5 Para la película no catalizada se observó un índice de amarillez (medida con el aparato de medida de diferencia de color "Micro Color" de Dr. Lange, número de aparato LMG 051/052) de 5,5 y para la variante catalizada un índice de amarillez de 6,8.

Resultado: no se observa ninguna intensificación de color drástica como se observaba algunas veces con catalizadores aminas terciarias alifáticas.

10 **Ejemplo 6** (ejemplo comparativo)

Se mezclaron 100 g del prepolímero del Ejemplo 2 con distintos catalizadores comerciales, resultando con el Drying Recorder un tiempo de procesabilidad (aparición visible de un rastro permanente de la aguja en la película) de aprox. 25 a 60 minutos.

15 El endurecimiento total se indica por el momento de la desaparición del rastro permanente de la aguja en la película.

Ejemplo 6	Catalizador	Cantidad (% en peso)	Tiempo de procesabilidad (min)	Tiempo de endurecimiento total (min)
A	ninguno		> 360	> 360
B	N,N-dimetiletanolamina	1,2	40	53
C	Coscat® 83	2,5	> 350	> 350
D	DABCO NE 1060	0,75	39	73
E	DABCO DMDEE	2,0	> 345	> 350
F	DBTL	1,5	> 350	> 350
G	Bis(dimetilaminoetil)éter	0,5	84	> 350
H	Bis(dimetilaminoetil)éter	0,75	59	83

Leyenda:

Coscat® Sal de bismuto(3+) del ácido neodecanoico (sal de bismuto(3+) del ácido versático)

20 DABCO NE 1060 N-dimetilaminopropilurea

DABCO DMDEE Dimorfolinodietiléter

DBTL Dilaurato de dibutilestaño

Como puede verse en la Tabla, solo con los catalizadores amínicos (Ejemplo 6 D y 6

G, o 6 H) se alcanzan con seguridad tiempos de procesabilidad fuertemente reducidos a dosificaciones de 1% en peso y menos.

Ejemplo 7

Con las mezclas (muestra cero Ejemplo 2; mezcla Ejemplo 6 D y Ejemplo 6 H) se hicieron ensayos de estabilidad al almacenamiento a 60°C en cartuchos de aluminio.

Se determinaron los valores de NCO, viscosidad a 50°C y tiempo de procesabilidad.

Ejemplo	Formulación del Ejemplo	Contenido de NCO (%) tras días 0/7/14/28	Viscosidad (mPas) tras días a 50°C 0/7/14/28	Tiempo de procesabilidad tras días 7/14/28	Tiempo de endurecimiento total tras días 7/14/28
A	Valor 0	5,34/5,30/5,27/5,26	5370/5590/5560/5580	> 360	> 360
B	6 B	5,25/	6200/		
C	6 D	5,07/4,72/4,66/4,62	5400/7600/8100/9300	55/> 350	> 360
D	6 H	5,04/4,93/4,90/4,89	5200/5600/5600/5700	52/40/53/33	105/95/120/95

El ensayo 7 B se interrumpió prematuramente por estabilidad al almacenamiento insuficiente (gelificación tras 1 semana).

El ensayo 7 C se interrumpió prematuramente por estabilidad del catalizador insuficiente (desactivación creciente).

Las ventajas del catalizador conforme a la invención bis(dimetilaminoetil)éter resaltan claramente (Ejemplo 7 D). Se observa una estabilidad al almacenamiento frente a la muestra cero casi idéntica. El tiempo de procesabilidad se acorta drásticamente.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

Se deshidrataron a 120°C durante 60 minutos a vacío 4000 g de un hexanodioladipato (Baycoll® AD 5027 de Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g (1,0 mol). A 120°C se añadieron 399,6 g (1,8 mol) de 3,5,5-trimetil-3isocianatometilen-ciclohexilisocianato (Desmodur® I de Bayer AG).

Tras 60 minutos se envasó en cartuchos y a continuación se calentó a 100°C.

La estabilidad al almacenamiento se ensayó tras 4, 24, 48 y 72 horas a 100°C.

Ejemplo 8A (ejemplo comparativo)

Se deshidrataron a 120°C durante 60 minutos a vacío 4000 g de un hexanodioladipato (Baycoll® AD 5027 de Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 28 mg de KOH/g (1,0 mol). A 120°C se añadieron 399,6 g (1,8 mol) de 3,5,5-trimetil-3isocianatometilen-ciclohexilisocianato (Desmodur® I de Bayer AG).

Tras 60 minutos se añadieron 1,8 g (0,5% en peso) de bis(dimetilaminoetil)éter y se homogeneizó.

Tras 30 minutos se envasó en cartuchos y a continuación se calentó a 100°C.

La estabilidad al almacenamiento se ensayó tras 4, 24, 48 y 72 horas a 100°C.

