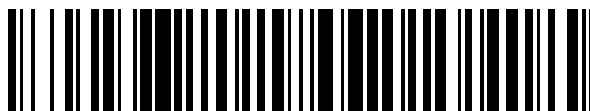


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 819**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/83 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

B32B 21/08 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10713600 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2419465**

54 Título: **Uso de adhesivo de poliuretano basado en polidiolésteres, polidioléteres y compuestos de silano para la fabricación de muebles recubiertos con láminas**

30 Prioridad:

14.04.2009 EP 09157866

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

18.11.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HARTZ, OLIVER;
WEISS, AXEL;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
MEYER, AXEL y
AYDIN, ORAL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 819 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de adhesivo de poliuretano basado en polidiolésteres, polidioléteres y compuestos de silano para la fabricación de muebles recubiertos con láminas

La invención se refiere al uso de un adhesivo de poliuretano para la fabricación de muebles recubiertos con láminas. El adhesivo está constituido por dos componentes, conteniendo el primer componente al menos dos poliuretanos distintos que presentan grupos carboxilo y los poliuretanos presentan unidades derivadas de polidiolésteres y unidades derivadas de polidioléteres, ascendiendo la relación de cantidades en peso entre la suma de todas las unidades derivadas de polidiolésteres y la suma de todas las unidades derivadas de polidioléteres a 1:9 a 9:1, y conteniendo el segundo componente al menos un compuesto de silano reactivo frente a grupos carboxilo.

Para la fabricación de muebles o partes de muebles recubiertos con láminas se aplican de manera permanente láminas de plástico adecuadas sobre cuerpos de moldeo, p.ej. de plástico, metal, madera, materiales derivados de la madera mediante un adhesivo. Para ello se utilizan por regla general adhesivos de dispersión acuosos basados en poliuretanos. Para la mejora de las propiedades técnicas de aplicación se utilizan frecuentemente isocianatos como reticulantes. Se desean sistemas sin isocianatos. Por el documento WO 2008/006733 son conocidos adhesivos de poliuretano acuosos con compuestos de silano como aditivos. Las dispersiones de adhesivos conocidas no son óptimas bajo todos los puntos de vista, en particular en lo que respecta a la temperatura de activación necesaria para la activación térmica del adhesivo, que en adhesivos conocidos basados en dispersiones de poliuretano es relativamente alta. Las temperaturas de activación elevadas son además particularmente problemáticas cuando tienen que utilizarse sustratos sensibles al calor o láminas muy finas y por consiguiente especialmente sensibles al calor.

Era objetivo de la invención perfeccionar las propiedades técnicas de aplicación de dispersiones de poliuretano para el laminado industrial de muebles, en particular en lo que respecta a una temperatura de activación optimizada para el adhesivo. Pero al mismo tiempo las pegaduras deben presentar también una buena termoestabilidad.

Es objeto de la invención el uso de un adhesivo constituido por un primer componente acuoso y por un segundo componente para la fabricación de muebles recubiertos con láminas, conteniendo el primer componente al menos un primer poliuretano y al menos un segundo poliuretano distinto del primer poliuretano,

presentando el primer poliuretano unidades derivadas de polidiolésteres y el segundo poliuretano unidades derivadas de polidioléteres, y presentando al menos uno de los dos poliuretanos, preferentemente ambos poliuretanos, grupos carboxilo, ascendiendo la relación de cantidades en peso entre la suma de todas las unidades derivadas de polidiolésteres y la suma de todas las unidades derivadas de polidioléteres a 1:9 a 9:1, preferentemente a 1:1 a 4:1, y conteniendo el segundo componente al menos un compuesto de silano reactivo frente a grupos carboxilo.

Mediante el uso conforme a la invención de poliuretanos con unidades derivadas de polidioléteres es posible de modo especialmente sencillo ajustar la temperatura de activación de adhesivos activables por calor. Esto es especialmente ventajoso en el contracolado de láminas usando láminas sensibles al calor o con sustratos sensibles al calor.

En una forma de realización las unidades derivadas de polidiolésteres y las unidades derivadas de polidioléteres están contenidas en distintos poliuretanos, es decir el adhesivo contiene al menos dos tipos distintos de poliuretanos. A este respecto el primer componente del adhesivo puede contener

(a) 20-80 partes en peso, preferentemente 40-70 partes en peso, de al menos un primer poliuretano con unidades derivadas de polidiolésteres y sin unidades derivadas de polidioléteres,

(b) 10-70 partes en peso, preferentemente 20-50 partes en peso, de al menos un segundo poliuretano con unidades derivadas de polidioléteres y sin unidades derivadas de polidiolésteres y

(c) 0-60 partes en peso, preferentemente 0 a 30, p.ej. 10-30 partes en peso, de otros polímeros distintos de poliuretanos, p.ej. poli(acetato de vinilo), copolímeros de etileno/acetato de vinilo, dispersiones de copolímeros de poliácrlato o dispersiones de estireno-butadieno.

Preferentemente el primer poliuretano está constituido por

- a) diisocianatos,
- b) polidiolésteres con un peso molecular de mayor de 500 a 5000 g/mol,
- c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
- 5 d) opcionalmente otros compuestos distintos de a)-c) mono o polifuncionales con grupos reactivos seleccionados entre grupos hidroxílicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato.

Preferentemente el segundo poliuretano está constituido por

- a) diisocianatos,
- 10 b) polidiolésteres con un peso molecular de 240 a 5000 g/mol,
- c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
- d) opcionalmente otros compuestos distintos de a)-c) mono o polifuncionales con grupos reactivos seleccionados entre grupos hidroxílicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato.

- 15 Preferentemente los polidiolésteres están seleccionados entre politetrahidrofurano y poli(óxido de propileno). Preferentemente los polidiolésteres están seleccionados entre productos de reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos dicarboxílicos y polidiolésteres basados en lactonas.

