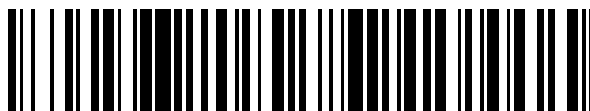


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 113**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2006** **E 06708246 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015** **EP 1853639**

54 Título: **Dispersión de poliuretano para la laminación de láminas compuestas**

30 Prioridad:

15.02.2005 DE 102005006984

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BURGHARDT, ANDRE;
FRICKE, HANS-JOACHIM;
HÄBERLE, KARL;
HARTZ, OLIVER;
SEIBERT, HORST y
SCHUMACHER, KARL-HEINZ

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 547 113 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

Dispersión de poliuretano para la laminación de láminas compuestas

La invención se refiere a una dispersión acuosa que contiene un poliuretano, compuesto por

- 5 a) diisocianatos orgánicos
b) compuestos dihidroxi con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, que no contienen ningún grupo iónico o grupo que pueda convertirse en un grupo iónico
c) alcoholes mono a trihidroxilados, que contienen adicionalmente un grupo iónico
d) dado el caso, otros compuestos distintos de a) a c),

caracterizada porque

- 10 el poliuretano contiene menos del 0,6 % en peso de los grupos urea (calculados con un peso molecular de 56 g/mol), el grupo iónico de c) está neutralizado al menos parcialmente con un catión alcalino y la conversión de los compuestos a), b), c) y d) no se realiza en presencia de un catalizador con un enlace metal-carbono, y en el que los compuestos en b) son polieteralcoholes que pueden obtenerse mediante polimerización de óxido de propileno.

- 15 La invención se refiere además al uso de la dispersión como adhesivo para laminación, en particular para un adhesivo monocomponente para laminación (1K). En los adhesivos de laminación 1K no se añade ningún reticulante, al contrario que en los adhesivos de laminación 2K.

Los adhesivos de laminación se usan, por ejemplo, para la preparación de láminas compuestas (laminación de láminas compuestas).

- 20 Mediante el pegado o laminación de las láminas de diferentes materiales se combinan las características de estos materiales. El propósito de una medida así puede ser lograr efectos especialmente decorativos o conseguir efectos técnicos como protección de una impresión, producción de láminas compuestas resistentes al agua hirviendo, prevención de la difusión de vapor, capacidad de sellado en caliente, evitación eficaz de la porosidad o resistencia contra productos agresivos. Los materiales de láminas que se usan principalmente son polietileno, polipropileno, especialmente polipropileno biaxialmente orientado, poliamida, poliéster, PVC, acetato de celulosa, celofán y metales como cinc o aluminio.

- 25 Los requisitos especiales se fijan a este respecto por la resistencia de los compuestos de hojas. Por el documento EP-A 441 196 se conocen las dispersiones de poliuretano 1K. En el documento DE-A 43 08 079 se describe el uso de dispersiones de poliuretano 1K como adhesivo para laminación. La resistencia de las láminas compuestas alcanzada con las dispersiones de poliuretano 1K descritas hasta el momento es todavía insuficiente en particular en el caso de láminas compuestas de polipropileno biaxialmente orientado (OPP) y compuestos de láminas de láminas de OPP y láminas de poliéster impresas.

El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, dispersiones de poliuretano que consiguieran una alta resistencia de los compuestos de láminas en el uso como adhesivo para laminación.

Por consiguiente, se descubrió la dispersión de poliuretano definida al principio y su uso.

- 35 El poliuretano está compuesto de
a) diisocianatos orgánicos
b) compuestos dihidroxi con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, que no contienen ningún grupo iónico o grupo que pueda convertirse en un grupo iónico
c) alcoholes mono a trihidroxilados que contienen adicionalmente un grupo iónico y
40 d) dado el caso, otros compuestos distintos de a) a c),

en el que los compuestos en b) son polieteralcoholes que pueden obtenerse mediante polimerización de óxido de propileno.

- 45 Como diisocianatos cabe mencionar especialmente diisocianatos $X(NCO)_2$, en los que X representa un radical de hidrocarburo con 4 a 15 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos de este tipo son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetileno-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexandiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI),
50 los isómeros de bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans así como las mezclas constituidas por estos compuestos.

Los diisocianatos de este tipo están disponibles en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos son especialmente significativas las mezclas de los respectivos isómeros

estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en especial es apropiada la mezcla constituida por un 80 % molar de 2,4-diisocianatotolueno y un 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 hexametildisocianato o IPDI, en las que la proporción de mezcla preferente de isocianatos alifáticos respecto a isocianatos aromáticos es de 4:1 a 1:4.

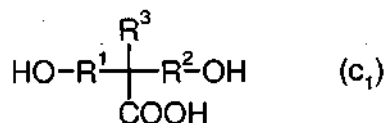
Los compuestos dihidroxi b) son polieterdioles.

Los polieterdioles son especialmente obtenibles mediante polimerización de óxido de etileno consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina.

