



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	463601	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 51 479.4	11 Noviembre 1976	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G//C09S	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la preparación de pegamentos elásticos"
------------------------------------------------------------------------------------------

71 SOLICITANTE (S) SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT
---------------------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1000 BERLIN 65, Müllerstrasse 170-178 y en 4619 BERGKAMEN Waldstrasse 14 (ALEMANIA).
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

72 INVENTOR (ES) Dr. Bernd Brinkmann
-----------------------------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE Carlos Fernández Candelas
-----------------------------------------------

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN. 1978

El presente invento se relaciona con un procedimiento para la preparación de pegamentos elásticos a base de poliuretanos, que pueden encontrar utilización en una forma de un solo componente y se endurecen mediante la humedad del aire.

Es sabido que los sistemas de poliuretano que se endurecen por la humedad, de un solo componente, pueden encontrar utilización para masas de recubrimiento y de hermetización. Las masas de hermetización constituyen en el estado totalmente reaccionado polímeros muy blandos, que ciertamente pueden mostrar una buena adherencia, pero no producen ninguna más intensa retención conjunta de las superficies de contacto. En contraposición, existe el requisito de que tales productos tengan sólo pequeñas fuerzas de retroceso o recuperación, para que las sollicitaciones alternadas de alargamiento y compresión no produzcan ninguna destrucción de la adherencia o coherencia. Masas formuladas de tal modo se basan en general como aglutinante en polímeros previos con grupos isocianato aromáticos libres. En los últimos tiempos han llegado a encontrar utilización también combinaciones de tales polímeros previos, cuyos grupos isocianato libres pueden entonces también estar parcialmente enmascarados, junto con derivados amínicos latentes (por ejemplo DT-AS 1.719.121).

Las masas de hermetización formuladas con estos polímeros previos no son apropiadas como pegamentos, ya que con ellas sólo se pueden producir uniones por encolado que

soportan fuerzas de tracción de aproximadamente 2-12 kp/cm<sup>2</sup>, y además de ello los tiempos de endurecimiento son demasiado largos. El aumento del contenido de aglutinante y material de carga no proporciona en tales formulaciones ninguna mejora, ya que de este modo se limita la estabilidad en almacenamiento y en el caso de reacción directa de grupos isocianato con la humedad del aire, a causa de la difusión dificultada del dióxido de carbono desprendido se produce una perturbadora formación de burbujas, que puede conducir a lugares defectuosos en las uniones por encolado.

Para lograr índices de adherencia mejorados se necesita además una intensa densidad de reticulación, que hace necesario el empleo de polímeros previos predominantemente ramificados. Este aumento de la densidad de reticulación produce sin embargo, después del endurecimiento superficial, en los sistemas conocidos, una protección de la masa restante, y como consecuencia de la difusión dificultada de vapor de agua sólo produce un endurecimiento incompleto.

Por lo tanto, el presente invento se basó en la misión de encontrar un procedimiento para la preparación de pegamentos a base de poliuretano que se endurezca por la humedad, de un solo componente, el cual además de un endurecimiento rápido tenga una buena estabilidad en almacenamiento, y además de índices de adherencia útiles no contenga ningún lugar perturbado en la capa de adherencia por

formación de burbujas, y se endurezca con rapidez a pesar de una reticulación más elevada.

La misión de acuerdo con el invento pudo ser resuelta mediante un procedimiento para la preparación de pegamentos, que se endurecen sin burbujas ni ampollas en presencia de la humedad del aire, a base de poliuretanos para uniones por encolado elásticas, altamente resistentes mecánicamente el cual está caracterizado porque se mezclan intensamente entre sí, con exclusión de la humedad, masas estables en ausencia de la humedad, que consisten en:

- a) productos de reacción por adición de polialcoholes glicoles ramificados con pesos moleculares medios de 200 a 10.000, preferiblemente 400 a 6.000, y diisocianatos, y de
- b) 1. productos de reacción de aminas secundarias cíclicas con aldehidos alifáticos o cetonas cíclicas, o  
2. productos de reacción de
  - a) aminas secundarias cíclicas, que aparte del grupo amino secundario contengan otro grupo que reaccione con isocianatos-especialmente un grupo hidroxilo -, con aldehidos alifáticos o cetonas cíclicas, y de reacción adicional con
  - β) triisocianatos y diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, especialmente isocianatos polímeros previos de acuerdo con a) y eventualmente -
- c) materiales de carga, plastificantes, pigmentos e in-

ductores de adherencia usuales, que sean anhídros o cuyo contenido de agua sea muy pequeño.