- 20 Preferentemente los poliuretanos están constituidos respectivamente en al menos un 40% en peso, con especial preferencia en al menos un 60% en peso y con muy especial preferencia en al menos un 80% en peso, por diisocianatos, polidiolésteres o polidiolésteres. Preferentemente el primer poliuretano contiene polidiolésteres en una cantidad de más de 10% en peso, con especial preferencia mayor de 30% en peso, en particular mayor de 40% en peso o mayor de 50% en peso, con muy especial preferencia mayor de 60% en peso, referida al primer poliuretano. Preferentemente el segundo poliuretano contiene polidiolésteres en una cantidad de más de 10% en peso, con especial preferencia mayor de 30% en peso, en particular mayor de 40% en peso o mayor de 50% en peso, con muy especial preferencia mayor de 60% en peso, referida al segundo poliuretano.
- 25

Uso conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el primer poliuretano es en estado puro cristalino y tiene un punto de fusión en el intervalo de 30 a 150 °C, pudiendo ser el segundo poliuretano amorfo.

- 30 Preferentemente al menos el primer poliuretano es en estado puro cristalino. El primer poliuretano tiene preferentemente un punto de fusión mayor de 30 °C, en particular mayor de 40 °C, con especial preferencia mayor de 50 °C o también mayor de 60 o mayor de 70 °C; en general el punto de fusión no es mayor de 150 °C, en particular no mayor de 100 °C. El punto de fusión se encuentra por consiguiente en particular en un intervalo de 30 a 150 °C, con especial preferencia de 40 a 150, y con muy especial preferencia de 50 a 100 °C y en particular de 50 a 80 °C. El segundo poliuretano puede ser en estado puro amorfo. Al menos el primer poliuretano tiene
- 35 preferentemente una entalpía de fusión de más de 20 J/g. La medición del punto de fusión y de la entalpía de fusión se realiza a este respecto por el método de calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry). La medición se realiza en películas de poliuretano de un espesor de 200 µm, que antes de la medición se habían secado en un armario de secado con recirculación de aire a 40 °C durante 72 horas. Para la preparación de la medición se introducen aprox. 13 mg del poliuretano en crisoles. Los crisoles se cierran, las
- 40 muestras se calientan a 120 °C, se enfrían a 20 K/min y se aclimatan durante 20 horas a 20 °C. Las muestras así preparadas se miden por el método DSC conforme a la norma DIN 53765, calentándose la mezcla a 20 K/min. Como temperatura de fusión se evalúa la temperatura de pico conforme a la norma DIN 53765, la entalpía de fusión se determina como en la figura 4 de la norma DIN 53765.

- 45 Son diisocianatos adecuados por ejemplo aquellos de fórmula $X(NCO)_2$, en la que X representa un resto de hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de C. Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-
- 50 diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato

(TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianato-ciclohexil)metano (HMDI) como el isómero trans/trans, el cis/cis y el cis/trans así como mezclas constituidas por estos compuestos. Tales diisocianatos pueden obtenerse comercialmente.

5 Como mezclas de estos isocianatos son de especial significado las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de 80% en moles de 2,4-diisocianatotolueno y 20% en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además, son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametilendiisocianato o IPDI, ascendiendo la relación de mezcla preferida entre los isocianatos alifáticos y los aromáticos a 1:9 a 9:1, en particular a 1:4 a 4:1.

10 Para la síntesis de los poliuretanos pueden utilizarse como compuestos además de los anteriormente indicados también isocianatos que además de los grupos isocianato libres porten otros grupos isocianato rematados, p.ej. grupos uretdiona.

Con vistas a buena formación de película y elasticidad se consideran como polidiolésteres y como polidioléteres en particular dioles de alto peso molecular que tienen un peso molecular de superior a 500 y hasta 5000, preferentemente de aproximadamente 1000 hasta 3000 g/mol. Se trata este respecto del peso molecular promedio en número Mn. El Mn se infiere por determinación del número de grupos terminales (índice de OH).

Los polidiolésteres son conocidos p.ej. por Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, págs. 62 a 65. Preferentemente se utilizan polidiolésteres que se obtienen por reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos dicarboxílicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse para la
20 preparación de los poliolésteres también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso estar substituidos, p.ej. con átomos de halógeno, o ser insaturados. Como ejemplos a este respecto son de mencionar: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido
25 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, ácidos grasos diméricos. Son preferidos ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la que y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, p.ej. ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

30 Como alcoholes dihidroxílicos se consideran p.ej. etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferidos alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un
35 número par de 2 a 20. Son ejemplos a este respecto etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además es preferido el neopentilglicol.

Además de los polidiolésteres o de los polidioléteres dado el caso pueden utilizarse también polidiolcarbonatos como los que p.ej. pueden obtenerse por reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular indicados como componentes estructurales para los poliolésteres.

40 Dado el caso pueden usarse también polidiolésteres de base lactona, tratándose de homo o copolímeros de lactonas, preferentemente de productos de adición de lactonas a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas que presentan grupos hidroxilo terminales. Como lactonas se consideran preferentemente aquellas que proceden de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno puede estar substituido por un resto alquilo C_1 a C_4 . Son ejemplos ϵ -caprolactona, β -
45 propiolactona, g-butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Son componentes iniciadores adecuados p.ej. los alcoholes dihidroxílicos de bajo peso molecular indicados anteriormente como componentes estructurales para los polidiolésteres. Son especialmente preferentes los correspondientes polímeros de la ϵ -caprolactona. También pueden utilizarse como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona polidiolésteres o polidioléteres inferiores. En lugar de los polímeros de lactonas pueden utilizarse también los
50 correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a

las lactonas.

Los polidialésteres pueden obtenerse en particular por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismo, p.ej. en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos dado el caso mezclados entre sí o sucesivamente a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, p.ej. agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Son especialmente preferidos poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo de 500 a 4500. Son preferidos polidialésteres que estén constituidos por menos de 20% en peso de óxido de etileno.

Dado el caso pueden utilizarse también como monómeros (C_1) polihidroxioléfinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, p.ej. α,ω -dihidroxipolibutadieno, α,ω -dihidroxipoli(éster metacrílico) o α,ω -dihidroxipoli(éster acrílico). Tales compuestos son conocidos por ejemplo por el documento EP-A 662 378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse en caso necesario si como dioles, además de los polidialésteres o además de los polidialésteres, se utilizan también dioles monómeros de bajo peso molecular distintos con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol. Como dioles monómeros de bajo peso molecular se utilizan sobre todo los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta indicados para la preparación de polidialésteres, prefiriéndose los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol. Se consideran como ejemplos etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodiolos, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferidos alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de estos etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además es preferido el neopentilglicol.