Son especialmente polieteroles con al menos 50 % en peso, especialmente preferente de al menos 85 % en peso, más especialmente preferente de al menos 95 % en peso o al 100 % en peso de los compuestos b). El peso molecular de los compuestos b) es preferentemente de 1000 hasta 3000 g/mol. El peso molecular promedio está determinado por el número de los grupos terminales (número OH).

Los alcoholes mono a trihidroxilados c) contienen especialmente grupos aniónicos como los grupos sulfonato, los grupos carboxilato y los grupos fosfato. El término grupo iónico debe incluir aquellos que pueden convertirse en grupos iónicos. Correspondientemente, los grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico o grupos ácido fosfórico se entienden como grupos iónicos.

Se consideran por lo general ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que llevan al menos un grupo hidroxilo alcohólico. Resultan preferentes los ácidos dihidroxicarboxílicos, especialmente los ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 hasta 10 átomos de carbono, como están también descritos en el documento USA 3 412 054. Resultan especialmente preferentes los compuestos de la fórmula general (C_1)



en la que R^1 y R^2 representan un alcanodifilo (unidad) C_1 a C_4 y R^3 representa un alquilo (unidad) C_1 a C_4 y sobre todo ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Junto a los compuestos a), b) y c) se consideran otros compuestos d) como componentes de construcción del poliuretano.

Se mencionan, por ejemplo, compuestos de isocianatos con más de dos grupos isocianato, como por ejemplo los que pueden obtenerse mediante formación de biuret o formación de isocianurato de los diisocianatos anteriormente mencionados.

Se mencionan, además, compuestos con un peso molecular menor de 500 g/mol, que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato, especialmente grupos hidroxilo. Los compuestos de este tipo sirven preferentemente para la elongación de la cadena o la reticulación.

Se consideran, por ejemplo, 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-metilpropano-1,3-diol, metilpentanodiol, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Resultan preferentes 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 a tal efecto etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además, resulta preferente neopentilglicol.

Se mencionan también compuestos d) con solo un grupo de isocianatos o un grupo reactivo frente a isocianatos, especialmente monoalcoholes. Los compuestos de este tipo se usan por lo general para la regulación del peso molecular.

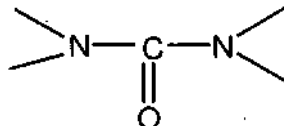
Preferentemente, el poliuretano consta al menos de 50 % en peso, especialmente preferente de al menos 80 % en peso, más especialmente preferente de al menos 90 % en peso de los compuestos a) y b).

La proporción de los componentes c) en la cantidad total de los componentes (a), (b), (c), (d) se calcula por lo general de manera que la cantidad molar de los grupos iónicos, relacionada con la cantidad en peso de todos los monómeros (a) hasta (d) es de 30 hasta 1000, preferentemente de 50 hasta 800 y especialmente preferente de 80 a 600 mmol/kg de poliuretano.

El contenido de compuestos d) es preferentemente menor del 10 % en peso, especialmente preferente menor del 5 o 2 % en peso, más especialmente preferente menor del 1 % en peso. En una forma de realización especialmente preferente, el poliuretano consta exclusivamente de a), b) y c).

Las características esenciales del poliuretano de acuerdo con la invención son que

- 5 - el contenido de grupos urea (peso molecular de 56 g/mol)



es menor del 0,6 % en peso, relacionado con la cantidad en peso del poliuretano,

- el grupo iónico de c) está neutralizado al menos parcialmente con un catión alcalino y

- 10 - la conversión de los compuestos a), b), c) y d) no se realiza en presencia de un catalizador con una enlace metal-carbono.

El contenido de grupos urea es preferentemente menor de 0,5, especialmente preferente menor del 0,4 % en peso.

Los grupos urea se originan en la conversión de grupos isocianatos con grupos amino. Los compuestos d) con grupos amino se usan, por tanto, en su caso, solo en cantidades menores.

De manera más especialmente preferente, el poliuretano está en su mayor parte libre de grupos urea.

- 15 Los grupos iónicos de c) están neutralizados preferentemente al menos a 20 % en moles, especialmente preferente al menos a 30 % en moles, más especialmente preferente al menos a 50 % en moles con un catión alcalino, es decir, están presentes como sal del catión alcalino correspondiente. Están especialmente neutralizados 20 a 80 % en moles, especialmente preferente 30 a 70 % en moles de los grupos iónicos c) con un catión alcalino. Para la neutralización pueden utilizarse hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos e carbohidratos alcalinos. Resultan preferentes hidróxidos alcalinos. Como hidróxidos alcalinos se mencionan especialmente NaOH y KOH. Resulta especialmente preferente NaOH.
- 20

Los compuestos organometálicos (es decir, compuestos con una enlace metal-carbono), especialmente compuestos organoestánicos como dilaurato de dibutilestano se usan frecuentemente como catalizadores en la conversión de isocianato con grupos hidroxilo.

- 25 En el contexto de la presente invención, se prescinde de catalizadores de este tipo con una enlace metal-carbono en la conversión.