Los componentes a) y b) son mezclados preferiblemente en la proporción estequiométrica de los grupos amino (latentes) y los grupos isocianato.

Los polímeros previos a utilizar conjuntamente de acuerdo con el invento consisten en productos de reacción por adición de poli(óxidos de alcoholeno) portadores de grupo hidroxilo y ramificados o lineales, y diisocianatos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos. Como poli(óxidos de alcoholeno) encuentran utilización los que se obtienen por ejemplo por polimerización o copolimerización aniónica y copolimerización por bloques de óxidos de alcoholeno tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno con alcoholes bifuncionales o polifuncionales, tales como butanodiol-(1,4), hexanodiol-(1,6), glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, hexanotriol-(1,2,6), pentaeritrita y sorbita, y por polimerización y copolimerización catiónica de éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, óxido de etileno y óxido de propileno con catalizadores ácidos tales como por ejemplo eterato de trifluoruro de boro, o por policondensación de glicoles tales como hexanodiol-(1,6) en presencia de catalizadores ácidos tales como ácido para-tolueno-sulfónico. Los poli(óxidos de alcoholeno) lineales o ramificados, portadores de grupos hidroxilo, tienen pesos moleculares medios de 200 a 10.000, preferiblemente de 400 a 6.000. Pueden ser empleados por sí solos o en forma de

mezclas. Eventualmente, también se pueden utilizar conjuntamente otros polímeros que contengan grupos hidroxilo, tales como por ejemplo poliesteres o polímeros o copolímeros de butadieno con grupos hidroxilo terminales.

5                    Triisocianatos y diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos apropiados son, por ejemplo, 1,6-hexametileno diisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano, isoforondiisocianato, N,N',N"-tri-(6-isocianatohexil)-biuret, así como el producto de reacción por adición de 3 moles de isoforondiisocianato y 1 mol de 1,1,1-trimetilolpropano.

10                    Además se pueden emplear diisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno y también mezclas de ambos, así como 15 4,4'-diisocianatodifenilmetano, naftilendiisocianato-(1,5), meta-xililendiisocianato, trifenilmetanotriisocianato, y el producto de reacción de 3 moles de diisocianato-tolueno-(2,4) y 1 mol de trimetilolpropano.

20                    Para la preparación de los isocianatos polímeros previos se emplean los isocianatos en un exceso. Preferiblemente se escoge una proporción de los grupos isocianato a los grupos hidroxilo de 1,8 a 2,2.

25                    La reacción de los poli(óxidos de alcohileno) portadores de grupos hidroxilo libres con diisocianatos o poliisocianatos se efectúa en general a temperaturas de 70°C en presencia de catalizadores apropiados, tales como por ejemplo trietilendiamina, dilaurato de dibutilestano u oc-

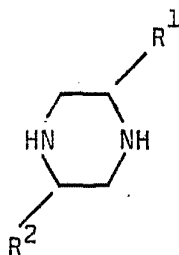
toato de estaño divalente.

En el caso de los derivados de determinadas aminas secundarias, sensibles a la humedad e utilizar conjuntamente de acuerdo con el invento, se trata de productos de condensación de aminas heterocíclicas con aldehidos o con cetonas cíclicas.

Las aminas heterocíclicas consisten preferiblemente en:

1. Diaminas de la fórmula general I

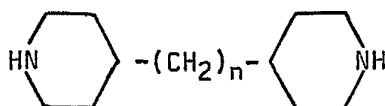
10



en que  $R^1$  y  $R^2$  son = H, pero individual o conjuntamente pueden ser  $-CH_3$ , cuando los productos resultantes consisten en productos de condensación a base de aldehidos.

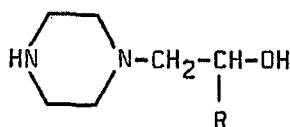
2. Diaminas de la fórmula general II

15



$n = 0, 2, 3$

3. Aminas de la fórmula general III

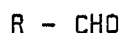


$R = H, CH_3$

Como ejemplos típicos de las aminas antes mencionadas se pueden citar: piperazina, 2-metilpiperazina, 2,5-dimetilpiperazina, dipiperidina, 4,4'-dipiperidilpropano, N-(2-amino-etil)-piperazina, 1-(2-hidroxi-etil)-piperazina y 1-(2-hidroxi-propil)-piperazina.