Preferentemente la proporción de los polidialésteres o de los polidialésteres, referida a la cantidad total de todos los dioles, asciende a 10 a 100% en moles y la proporción de los dioles monómeros de bajo peso molecular, referida a la cantidad total de todos los dioles, a 0 a 90% en moles. Con especial preferencia la relación entre los dioles polímeros y los dioles monómeros asciende a 0,1 : 1 a 5 : 1, con especial preferencia a 0,2 : 1 a 2 : 1.

Para conseguir una dispersabilidad en agua de los poliuretanos, los poliuretanos pueden contener adicionalmente monómeros como componente estructural que porten al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y además de esto un grupo hidrófilo o un grupo que pueda transformarse en un grupo hidrófilo. En el texto siguiente la expresión "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se abrevia con "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los "grupos (potencialmente) hidrófilos" reaccionan con isocianatos de forma esencialmente más lenta que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para la síntesis de la cadena principal del polímero. La proporción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos respecto a la cantidad total de todos los componentes estructurales de los poliuretanos se dimensiona en general de modo que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos referida a la cantidad total de todos los monómeros ascienda a 30 a 1000, preferentemente a 50 a 500 y con especial preferencia a 80 a 300 mmol/kg.

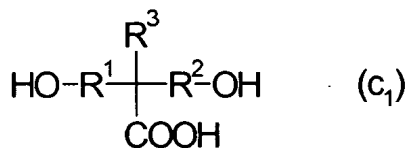
En el caso de los grupos (potencialmente) hidrófilos puede tratarse de grupos hidrófilos no iónicos o preferentemente (potencialmente) iónicos. Como grupos hidrófilos no iónicos se consideran en particular polietilenglicoléteres de preferentemente 5 a 100, preferentemente 10 a 80, unidades recurrentes de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de etileno asciende en general a 0 a 10, preferentemente a 0 a 6% en peso, referido a la cantidad en peso de todos los monómeros. Son monómeros con grupos hidrófilos no iónicos preferidos polidialoxietilenos con al menos 20% en peso de óxido de etileno, polimonoolesoxietilenos así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato que porten un resto de polietilenglicol eterificado terminal. Tales diisocianatos así como procedimientos para su preparación están indicados en las publicaciones de patente US-A 3,905,929 y US-A 3,920,598.

Son grupos hidrófilos iónicos sobre todo grupos aniónicos como el grupo sulfonato, el carboxilato y el fosfato en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio así como grupos catiónicos como grupos amonio, en particular grupos amino terciarios protonados o grupos amonio cuaternarios. Son grupos hidrófilos potencialmente iónicos

sobre todo aquellos que pueden transformarse mediante reacciones sencillas de neutralización, hidrólisis o cuaternización en los grupos hidrófilos iónicos anteriormente indicados, es decir, p.ej. grupos ácido carboxílico o grupos amino terciarios. Monómeros (potencialmente) iónicos están descritos detalladamente p.ej. en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, págs. 311-313 y por ejemplo en el documento DE-A 1 495 745.

Como monómeros (potencialmente) catiónicos son de especial importancia práctica sobre todo monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquil-dialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquil-dialquilaminas, estando constituidos los restos alquilo y las unidades alcanodiilo de estas aminas terciarias independientemente entre sí por 1 a 6 átomos de C. Además se consideran poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios con preferentemente dos grupos hidroxilo terminales, como los que son accesibles de modo habitual p.ej. por alcoxilación de aminas que presentan dos átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno de amina, p.ej. metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Tales poliéteres presentan en general un peso molecular que se encuentra entre 500 y 6000 g/mol. Estas aminas terciarias se transforman, bien con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos halohídricos o ácidos orgánicos fuertes o bien por reacción con agentes de cuaternización adecuados como halogenuros de alquilo C₁-C₆ o halogenuros de bencilo, p.ej. bromuros o cloruros, en las sales de amonio.

Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos se consideran habitualmente ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Son preferidos ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de C, como los que están descritos también en el documento US-A 3,412,054. En particular son compuestos de la fórmula (c1)

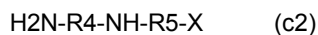


en la que R¹ y R² representan un(a) (unidad de) alcanodiilo C₁ a C₄ y R³ un(a) (unidad de) alquilo C₁ a C₄ y sobre todo ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Además son adecuados correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos como ácido 2,3- dihidroxipropanofosfónico.

Por lo demás son adecuados compuestos dihidroxílicos con un peso molecular de superior a 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, que son conocidos por el documento DE-A 39 11 827. Estos pueden obtenerse por reacción de compuestos dihidroxílicos con dianhídridos de ácido tetracarboxílico como dianhídrido del ácido piromelítico o dianhídrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico en relación molar 2 : 1 a 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos dihidroxílicos son adecuados en particular los monómeros (b2) citados como alargadores de cadena así como los dioles (b1).

Al menos uno de los poliuretanos, preferentemente tanto el primero como también el segundo poliuretano, presentan grupos carboxilo. Los grupos carboxilo pueden introducirse en los poliuretanos mediante los ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos anteriormente indicados que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Son preferidos ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de C, en particular ácido dimetilolpropiónico.

Como otros monómeros con grupos amino reactivos frente a isocianatos se consideran ácidos aminocarboxílicos como lisina, β-alanina o los aductos de diaminas alifáticas diprimarias a ácidos carboxílicos o sulfónicos α,β-insaturados indicados en el documento DE-A 20 34 479. Tales compuestos responden por ejemplo a la fórmula (c2)



en la que R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí una unidad de alcanodiilo C₁ a C₆, preferentemente etileno y X representa COOH o SO₃H. Son compuestos de fórmula (c2) especialmente preferidos el ácido N-(2-

aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las sales alcalinas correspondientes, siendo especialmente preferido el Na como contraión. Además son especialmente preferidos los aductos de las diaminas alifáticas diprimarias anteriormente indicadas a ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, como los que están descritos p.ej. en el documento DE-B 1 954 090.