5

Prepolímero	Almacenamiento tras 4 h Valor de NCO (%) / Viscosidad (mPas) a 100°C/130°C	Almacenamiento tras 24 h Valor de NCO (%) / Viscosidad (mPas) a 100°C/130°C	Almacenamiento tras 48 h Valor de NCO (%) / Viscosidad (mPas) a 100°C/130°C	Almacenamiento tras 72 h Valor de NCO (%) / Viscosidad (mPas) a 100°C/130°C
8	1,56/10300/3500	1,50/12000/3800	1,45/13000/4000	1,40/14000/4200
8A	1,28/14000/4400	1,30/14400/4500	1,26/15000/5000	1,24/16000/5300

La característica de endurecimiento se determina mediante el “ensayo de doblado”. Para ello se aplica con rasqueta sobre una placa de vidrio una película de polímero de 0,1 mm de espesor, el prepolímero solidificado tras tiempos determinados se sometió (a 23°C y 50 de humedad rel. del aire) a un ensayo de doblado en el que la película de polímero se dobla 180°C. Solo un polímero que ha reaccionado en gran medida supera el ensayo. Los polímeros que no han reaccionado se rompen, pues todavía no se ha formado un peso molecular suficientemente alto.

10

Tiempo tras aplicación	Prepolímero 8	Prepolímero 8A
2 horas	rotura	Rotura
4 horas	rotura	Rotura
6 horas	rotura	resistente al doblado
24 horas	rotura	resistente al doblado
48 horas	rotura	resistente al doblado
96 horas	rotura	resistente al doblado

15

También para el sector de los adhesivos termosellables de PUR reactivos el catalizador conforme a la invención bis(dimetilaminoetil)éter muestra una capacidad de almacenamiento solo insubstancialmente empeorada frente al sistema no catalizado con un endurecimiento significativamente más rápido.

20

Ensayo de adhesión

El adhesivo calentado a 130°C se aplicó con una rasqueta sobre probetas de madera de haya y se le pegó inmediatamente una lámina de PVC.

En el ensayo de peladura se determinó la resistencia.

Tiempo de almacenamiento de las probetas en horas	Adhesivo según el ejemplo 8 Resistencia a la peladura (N/mm)	Adhesivo según el ejemplo 8A Resistencia a la peladura (N/mm)
1	0,04	0,1
2	0,03	3,4
24	0,05	4,2
168	1,4	6,5
336	6,1	7,2

El adhesivo calentado a 130°C se aplicó por una cara sobre probetas de madera de haya e inmediatamente se pegó con otra probeta de madera de haya y en el ensayo de tracción se agrietó.

5

Tiempo de almacenamiento de las probetas en horas	Adhesivo según el ejemplo 8 Resistencia (N/mm²)	Adhesivo según el ejemplo 8A Resistencia (N/mm²)
1	3,3 100% A	5,4 90% A 10% K
2	3,4 100% A	7,7 10% F 50% A 40% K
24	3,2 100% A	10,7 20% F 80% A
168	5,7 60%A 40% K	10,8 40% F 60% A
336	7,9 20%A 80% K	11,0 30% F 70% A

REIVINDICACIONES

1. Adhesivos y sellantes que endurecen con humedad constituidos por prepolímeros que contienen grupos isocianato con contenidos de isocianato de 2 a 20% en peso basados en poliisocianatos alifáticos y polipropileno polioléteres con pesos moleculares de hasta 25000 que pueden obtenerse mediante catalizadores bimetálicos, así como dado el caso disolventes, cargas, colorantes y coadyuvantes reológicos, caracterizados porque como catalizador se utiliza bis(dimetilaminoetil)éter.

2. Adhesivos y sellantes conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque el catalizador se utiliza en una cantidad de 0,02 a 3,0% en peso, referida al prepolímero.

3. Adhesivos y sellantes conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque el catalizador se utiliza en una cantidad de 0,5 a 1,5% en peso, referida al prepolímero.

4. Adhesivos y sellantes conforme a las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el contenido de grupos isocianato asciende a 3 a 17% en peso.

5. Adhesivos y sellantes conforme a las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque como poliisocianato alifático se utiliza hexametilendiisocianato como diisocianato monómero y/o en forma de sus derivados.

6. Adhesivos y sellantes conforme a las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se utiliza isofocondiisocianato como isocianato y/o en forma de sus derivados.

7. Adhesivos y sellantes conforme a las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque presentan un contenido de diisocianatos monómeros inferior a 1% en peso.

8. Uso de los adhesivos y sellantes de las reivindicaciones 1 a 7 como sistemas adhesivos termosellables de poliuretano reactivos aplicables en caliente, que adquieren solidez al enfriarse y reaccionan entonces con la humedad.

9. Substratos pegados o sellados con adhesivos y sellantes conforme a las reivindicaciones 1 a 7.