



PATENTE DE INVENCION

Le A 13 912-Sp.

F.P. 24-4-75

Int. Cl. ² C09J

405585

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES ADHESIVAS

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones adhesivas de poliuretano libres de disolvente. Ya se conoce la obtención de composiciones adhesivas - también llamadas adhesivos sensibles a la presión - libres de disolvente, a partir de poliisocianatos y

5.

405585



poliioles. Así, en la patente belga 762.588, se propone el empleo, para el recubrimiento continuo de materiales soporte flexibles, de una mezcla de tolilendiisocianato, un polialquilenpoliéter-poliol y una amina terciaria.

5. El inconveniente en el empleo de una mezcla de éstas, es, sin embargo, que para su elaboración se necesitan aparatos cerrados o dotados de un sistema de extracción extremadamente potente, muy costoso, ya que la inhalación de los vapores de tolilen-diisocianato puede originar muy graves perjuicios en la salud. Si en lugar de tolilendiisocianato, para la obtención de adhesivos libres de disolvente, se emplea el también utilizable 4,4'-diisocianatodifenilmetano, este producto, sólido a temperatura ambiente normal, se ha de fundir previamente en forma costosa y lenta antes de su mezcla con los demás componentes necesarios, con lo que no solamente se pueden presentar reacciones secundarias indeseadas, que conducen a un empeoramiento del adhesivo, sino también daños en la salud por los vapores que se forman.
- 10.
- 15.

20. Se ha descubierto ahora que partiendo de diisocianato-diuretanos especiales, que a 20°C y temperaturas más bajas son líquidos, polialquilenpoliéter-poliioles y catalizadores adecuados, se pueden obtener adhesivos de excelentes propiedades sin las desventajas antes descritas. La obtención de estos adhesivos se puede efectuar mediante una simple agitación de los componentes en un recipiente abierto, con una barra, a temperatura ambiente, sin ningún gasto en aparatos.
- 25.

El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para preparar adhesivos, que se caracteriza por mezclar:

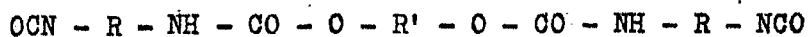
30. 1) como mínimo un polialquilenpoliéter-poliol de

405585



peso molecular 1.000 - 10.000,

2a) un diisocianatodiuretano, de fórmula general



en la que R significa un resto que se obtiene de un diisocianato aromático por eliminación de los grupos isocianato y R' significa un resto que se obtiene por eliminación de los grupos hidroxilo de un glicol o bien poliéterglicol, de un peso molecular de hasta 400 y, en caso dado,

2b) un diisocianato aromático de fórmula general



3) un catalizador acelerador de la reacción OH/NCO, así como, en caso dado,

4) ulteriores agentes auxiliares y aditivos.

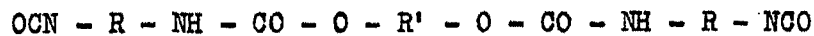
Estas mezclas se pueden emplear para la obtención de capas adhesivas.

Los polialquilenpoliéterpolioles mencionados bajo 1) muestran un peso molecular de 1.000 - 10.000, preferentemente de 2.000 a 6.000. Estos poliéter-polioles se obtienen según procedimientos conocidos, por reacción de óxidos de alquileno con moléculas iniciadoras adecuadas. Moléculas iniciadoras adecuadas son especialmente el agua o los alcoholes de bajo peso molecular, como mínimo divalentes, tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexanotrioles, etc. Óxidos de alquileno adecuados son especialmente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, etc. Polialquilenpoliéterpolioles a emplear con preferencia, son los polipropilénpoliéterpolioles y especialmente aquellos de la clase descrita en la patente belga 762.588, con 5 a 25 moles % (referido a la cantidad total de óxido de alquileno) de unidades de óxido de etileno en la posición final.

405585



Los diisocianatodiuretanos mencionados bajo 2a), son compuestos de fórmula general



5. en la que R y R' tienen el significado arriba indicado.

Tales diisocianatodiuretanos se obtienen, en forma conocida, por reacción de 2 moles como mínimo de un diisocianato aromático con 1 mol de un glicol de bajo peso molecular. Preferentemente, en la obtención de los diisocianatodiuretanos se procede agregando lentamente 1 mol del glicol correspondiente a 2 - 10 moles, preferentemente a 4 - 6 moles de un diisocianato aromático. Al emplear más de 2 moles de diisocianato aromático, por mol de glicol, se forma automáticamente una mezcla del diisocianatodiuretano y el correspondiente diisocianato aromático en exceso.

10.