5 Cuando se utilizan monómeros con grupos potencialmente iónicos puede realizarse su transformación en la forma iónica antes, durante, pero preferentemente después de la poliadición de isocianato, pues los monómeros iónicos frecuentemente solamente se disuelven con dificultad en la mezcla de reacción. Son agentes de neutralización p.ej. amoniaco, NaOH, trietanolamina (TEA), triisopropilamina (TIPA) o morfolina o sus derivados. Con especial preferencia los grupos sulfonato o carboxilato se presentan en forma de sus sales con un ión alcalino o un ión amonio como contraión.

10 Los monómeros polifuncionales que dado el caso son también componentes del poliuretano sirven en general para la reticulación o el alargamiento de cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más que dihidroxílicos, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos que además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios. Son alcoholes con una funcionalidad mayor de 2 que pueden servir para el ajuste de un determinado grado de ramificación o reticulación p.ej. trimetilolpropano, glicerina o azúcares. Además se consideran monoalcoholes que además del grupo hidroxilo portan otro grupo reactivo frente a isocianatos como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, p.ej. monoetanolamina. Así se utilizan sobre todo poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios si debe realizarse el alargamiento de cadena o reticulación en presencia de agua, pues las aminas por regla general reaccionan más rápidamente que los alcoholes o el agua con isocianatos. Esto es pues frecuentemente necesario si se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molecular. En tales casos se procede preparando prepolímeros con grupos isocianato, estos se dispersan rápidamente en agua y a continuación se alarga la cadena o reticula por adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a isocianatos. Para ello son aminas adecuadas en general aminas polifuncionales de peso molecular en el intervalo de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino seleccionados entre el grupo de los grupos amino primarios y/o secundarios. Son ejemplos de estas diaminas como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano. Las aminas pueden utilizarse también en forma bloqueada, p.ej. en forma de las correspondientes cetiminas (véase p.ej. el documento CA-A 1 129 128), cetazinas (cf. p.ej. el documento US-A 4,269,748) o sales de amina (v. el documento US-A 4,292,226). También oxazolidinas, como las que se usan p.ej. en el documento US-A 4,192,937), representan poliaminas rematadas que pueden utilizarse para la preparación de los poliuretanos conforme a la invención para el alargamiento de cadena de los prepolímeros. Cuando se usan tales poliaminas rematadas estas se mezclan en general con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla a continuación se mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de modo que se liberan hidrolíticamente las correspondientes poliaminas. Preferentemente se usan mezclas de di- y triaminas, con especial preferencia mezclas de isoforondiamina (IPDI) y dietilentriamina (DETA). Los poliuretanos contienen preferentemente de 1 a 30, con especial preferencia de 4 a 25% en moles, referido a la cantidad total de todos los componentes estructurales, de una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos frente isocianatos. Para el mismo fin pueden utilizarse también isocianatos de funcionalidad superior a dos. Son compuestos comerciales habituales por ejemplo el isocianurato o el biuret del hexametilendiisocianato.

45 Son monómeros monofuncionales que dado el caso se utilizan monoisocianatos, monoalcoholes y monoaminas primarias y secundarias. En general su proporción máxima asciende al 10% en moles, referida a la cantidad total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan habitualmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano que posibilitan la dispersión o la reticulación o la reacción de otros polímeros análogos del poliuretano. Se consideran para ello monómeros como isopropenil-a,a-dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico, como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

50 En el campo de la química de los poliuretanos es generalmente conocido como puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante la elección de las proporciones de los monómeros reactivos entre sí así como de la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente los componentes así

como sus respectivas cantidades molares se seleccionan de modo que la relación A : B, siendo

A la cantidad en moles de grupos isocianato y

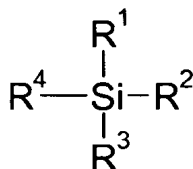
B la suma de la cantidad en moles de los grupos hidroxilo y de la cantidad en moles de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,

- 5 ascienda a 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente a 0,8 : 1 a 1,5, con especial preferencia a 0,9 : 1 a 1,2 : 1. Con muy especial preferencia la relación A : B se encuentra preferentemente lo más cerca posible de 1 : 1. Los monómeros utilizados portan en promedio habitualmente de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, con especial preferencia 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

- 10 La poliadición de los componentes estructurales para la preparación del poliuretano se realiza preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente hasta 150 °C, a presión normal o a presión autógena. La preparación de poliuretanos o de dispersiones acuosas de poliuretanos es conocida para el técnico en la materia.

Los poliuretanos se presentan preferentemente como dispersión acuosa y se usan en esta forma.

- 15 El compuesto de silano utilizado en el adhesivo conforme a la invención tiene preferentemente la fórmula



- 20 en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí representan un resto orgánico o un grupo hidroxilo, con la condición de que al menos dos de los grupos R¹ a R⁴ representen grupos seleccionados entre grupos hidroxilo y grupos alcoxi, y al menos uno de los demás grupos R¹ a R⁴ represente un resto orgánico que contenga al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos ácido, grupos anhídrido de ácido, grupos carbamato, grupos isocianato, grupos hidroxilo y grupos epoxi.

- 25 Preferentemente dos o tres, con especial preferencia tres, de los grupos R¹ a R⁴ representan un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. En general se trata de grupos alcoxi, en el posterior uso se hidrolizan entonces los grupos alcoxi a grupos hidroxilo, que entonces reaccionan adicionalmente, o reticulan. En particular se trata de un grupo alcoxi C₁ a C₉, preferentemente de uno C₁ a C₆, con especial preferencia de uno C₁ a C₃, con muy especial preferencia se trata de un grupo metoxi o etoxi, en particular de un grupo metoxi.

- 30 Los demás grupos R¹ a R⁴ representan un resto orgánico cuyo peso molecular es en general menor de 500 g/mol, en particular menor de 200 g/mol, con muy especial preferencia menor de 150 o menor de 100 g/mol. En el caso de los demás grupos R¹ a R⁴ puede tratarse de grupos hidrocarburo alifáticos o aromáticos o de grupos hidrocarburo con componentes tanto alifáticos, también cicloalifáticos, como también aromáticos. Al menos uno de los demás grupos R¹ a R⁴ representa un resto orgánico que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo amino primario o secundario, un grupo ácido, grupo anhídrido de ácido, grupo carbamato, grupo hidroxilo, grupo isocianato o un grupo epoxi. Como grupo funcional especialmente preferido están el grupo amino primario o secundario, grupo epoxi, en particular grupo glicidilo, o el grupo carbamato. Es especialmente preferido el grupo epoxi, en particular el grupo glicidilo. Los demás grupos R¹ a R⁴ pueden contener también varios grupos funcionales, p.ej. dos grupos amino primarios, dos grupos amino secundarios o un grupo amino primario y uno secundario.