Para la preparación de los productos de condensación sensibles a la humedad, a utilizar conjuntamente de acuerdo con el invento, de las aminas antes mencionadas, se emplean

a) aldehidos de la fórmula general IV



en que R puede ser un radical hidrocarbonado lineal o ramificado con 3 a 13 átomos de carbono;

b) cetonas cíclicas de la fórmula general V



en que R puede ser un grupo trimetileno o tetrametileno - eventualmente sustituido con alcohol.

Ejemplos de los aldehidos y de las cetonas utilizables son propionaldehido, n-butiraldehido, isobutiraldehido, dietilacetaldehido, 2-etilhexanal, 3-metilbutanal, 2-metilpentanal, aldehido isotridecílico, ciclopentanona, ciclohexanona, así como trimetilciclopentanonas y trimetilciclohexanonas isómeras.

La preparación de los productos de condensación se puede efectuar, por ejemplo, de acuerdo con la DT-OS

2.116.882 mediante eliminación azeótropa del agua de reacción. Los productos de reacción a base de alcanolaminas de la fórmula general III y de aldehidos o cetonas de las fórmulas generales IV y V son hechos reaccionar por adición, en  
5 tes de su utilización, con diisocianatos o poliisocianatos, en la proporción de los grupos isocianato a los grupos hidroxilo de 1:1 (por ejemplo de modo correspondiente a la DT-05 2.166.502).

Para la preparación de los pegamentos de acuerdo  
10 con el invento los isocianatos polímeros previos son mezclados con los productos de condensación preferiblemente en la proporción estequiométrica de los grupos isocianato a los grupos amino latentes.

Además de ello, se pueden añadir materiales de carga  
15 y agentes auxiliares, tales como por ejemplo ácidos silícicos altamente dispersos, negros de humo, polvos de poli-(cloruro de vinilo), plastificantes, disolventes, inductores de adherencia y pigmentos. Especialmente la adición de sustancias tensioactivas, tales como por ejemplo de los  
20 ácidos silícicos altamente dispersos y de los negros de humo, puede conducir a una mejoría de los índices de adherencia que se pueden alcanzar. Para lograr una adherencia óptima se añaden inductores de adherencia, tales como por ejemplo  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, glicidoxitriethoxisilano o  $\gamma$ -mercapto-propil-triethoxisilano preferiblemente en concentra  
25 ciones de 0,1 - 1%. Los silanos pueden encontrar utilización también como aductos previos con diisocianatos o po-

liisocianatos. Además de ello, las superficies a unir por -  
encolado pueden ser tratadas previamente con silanos o -  
aductos previos de silanos.

5 El contenido de aglutinantes (es decir isociana-  
to y enamina) deberá ascender a un valor superior de 20% -  
de la formulación global, y se encontrará especialmente de  
modo ventajoso entre 30 y 60%.

10 Los pegamentos de acuerdo con el invento son -  
apropiados especialmente para la unión elástica por encolg  
do de vidrio y metal, por ejemplo en la construcción de -  
ventanas, en la construcción de vehículos automóviles y en  
la construcción de aviones.

15 La transformación y el tratamiento pueden reali-  
zarse mediante bombas de presión a partir de recipientes,  
mediante dispositivos dosificadores apropiados, o también  
a mano mediante pistolas inyectoras usuales en el comercio  
a partir de cartuchos de aluminio.

#### EJEMPLO

20 1. En un reactor de 50 litros con agitador y con-  
ducción de aportación de nitrógeno se mezclan, agitando, -  
3,5 kg de isoforondiisocianato con 30 g de dilaurato de di-  
butilestaño. A continuación se añaden, agitando, 25,75 kg -  
de un polipropilenglicol ramificado (índice de hidroxido -  
aproximadamente 35). La mezcla es calentada a 75°C durante  
25 tres horas. El producto de reacción tiene un contenido de -  
isocianato de 2,2%.

2. En un reactor de 50 litros como en el Ejemplo

1 se disponen previamente 3,24 kg de 2,4-toluidiisocianato y 3,3 g de dilaurato de dibutilestano y después de -  
ello se añaden, igual que en 1, agitando, 30 kg de un polipropilenglicol ramificado. La mezcla de reacción es -  
5 mantenida durante dos horas a una temperatura de 50°C. El producto de reacción tiene un contenido de isocianato de 2,3%.