Glicoles adecuados para la obtención de los diisocianatodiuretanos son especialmente aquellos con un peso molecular desde 62 a 400. Ejemplos son: etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 2,3-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, pentapropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, etc. Con preferencia, se emplean los correspondientes polipropilenglicoles, especialmente tripropilenglicol.

20.

El diisocianato especialmente adecuado para la obtención de los diisocianatodiuretanos es el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, así como sus isómeros.

25.

El producto de reacción de 4 a 6 moles de diisocianatodifenilmetano con 1 mol de polipropilenglicol, especialmente tripropilenglicol, se destaca por una elaborabilidad

30.



especialmente favorable. El producto de reacción se compone entonces de una mezcla de 1 mol de diisocianatodiuretano y 2 a 4 moles de 4,4'-diisocianatodifenilmetano en exceso.

5. El componente de poliéter, compuesto de uno o varios poliéteres de la clase mencionada bajo 1), se mezcla, para la obtención de las mezclas según la presente invención, con una cantidad tal de componente diisocianato (2a + 2b), de manera que se obtenga una proporción NCO/OH de 0,5 a 1,5, preferentemente 0,7 a 1,3.

10. Catalizadores adecuados para las mezclas según la presente invención, son compuestos arbitrarios aceleradores de la reacción NCO/OH, especialmente aminas terciarias, tales como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano, o compuestos organometálicos, especialmente compuestos de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño. Los catalizadores se adicio-
15. nan en cantidades de 0,01 a 5, preferentemente 0,1 a 2 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes 1), 2a) y 2b).

20. Inmediatamente después de mezclar, y durante algún tiempo después, la composición adhesiva tiene una viscosidad relativamente baja y se puede aplicar con un aparato sencillo, por ejemplo, un pincel o una rasqueta, sin dificultad alguna, sobre los materiales a pegar, por ejemplo, papel, textiles, material sintético, goma, metal o materiales cerámicos. Des-
25. pués solidifica y alcanza su máxima fuerza de adhesión.

Para su modificación, se puede adicionar resinas naturales y sintéticas, agentes protectores contra el envejecimiento, pigmentos y materiales de relleno.

EJEMPLO 1

30. Se agitan conjuntamente 68,80 partes en peso de poli-



- propilenéterdiol, iniciado con 1,2-propanodiol, con 10,2 moles % de unidades de óxido de etileno en posición final, con un índice hidroxilo de 28,0; 31,20 partes en peso de polipropilentertriol, iniciado con trimetilolpropano, con 9,2 moles % de unidades de óxido de etileno en posición final, de índice hidroxilo 39,0; 12,75 partes en peso de diisocianatodiuretano, obtenido por reacción de 5 partes molares de 4,4'-diisocianatodifenilmetano con una parte molar de tripropilenglicol; y 0,50 partes en peso de 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano; y se aplica sobre una lámina de Hostaphan de 50 micras de espesor. Con una rasqueta, se produce una capa igualada de 100 μ .

La lámina de Hostaphan recubierta se corta, para determinar la resistencia a la separación, según DIN 40.633, hoja 1, en tiras de 15 mm de ancho.

- Estas tiras se aplican, después de almacenarlas durante 24 horas a 20°C, sobre placas de 200 x 50 x 2 mm, embastecidas con papel de lija de la granulometría 280, de acero inoxidable (X 12.Cr Ni 188, material nº 14.300, según DIN 17.440) bajo la presión de un cilindro de acero de 2 kg/cm de ancho de tira y los extremos de la tira, doblados en 180°, se levantan a una velocidad de 300 mm por minuto. La resistencia a la separación ascendió a 980 p/cm.

EJEMPLO 2

- Se agitaron conjuntamente 68,80 partes en peso de polipropilenéterdiol, iniciado con 1,2-propanodiol, con 10,2 moles % de unidades de óxido de etileno en posición final, con un índice hidroxilo de 28,0; 31,20 partes en peso de polipropilenétertriol, iniciado con trimetilolpropano, con 9,2 moles % de unidades de óxido etilénico en posición final, de índice hidroxilo 39,0; 12,75 partes en peso de diisocianato-




5. diuretano, obtenido por reacción de 5 partes molares de 4,4'-diisocianatodifenilmetano con 1 parte molar de tripropilenglicol; y 2,00 partes en peso de dilaurato de dibutilestaño; y se aplica y ensaya, como en el ejemplo 1, sobre una lámina de Hostaphan. La resistencia a la separación ascendió a 860 p/cm.