- En los silanos preferidos tres de los restos R¹ a R⁴ representan un grupo hidroxilo o alcoxi (preferentemente grupo alcoxi, véase más arriba) y el otro resto representa un resto orgánico con al menos un grupo funcional. Son igualmente péfidos silanos en los que dos de los restos R¹ a R⁴ representan un grupo hidroxilo o alcoxi (preferentemente grupo alcoxi, véase más arriba) y los otros dos restos representan respectivamente un resto orgánico con al menos un grupo funcional. Son especialmente preferidos glicidoxialquiltrialcoxisilanos con respectivamente 1 a 5 átomos de C en los grupos alquilo y alcoxi. Como silanos se consideran por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, anhídrido

del ácido 3-(triethoxysilil)propylsuccínico, carbamato de N-(trimethoxysililmetil-O-metilo.

Los silanos adecuados son en particular de bajo peso molecular y tienen un peso molecular inferior a 5000, en particular inferior a 2000, con especial preferencia inferior a 1000 y con muy especial preferencia inferior a 500 g/mol; el peso molecular se encuentra en general por encima de 50, en particular por encima de 100 ó 150 g/mol.

- 5 Los compuestos de silano se utilizan preferentemente en cantidades de más de 0,2, en particular de más de 1 o más de 2 partes en peso por 100 partes en peso de poliuretano, y preferentemente un máximo de 30, en particular un máximo de 20, con especial preferencia un máximo de 10 partes en peso por 100 partes en peso de poliuretano.

- 10 Un componente principal del primer componente del adhesivo son los poliuretanos como aglutinantes. El primer componente del adhesivo está constituido preferentemente en al menos 20% en peso, con especial preferencia en al menos 30% en peso, con muy especial preferencia en al menos 40% en peso y en particular en al menos 50% en peso o en al menos 70% en peso, por los poliuretanos, referido al contenido de materia sólida, es decir sin agua u otros disolventes líquidos a 21 °C y 100 kPa. El primer componente del adhesivo es acuoso, es decir, contiene agua como disolvente o dispersante predominante o único.

- 15 El primer componente del adhesivo puede estar constituido solo por los poliuretanos y el compuesto de silano, sin contar el agua u otros disolventes que se desprenden en el secado. Pero también puede contener otros aditivos, p.ej. otros aglutinantes, estabilizadores, cargas, espesantes, coadyuvantes de humectación, antiespumantes, reticulantes, protectores frente al envejecimiento, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles, agentes de mateado y agentes de neutralización. Los otros aditivos pueden añadirse de manera sencilla al poliuretano o a la dispersión acuosa del poliuretano. Como estabilizadores son adecuados básicamente aquellos estabilizadores que se usan habitualmente en dispersiones acuosas. Estabilizadores seleccionados del grupo que comprende humectantes, celulosa, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona así como mezclas de los mismos conducen a composiciones de dispersiones de poliuretano muy estables en almacenamiento.

- 25 Como otros aglutinantes que pueden usarse en mezcla con los poliuretanos se consideran en particular polímeros polimerizados por radicales, preferentemente en forma de sus dispersiones acuosas. Tales polímeros están constituidos preferentemente en al menos 60% en peso por los llamados monómeros principales, seleccionados entre (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Como polímeros son de mencionar en particular aquellos que están constituidos en más de 60% en peso por (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ (abreviadamente poliacrilatos) o aquellos que están constituidos en más de 60% en peso, p.ej. también en el 100% en peso, por ésteres vinílicos, en particular por acetato de vinilo y etileno (copolímero de acetato de vinilo/etileno, EVA), o aquellos que están constituidos en más de 60% en peso por estireno y 1,3-butadieno (copolímeros de estireno/butadieno, en particular copolímeros de estireno/butadieno carboxilados). Los copolímeros de estireno/butadieno carboxilados están formados por estireno, butadieno y al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales con al menos un grupo carboxilo, p.ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, etc., preferentemente ácido acrílico. Son especialmente preferidos como aglutinante adicional dispersiones acuosas de copolímeros constituidos por 15-25% en peso de etileno y 75-85% en peso de acetato de vinilo.

En una forma de realización especial el adhesivo no contiene aparte de los poliuretanos ningún otro aglutinante. En otra forma de realización el adhesivo contiene de 10 a 30 partes en peso, o de 20 a 30 partes en peso, referidas a la suma de todos los polímeros del adhesivo, de aglutinantes distintos de poliuretanos, preferentemente copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de estireno/butadieno.

- 45 En el caso de los otros componentes del adhesivo puede tratarse p.ej. también de otros reticulantes. Se consideran p.ej. isocianatos bloqueados químicamente, isocianatos encapsulados, uretdionas encapsuladas, biurets o alofanatos o compuestos con grupos carbodiimida. El reticulante adicional puede estar unido al poliuretano, pero también puede tratarse de un compuesto que esté disuelto o distribuido en el poliuretano. El adhesivo no necesita para conseguir las propiedades deseadas ningún otro reticulante, preferentemente por consiguiente el adhesivo no contiene ningún otro reticulante.

Son especialmente ventajosas composiciones que están libres de disolventes orgánicos, en particular libres de los llamados VOC (Volatile Organic Compounds, compuestos orgánicos volátiles) y/o libres de plastificantes. Tanto los plastificantes como también los disolventes orgánicos son perjudiciales desde el punto de vista ecotoxicológico y de higiene laboral. Los plastificantes pueden migrar a la superficie y conducir al fallo de una pegadura o conducir a que la superficie se vuelva pegajosa, lo que conduce a ensuciamientos de las juntas de pegado. Tampoco se desean disolventes, pues por un lado pueden conllevar un peligro potencial adicional al calentar y en la aplicación del adhesivo y porque por otro lado migran igualmente y durante mucho tiempo pueden emitirse al medio ambiente y a materiales que estén en contacto con el adhesivo y afectar a estos negativamente o conducir al fallo de la pegadura. Por consiguiente el primer componente del adhesivo se trata preferentemente de un sistema acuoso puro con agua como único disolvente o como único medio de dispersión. El contenido de materia sólida, es decir el contenido de todos los componentes excepto el agua u otras sustancias líquidas a 21 °C y 100 kPa, se encuentra preferentemente entre 20 y 80% en peso.