3. En un matraz de 10 litros con agitador, refrigerante de reflujo con separador de agua, conducción -  
10 de aportación de nitrógeno y conexión con vacío se disponen previamente 1.000 g de benceno y 1790 g de piperazina anhidra. Luego se añaden 200 mg de ácido fórmico y a través de un embudo de goteo se añaden con agitación, lentamente, 3.170 g de isobutiraldehído, subiendo la temperatura a aproximadamente 60°C. A continuación la mezcla es  
15 calentada en el separador de agua hasta que esté terminada la separación de agua. Luego se separan por destilación en vacío el disolvente en exceso y el aldehído. El residuo viscoso tiene un contenido de amina bloqueada correspondiente a 560 mg de KOH/g.  
20

4. 570 g de un ácido graso de aceite de tall,- dimerizado, (con un contenido de ácido graso dímero de -  
96%) son mezclados con 172,1 g de piperazina anhidra y -  
140 ml de xileno. Tras añadir 0,6 g de ácido fosfórico -  
25 la mezcla es calentada a reflujo durante tres horas. Luego se intercala un separador de agua y el producto es calentado a reflujo durante 9 horas más, aumentando la tempe-

temperatura de colas a aproximadamente 170°C.

Después de determinación del contenido de amina libre de la mezcla se añade la cantidad equivalente de - 3,3,5-trimetilciclohexanona, así como un exceso de 20% más de la misma. Luego se añaden 0,6 g de ácido fórmico y la -  
5 mezcla es calentada en el separador de agua durante 14 horas más. Durante este tiempo aumenta la temperatura de colas a aproximadamente 175°C. Se obtiene un rendimiento de agua de aproximadamente 90% de la teoría. El disolvente y  
10 la cetona en exceso son eliminados en vacío hasta una temperatura de aproximadamente 170°C. El producto de reacción amarillento, muy viscoso, tiene un contenido de grupos amino terciarios (= grupos enamino) correspondiente a 108 mg de KOH/g.

15 5.- 800 g de 1-(2-hidroxietil)-piperazina son calentados en el separador de agua bajo nitrógeno con 443 g de isobutiraldehído y 400 ml de tolueno hasta tanto que se obtenga un rendimiento cuantitativo de agua (aproximadamente 110 g). La duración de la reacción es de 8 a 13 horas aproximadamente. El disolvente es eliminado y el residuo es deg  
20 tilado en vacío. El destilado tiene un contenido de nitrógeno de 15,18% y está suficientemente puro para la transformación ulterior.

25 6.754 g de un polipropilenglicol trifuncional con un índice de OH de 35,6 son mezclados con 746 g de toluileno diisocianato-(2,4) y son calentados a 70°C con agitación durante 2 horas así como durante una hora más a 80°C. El pro-

ducto de reacción tiene un contenido de isocianato de 2,6% en peso. En el producto enfriado a la temperatura ambiente se incorporan luego con agitación 870 g de la enamina que contiene grupos hidroxilo, preparada en a)

5                   6. En un mezclador planetario se mezclan 1.310 g de aducto de isocianato preparado en el Ejemplo 1 con 150 g de ácido silícico disperso, 820 g de ftalato de dioctilo, 386 g de tolueno y 1.000 g de negro de humo de llama y se incorporan a fondo. A continuación se añaden 72,4 g del  
10 endurecedor preparado en el Ejemplo 3 y también se incorporan a fondo. Después de la desgasificación el pegamento es envasado en cartuchos de un solo componente, usuales en el comercio, a base de aluminio.

                  El contenido de aglutinante del producto es de 37%.  
15 Dos chapas de acero son limpiadas con una solución al 1% de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano en etanol, y a continuación son unidas entre sí por encolado a través de una capa de 3 mm de espesor del pegamento. Después de almacenar durante tres se  
manas a 23°C y con una humedad del aire de 50% se midió la  
20 siguiente resistencia al cizallamiento por tracción: 41 kp/cm<sup>2</sup>.

                  Con dos placas de vidrio también limpiadas con una solución de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano se midieron en una  
25 junta de pegamento de 1,5 cm de espesor, tras almacenamiento durante 3 semanas bajo clima normalizado los siguientes valores:

Ensayo de tracción según DIN 52.455:

alargamiento a la rotura 220% a  $22,6 \text{ kp/cm}^2$ .

Comportamiento de endurecimiento del pegamento: formación de capa superficial bajo clima normal izado después de - aproximadamente 60 minutos. Endurecimiento exento de burbujas y ampollas.

5

7. En un mezclador planetario se mezclaron 1.310 g del aducto de isocianato preparado en el Ejemplo 2 con - 400 g de ácido silícico altamente disperso y 820 g de ftalato de dioctilo, 1008 g de polvo de poli(cloruro de vinilo) y 390 g de bencina y se incorporaron a fondo. Luego se añadieron 72,5 g de la enamina preparada en el Ejemplo 3 y se incorporaron durante 10 minutos más, y luego se desgasificó brevemente en vacío. El producto es envasado en cartuchos de aluminio. El tiempo de formación de capa superficial es de 15 minutos. El producto se endurece sin ampollas ni burbujas.