EJEMPLO 3

10. Se agitaron conjuntamente 100,00 partes en peso de polipropilénetertriol, iniciado con trimetilolpropano, con 9,2 moles % de unidades de óxido etilénico en posición final, de índice hidroxilo 39,0; 7,98 partes en peso de diisocianato-
15. diuretano, obtenido por reacción de 5 partes molares de 4,4'-diisocianatodifenilmetano con una parte molar de tripropilenglicol; y 0,50 partes en peso de 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano; y se aplica y ensaya, como en el ejemplo 1, sobre una lámina Hostaphan. La resistencia a la separación ascendió a 480 p/cm.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el inven-
25. to corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 39 640.7 de 7 de agosto de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-
30. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES ADHESIVAS; caracterizándose por lo siguiente:





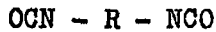
1.- Procedimiento para preparar composiciones adhesivas, caracterizado porque comprende mezclar 1) como mínimo un polialquilenpoliéterpoliol de peso molecular 1.000 a 10.000; 2a) un diisocianatodiuretano de fórmula general

5.



en la que R significa un resto que se obtiene de un diisocianato aromático por eliminación de los grupos isocianato y R' significa un resto que se obtiene por eliminación de los grupos hidroxilo de un glicol o bien poliéterglicol, de un peso molecular de hasta 400; y, en caso dado, 2b) un diisocianato aromático de fórmula general

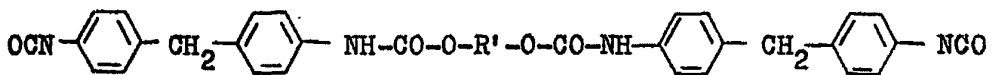
10.



3) un catalizador acelerador de la reacción OH/NCO, así como, en caso dado, 4) ulteriores agentes auxiliares y aditivos.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende mezclar 1) como mínimo un polialquilenpoliéterpoliol de peso molecular 2.000 - 6.000; 2a) un diisocianatodiuretano de fórmula general:



20.

en la que R' significa un resto que se obtiene por eliminación de los grupos hidroxilo en un polipropilenglicol con un peso molecular de hasta 400; 2b) 4,4'-diisocianatodifenilmetano; siendo la proporción molar de los componentes 2a) : 2b) de 2:1 a 1:4 y dimensionándose la cantidad de los componentes 2a) + 2b) de manera que por grupo OH del poliéter 1) se encuentren 0,7 - 1,3 grupos NCO; 3) 0,1 - 2 % en peso, referido al peso total de los componentes 1) + 2a) + 2b), de un

25.

405585



catalizador acelerador de la reacción OH/NO₂, así como, en caso dado, 4) ulteriores agentes auxiliares y aditivos.

4.- Procedimiento para preparar composiciones adhesivas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 FEB. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmados L. Gosta Ferragudas

405586

10
28 FEB. 1975

FIG. 1

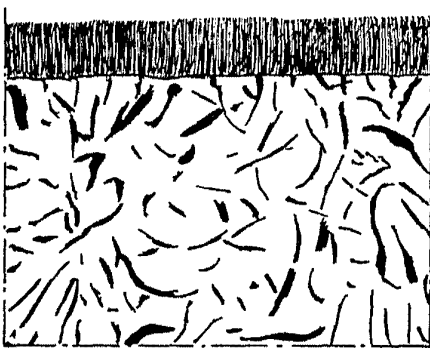


FIG. 2

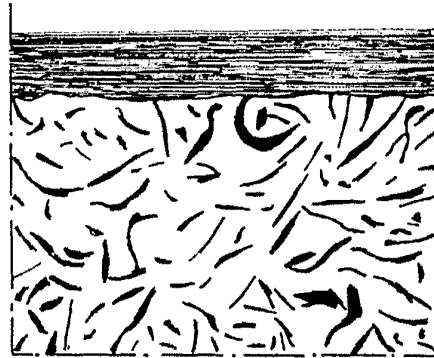


FIG. 3

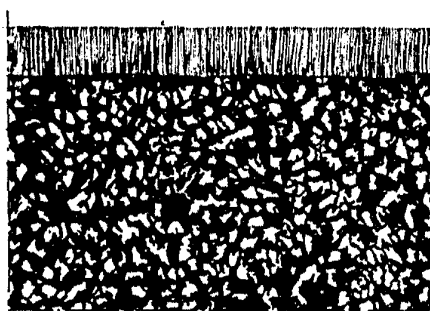
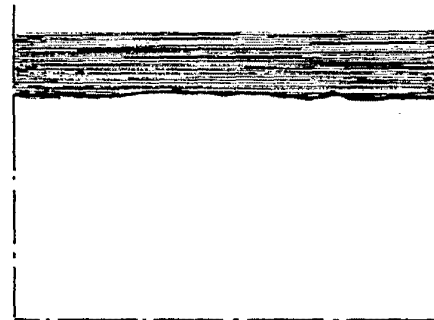


FIG. 4



ESCALA VARIABLE.

Madrid 28 FEB. 1975