El adhesivo conforme a la invención puede usarse como adhesivo de dos componentes (2C). En un adhesivo 2C se añade antes del uso también otro aditivo, en general un reticulante, en el presente caso el silano. El adhesivo conforme a la invención es especialmente adecuado como adhesivo de contracolado, en particular para la producción de cuerpos compuestos por pegado permanente de láminas de gran superficie elásticas sobre cuerpos de moldeo sólidos como sustrato. Las láminas flexibles se seleccionan en particular entre láminas de polímeros y láminas metálicas. Estas se pegan con los cuerpos de moldeo sólidos, p.ej. piezas de moldeo de metal, metal lacado, madera, materiales derivados de la madera, materiales de fibras o plástico. Las piezas de moldeo pueden ser muebles o partes de muebles, es decir componentes de muebles.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de muebles o partes de muebles recubiertos con láminas, en el que

- a) se proporcionan un primer componente de adhesivo conforme a la invención anteriormente descrito y un segundo componente de adhesivo conforme a la invención anteriormente descrito, una lámina y como sustrato un mueble o una parte de un mueble,
- b) se mezclan los componentes del adhesivo y se aplican sobre la lámina y/o sobre el sustrato y
- c) a continuación la lámina se pega bajo presión y/o con aumento de la temperatura con el sustrato.

En el caso de los muebles recubiertos con láminas fabricados conforme a la invención se trata de cuerpos compuestos. Los cuerpos compuestos pueden presentar adicionalmente entre la lámina y la capa de adhesivo y/o entre el sustrato y la capa de adhesivo capas de imprimación para la mejora de la adherencia. Las láminas y sustratos a pegar pueden estar pretratados con promotores de la adherencia. Debido a las ya buenas propiedades de adherencia de los adhesivos conforme a la invención el uso de imprimaciones no es sin embargo imprescindible.

Son láminas especialmente preferidas láminas de polímeros. Por láminas de polímeros se entiende en particular plásticos planos elásticos de un espesor de 0,05 milímetros a 1 milímetro, preferentemente de 0,25 a 0,4 mm, que pueden enrollarse. Tales láminas de plásticos se producen habitualmente por extensión, colado, extrusión o con especial preferencia por calandrado y pueden obtenerse comercialmente típicamente en rollos o se producen in situ. Pueden estar constituidas por una capa o varias capas. El plástico de las láminas de polímeros es preferentemente un plástico termoplástico, p.ej. poliéster, como poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas termoplásticas (TPO) como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), en particular PVC blando, copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), ASA (copolímeros de acrilonitrilo/estireno/éster acrílico), PUR (poliuretano), PA (poliamida), poli(met)acrilatos, policarbonatos o sus aleaciones de plásticos. Son especialmente preferidos el PVC duro y el poli(tereftalato de etileno) (PET) termoplástico.

En el caso de partes de muebles puede tratarse de piezas de moldeo que están constituidas por fibras o virutas sintéticas o naturales que están ligadas mediante un aglutinante formando una pieza de moldeo. Las piezas de moldeo pueden tener una forma discrecional. Son especialmente preferidos los tableros MDF (tableros de fibras de madera de densidad media).

El recubrimiento de las láminas y el sustrato con el adhesivo puede realizarse por procedimientos de aplicación habituales, por ejemplo por un procedimiento de aplicación por pulverización, extensión, rasqueta, macho, rodillo o colada. Es preferida una aplicación por pulverización.

La cantidad de adhesivo aplicada asciende preferentemente a 0,5 a 100 g/m², con especial preferencia a 2 a 80 g/m², con muy especial preferencia a 10 a 70 g/m², referida al adhesivo. Preferentemente se recubre por una cara solo la lámina o solo el sustrato. Sin embargo se considera también un recubrimiento de ambas unidades que vayan a pegarse, es decir de la lámina y del sustrato. Después del recubrimiento se realiza habitualmente un secado, preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 80 °C, para eliminar el agua u otros disolventes.

La lámina recubierta con uno o dos componentes de adhesivo o el sustrato recubierto pueden almacenarse antes del pegado. Las láminas flexibles pueden, p.ej., enrollarse en rollos. Para el pegado se ensamblan las piezas a pegar. El adhesivo se activa térmicamente. La temperatura en la capa de adhesivo asciende preferentemente al menos a 30 °C o al menos a 40 °C, p.ej. a 30 a 200 °C, o a 40 a 180 °C. Una ventaja especial de la invención radica en una buena capacidad de activación del adhesivo también a temperaturas por debajo del intervalo de temperaturas de 60-70 °C usado con adhesivos convencionales, p.ej. a temperaturas de 55 °C como máximo o de 40 °C como máximo.

El pegado se realiza preferentemente bajo presión. Para ello las partes a pegar se comprimen con una presión de al menos 0,005 o de al menos 0,01 o de al menos 0,08 N/mm², p.ej. de 0,005 a 5 N/mm² o de 0,01 a 0,8 N/mm². La presión de compresión puede generarse p.ej. mediante la aplicación de un vacío parcial entre la lámina y el sustrato y/o mediante aire comprimido.

Los cuerpos compuestos obtenidos se caracterizan por una elevada resistencia mecánica también a temperaturas elevadas (termoestabilidad).

Tiene importancia especial el procedimiento conforme a la invención para la producción de tableros MDF contracolados con láminas, en particular con láminas decorativas, para frentes de muebles. Para ello se usa en particular el llamado procedimiento de prensado en 3D. Los componentes del adhesivo se mezclan entre sí y se aplican sobre el cuerpo de moldeo, p.ej. un tablero MDF. A continuación se realiza dado el caso un secado, p.ej. a temperatura ambiente o en un túnel de secado a p.ej. 40-50 °C. El adhesivo seco se termoactúa mediante la lámina precalentada y se comprime sobre el sustrato, p.ej. a vacío y/o mediante aire comprimido.