10

15

Resistencia al cizallamiento por tracción en acero (3 mm):  $32,8 \text{ kp/cm}^2$  (almacenamiento durante 3 semanas en condiciones normalizadas, inductor de adherencia de silano).

20

Ensayo de tracción con vidrio según DIN 18.540 (inductor de adherencia de silano). Alargamiento a la rotura 38,3% - con  $17,3 \text{ kp/cm}^2$ .

8. Ejemplo de una masa de pegamento transparente:

25

En un mezclador planetario se mezclan previamente a fondo 676 g del aducto de isocianato preparado en el Ejemplo 1 con 400 g de ácido silícico altamente disperso (seco!) y 560 g de ftalato de dioctilo, y a continuación se añaden

e incorporan 630 g del producto endurecedor preparado en el Ejemplo 5. Después de que se hubo desgasificado en vacío, el producto es envasado en cartuchos de aluminio.

En dos chapas de acero unidas por encolado a una distancia de 3 mm, que previamente habían sido tratadas de antemano con solución al 1% de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano se midió el siguiente valor de cizallamiento por tracción: resistencia al cizallamiento por tracción =  $24,8 \text{ kp/cm}^2$ .

En dos placas de vidrio unidas por encolado a una distancia de 1,5 cm, tratadas previamente también con silano, se determinó según la norma DIN 18.540 la siguiente resistencia a la tracción:  $26 \text{ kp/cm}^2$  con 280% de alargamiento.

9. En un mezclador planetario se mezclan a fondo 540 g de los aductos de isocianato preparados en el Ejemplo 1, 300 g de ácido silícico altamente disperso, 450 g de ftg lato de dioctilo y 500 g de polvo de poli(cloruro de vinilo). A continuación se añaden 145 g del producto preparado en el Ejemplo 4 y se incorporan. Mediante breve aplicación de vacío el producto es desgasificado y después de ello se envasa inmediatamente en cartuchos de aluminio. El contenido de aglutinante es de 31%.

Dos chapas de acero son limpiadas con una solución al 1% de  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano en etanol y a continuación se unen por encolado en una distancia de 3 mm. Después de almacenamiento durante 3 semanas en clima normalizado se determinó la resistencia al cizallamiento por tracción con un valor =  $32,1 \text{ kp/cm}^2$ .

- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la preparación de pegamentos elásticos que se endurecen sin burbujas ni ampollas en presencia de la humedad del aire, a base de poliuretanos -  
5 para uniones por encolado elásticas, altamente resistentes mecánicamente, caracterizado porque mezclan intensamente entre sí con exclusión de la humedad, masas estables en ausencia de la humedad, que consisten en a) productos de reacción por adición de polialcoholglicoles ramificados con  
10 pesos moleculares medios de 200 a 10.000, preferiblemente de 400 a 6000, y diisocianatos, y de b) 1. productos de reacción de aminas secundarias cíclicas con aldehidos alifáticos o cetonas cíclicas o 2. productos de reacción de  
15 a) aminas secundarias cíclicas, que aparte del grupo amino secundario tienen otro grupo que reacciona con isocianatos - especialmente un grupo hidroxilo -, con aldehidos alifáticos o cetonas cíclicas y de reacción adicional con  $\beta$ ) triisocianatos y diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos -  
20 apropiados, especialmente isocianatos polímeros previos según a), y eventualmente de c) materiales de carga, plastificantes, pigmentos e inductores de adherencia usuales, que son anhidros o cuyo contenido de agua es muy pequeño.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes según a) y b) son mezclados en la proporción estequiométrica de los grupos amino y  
25 de los grupos isocianato.

6

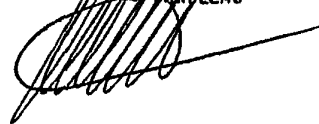
3.- Procedimiento, según las reivindicaciones -  
anteriores, caracterizado por que el contenido de componen-  
tes a) y b) constituye conjuntamente más de 30% en peso, -  
preferiblemente entre 30 y 60% en peso, del pegamento.

5           4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEGA -  
MENTOS ELASTICOS".

Tal como se describe y reivindica en la presen-  
te Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas es -  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1977

CARLOS FERNANDEZ CANDELA  
P.R.



6