Las láminas aquí utilizadas son muchas veces láminas decorativas de plástico y pueden presentar una estructura de superficie. Esta estructura de superficie sobre la lámina de plástico puede estamparse por ejemplo antes, durante o después del pegado.

Ejemplos

Todos los datos porcentuales son datos en peso si no se indica otra cosa. El dato de un contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa. La determinación de la viscosidad puede realizarse conforme a la norma DIN EN ISO 3219 a una temperatura de 23 °C con un viscosímetro de rotación.

Substancias utilizadas:

Silano 1: 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano, obtenible como Geniosil® GF 80 (Wacker-Chemie GmbH)

Silano 2: 3-Glicidoxipropiltriethoxisilano, obtenible como Geniosil® GF 82 (Wacker-Chemie GmbH)

Otro reticulante (para comparación):

Basonat® F 200 WD, un isocianato autoemulsionante que se comercializa por BASF SE para la reticulación de dispersiones acuosas.

Dispersiones de poliuretano:

Luphen® D 200 A:

Dispersión acuosa de un poliuretano con unidades derivadas de polidiolésteres que se comercializa por BASF SE para contracolados industriales.

PU-1:

Dispersión de un poliuretano preparado a partir de poli(tetrahidrofurano) con peso molecular Mn de aprox.

2000, ácido dimetilolpropiónico, isoforondiisocianato e isoforondiamina, neutralizada con trietilamina; contenido de materia sólida 50% en peso, valor K 40, viscosidad 68 mPas, pH 6,8.

PU-2:

- 5 Dispersión de un poliuretano preparado a partir de poli(óxido de propileno) con peso molecular Mn de aprox. 2000, ácido dimetilolpropiónico, neopentilglicol, toluilendiisocianato, neutralizada con NaOH; contenido de materia sólida 40% en peso, valor K 47, viscosidad 167 mPas, pH 7,6.

Preparación de los adhesivos:

Se mezclaron agitando 12,5 partes en peso del reticulante (sólido, sin agua, disolvente) por 100 partes en peso de poliuretano (sólido, sin agua) en las dispersiones de poliuretano.

10	Adhesivo	Poliéster-poliuretano ¹⁾	Poliéter-poliuretano ¹⁾	Reticulante
	A1	Luphen [®] D 200 A (50%)	PU-1 (50%)	Silano 1
	A2	Luphen [®] D 200 A (80%)	PU-1 (20%)	Silano 1
	A3	Luphen [®] D 200 A (80%)	PU-2 (20%)	Silano 1
	C1	Luphen [®] D 200 A	-	-
15	C2	Luphen [®] D 200 A	-	Basonat [®] F200WD
	C3	Luphen [®] D 200 A	-	Silano 1
	C4	Luphen [®] D 200 A	-	Silano 2
	C5	-	PU-1	Silano 1

¹⁾ Datos cuantitativos en % en peso, referidos a cantidad total de poliuretanos

- 20 Ensayo de la termoestabilidad:

Se pulverizaron 38-40 g/m² (sólido) del adhesivo sobre una pieza de moldeo de fibras con superficie tridimensional, como la que se usa para la fabricación de piezas de moldeo de muebles y se secaron. En una prensa de embutición profunda de vacío comercial habitual (Bürkle Thermoformer) se contracoló una lámina de muebles de PVC duro (Roxan tipo 5371744 Buche Taunus). El contracolado se realizó a una temperatura de placas calientes de 121 °C y una presión de 450 kPa; la presión se mantuvo durante 45 segundos. El tiempo de vacío ascendió a aproximadamente 6 s. La pieza de moldeo obtenido está contracolada hasta el borde con la lámina.

- 30 El laminado de pieza de moldeo y lámina se almacenó primeramente durante 7 días a temperatura ambiente. Después de esto se realizó un almacenamiento a 75 °C hasta 90 °C, aumentándose la temperatura de almacenamiento cada hora en 5 °C, empezando a 75 °C. Después de cada hora se midió en los bordes de la pieza de moldeo si la lámina contracolada se había contraído y cuanto, es decir cuantos mm se había desplazado el borde de la lámina del borde de la pieza de moldeo en dirección del centro del cuerpo de prueba. Cuanto menor sea este valor tanto mejor es la termoestabilidad.

Tabla 1: Contracción de la lámina en milímetros

Adhesivo	75 °C	80 °C	85 °C	90 °C
A1	0,2	0,2	0,3	0,5
A2	0,2	0,4	0,5	0,5
A3	0,2	0,3	0,4	0,5
C1	1	2	2	3
C2	0,3	0,4	0,6	0,7
C3	0,4	0,5	0,6	0,7

C4	0,5	0,7	0,8	0,8
C5	0,6	0,7	desprendida	desprendida

La Tabla 1 muestra que los adhesivos conforme a la invención A1 a A3 consiguen mejores resultados que las composiciones de comparación C1 a C5.

Ensayo de las temperaturas de activación

- 5 Una lámina de mueble de PVC duro (Roxan tipo 5371744 Buche Taunus) se recubrió con una rasqueta de alambre de 1 mm con el adhesivo a ensayar y se secó a temperatura ambiente (20 °C) durante 1 a 2 horas. Se evaluó sensorialmente al tacto si las láminas recubiertas eran pegajosas a temperatura ambiente (20 °C). Las láminas recubiertas se comprimieron durante 30 segundos a una presión de 0,40 N/mm² en una prensa calentada con una segunda pieza de lámina de PVC duro (Roxan tipo 5371744 Buche Taunus) a distintas temperaturas (35, 40 y 45 °C). La fuerza de adherencia de las probetas así obtenidas se comprobó 1 minuto después de la compresión y se indicó en N/5 cm.

La fuerza de adherencia (peel test, resistencia al deslaminado) se examinó de la manera siguiente:

- 15 Se prepararon tiras de ensayo de un ancho de 5 cm. El ensayo se realizó en condiciones ambientales normales en una máquina de ensayo de tracción. Tras pasar el tiempo de espera predeterminado se estiró de las tiras de ensayo desde el extremo inferior hacia el medio y describiendo un ángulo de 180 °C hacia arriba. El extremo ahora libre del sustrato de ensayo se fijó en la máquina de ensayo de tracción y se estiró de las tiras de ensayo en un ángulo de 180 °C con una velocidad de la máquina de 300 mm/minuto. Después de cada medición se sustituyó el sustrato de ensayo. Se llevaron a cabo al menos 3 mediciones distintas. El dato de los resultados del ensayo se da en N/5 cm de ancho.

- 20 Tabla 2: Pegajosidad a temperatura ambiente y fuerza de adherencia a distintas temperaturas de activación en N/5 cm

Adhesivo	tacto pegajoso	35 °C	40 °C	45 °C
A1	no	27	64	61
A2	no	2	61	67
C3	no	0,2	4	15
C5	si	43	47	52

- 25 La Tabla 2 muestra que A1, A2 y C3 no tienen tacto pegajoso a temperatura ambiente. C5 es pegajoso, lo que es un inconveniente técnico de aplicación, en particular en lo que respecta a la fabricación de láminas prerrecubiertas sin adherencia de contacto. El adhesivo C3 desarrolla solo a temperaturas > 45 °C suficiente fuerza de adherencia para ser válido como suficientemente activado. A1 y A2 pueden activarse ya suficientemente a 40 °C y muestran una fuerza de adherencia ampliamente superior. A1 puede activarse incluso ya a 35 °C. C5 muestra ciertamente a 35 °C la máxima fuerza de adherencia, sin embargo tiene inconvenientes técnicos de aplicación por la pegajosidad a temperatura ambiente. Los adhesivos A1 y A2 conforme a la invención se caracterizan porque pueden activarse a bajas temperaturas, pero al mismo tiempo no son pegajosos a temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un adhesivo constituido por un primer componente acuoso y por un segundo componente, conteniendo el primer componente al menos un primer poliuretano y al menos un segundo poliuretano distinto del primer poliuretano, presentando el primer poliuretano unidades derivadas de polidiolésteres y el segundo poliuretano unidades derivadas de polidiolésteres, y presentando al menos uno de los dos poliuretanos grupos carboxilo, ascendiendo la relación de cantidades en peso entre la suma de todas las unidades derivadas de polidiolésteres y la suma de todas las unidades derivadas de polidiolésteres a 1:9 a 9:1, y conteniendo el segundo componente al menos un compuesto de silano reactivo frente a grupos carboxilo, para la fabricación de muebles recubiertos con láminas.

2. Uso conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el primer componente contiene

- (a) 20-80 partes en peso de al menos un primer poliuretano con unidades derivadas de polidiolésteres y sin unidades derivadas de polidiolésteres,
- (b) 10-70 partes en peso de al menos un segundo poliuretano con unidades derivadas de polidiolésteres y sin unidades derivadas de polidiolésteres y
- (c) 0-60 partes en peso de otros polímeros distintos de poliuretanos.

3. Uso conforme a la reivindicación 2, **caracterizado porque** el primer poliuretano está constituido por

- a) diisocianatos,
- b) polidiolésteres con un peso molecular de mayor de 500 a 5000 g/mol,
- c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
- d) opcionalmente otros compuestos distintos de a)-c) mono o polifuncionales con grupos reactivos seleccionados entre grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato,

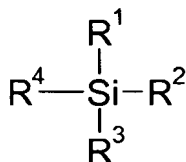
y el segundo poliuretano está constituido por

- a) diisocianatos,
- b) polidiolésteres con un peso molecular de 240 a 5000 g/mol,
- c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
- d) opcionalmente otros compuestos distintos de a)-c) mono o polifuncionales con grupos reactivos seleccionados entre grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato.

4. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los polidiolésteres están seleccionados entre politetrahidrofurano y poli(óxido de propileno) y los polidiolésteres están seleccionados entre productos de reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos dicarboxílicos y polidiolésteres basados en lactonas.

5. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como polímeros distintos de poliuretanos están contenidas de 10 a 30 partes en peso de copolímeros de etileno/acetato de vinilo.

6. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto de silano presenta la fórmula



en la que R¹ a R⁴ independientemente entre sí representan un resto orgánico o un grupo hidroxilo, con la condición de que al menos dos de los grupos R¹ a R⁴ representen grupos seleccionados entre grupos hidroxilo y grupos alcoxi, y al menos uno de los demás grupos R¹ a R⁴ represente un resto orgánico que contenga al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos ácido, grupos anhídrido de ácido, grupos carbamato, grupos isocianato, grupos hidroxilo y grupos epoxi.

7. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dos o tres de los grupos R¹ a R⁴ representan un grupo alcoxi.
8. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el compuesto de silano es un glicidoxialquiltrialcoxisilano con respectivamente 1 a 5 átomos de C en los grupos alquilo y en los grupos alcoxi.
- 5 9. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se utilizan más de 0,2 y como máximo 30 partes en peso del silano por 100 partes en peso de poliuretanos.
10. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene al menos otro aditivo que está seleccionado entre otros aglutinantes, estabilizadores, cargas, espesantes, coadyuvantes de humectación, antiespumantes, reticulantes, protectores frente al envejecimiento, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles, agentes de mateado y agentes de neutralización.
- 10 11. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los poliuretanos están dispersados en agua, se trata pues de una dispersión acuosa de poliuretano.
12. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el primer poliuretano es en estado puro cristalino y tiene un punto de fusión en el intervalo de 30 a 150 °C.
- 15 13. Uso conforme a una de la reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el primer componente está constituido en al menos un 40% en peso por poliuretanos, referido al contenido de materia sólida.
14. Procedimiento para la fabricación de muebles o partes de muebles recubiertos con láminas, en el que
- 20 a) se proporcionan un primer componente de adhesivo y un segundo componente de adhesivo conforme a una de la reivindicaciones 1 a 13, una lámina y como sustrato un mueble o una parte de un mueble,
- b) se mezclan los componentes del adhesivo y se aplican sobre la lámina y/o sobre el sustrato y
- c) a continuación la lámina se pega bajo presión y/o con aumento de la temperatura con el sustrato.
15. Mueble sobre el que está pegada una lámina flexible con un adhesivo conforme a una de la reivindicaciones 1 a 13.
- 25 16. Mueble conforme a la reivindicación precedente, **caracterizado porque** se trata de un tablero MDF recubierto con láminas.