Especialmente, no se usan como catalizadores ningún compuesto que contenga átomos metálicos unidos de forma covalente o en forma de iones. No se usan preferentemente ni catalizadores que contienen metales ni otros catalizadores en la conversión de compuestos de isocianato con compuestos que contienen grupos hidroxilo.

- 30 Normalmente, los componentes (a) hasta (d) así como sus cantidades molares respectivas se seleccionan de manera que la proporción A: B con

A la cantidad molar de grupos isocianato y

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

- 35 es de 0,5:1 a 2:1, preferentemente 0,8:1 a 1,5, especialmente preferente 0,9:1 a 1,2:1. De manera más especialmente preferente, la proporción A: B se aproxima lo máximo posible a 1:1.

Los monómeros utilizados (a) hasta (d) llevan un promedio por lo general de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, especialmente preferente 2,0 de grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con los isocianatos en una reacción de adición.

- 40 La poliadición de los componentes (a) hasta (d) 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 de poliuretano acuosas es conocida por el experto.

Las dispersiones de poliuretano acuosas obtenidas tienen en general un contenido de sólidos de 10 a 70,

preferentemente del 15 a 50 % en peso.

Los poliuretanos presentan en N,N-dimetilformamida (DMF, 21 °C) por regla general un valor K de 20 a 80.

El valor K es un número de viscosidad relativo que se determina por analogía con DIN 53 726 a 25 °C. Contiene la velocidad de flujo de una solución al 1 % en peso de poliuretano en DMF, relativo a la velocidad de flujo del DMF puro y caracteriza el peso molecular medio del poliuretano.

Las dispersiones de poliuretano pueden utilizarse sin otros aditivos como adhesivo o masilla para juntas.

Los adhesivos o masillas para juntas de acuerdo con la invención contienen las dispersiones de poliuretano y, dado el caso, otros componentes. En el caso de los adhesivos, puede tratarse de masas autoadhesivas, adhesivos de contacto (revestimiento adhesivo de doble cara), adhesivos espumosos (adhesivo que contiene agentes espumantes) o adhesivos de laminación, por ejemplo también para partes internas de automóviles.

Como sustratos que van a adherirse se consideran, por ejemplo, aquellos de madera, metal, plástico, papel.

Otros componentes que cabe mencionar son, por ejemplo, productos espesantes, plastificantes o también resinas taquificantes como, por ejemplo, resinas naturales o resinas modificadas como éster de colofonia o resinas sintéticas como resinas ftálicas. Los adhesivos no contienen preferentemente ningún compuesto que reaccione con el poliuretano en la reticulación. Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención se usan correspondientemente de manera preferente como adhesivos monocomponentes (1K), especialmente como adhesivos de laminación 1K.

En el uso como adhesivo para laminación, se adhieren en general sustratos planos, por ejemplo, láminas con papel o cartón. Las dispersiones de poliuretano sirven especialmente como adhesivo para la preparación de láminas compuestas, en las que, como ya se ha descrito al principio, las láminas de diferentes materiales se adhieren entre sí con distintos propósitos.

Los materiales de láminas que se usan principalmente son polietileno, polipropileno, especialmente polipropileno biaxialmente orientado (OPP), poliamida, poliéster, PVC, acetato de celulosa, celofán y metales como cinc o aluminio, especialmente también láminas poliméricas metalizadas, por ejemplo láminas de poliolefina u láminas de poliéster metalizadas.

Las láminas poliméricas, especialmente láminas de poliolefina, pueden estar, dado el caso, pretratadas con corona. El adhesivo para laminación se aplica sobre al menos en general solo sobre uno de los sustratos que van a adherirse. Los sustratos revestidos se secan en general brevemente y después se inyectan preferentemente a una temperatura de 30 a 80 °C entre sí o con sustratos no revestidos.

La adhesión obtenida, especialmente el compuesto de láminas obtenido, tiene a temperatura ambiente una elevada fuerza de adhesión, como en caso contrario solo se consigue, en general, en sistemas bicomponentes usando un reticulante.

Se alcanza una fuerza especialmente elevada en el pegado de láminas de poliolefina, especialmente también láminas de poliolefina impresas, como por ejemplo láminas de OPP entre sí o en el pegado de láminas de poliolefina de este tipo con láminas de poliéster metalizadas.

Preferentemente, al menos una de las láminas de poliolefina está impresa.

A altas temperaturas, aproximadamente a partir de 60 °C, la fuerza de adhesión disminuye. A partir de aproximadamente 100 °C, por ejemplo en agua hirviendo, los compuestos pueden en general volver a separarse bien. De esta manera, se hace posible un reciclado separado de las láminas de diferentes materiales en el compuesto.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de una dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención

Una mezcla de 174,2 g (1,00 mol) de diisocianatotolueno (80 % isómero 2,4, 20 % isómero 2,6), 800 g (0,40 mol) de polipropilenglicol del número OH 56, 80,3 g (0,60 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 100 g de acetona se hizo reaccionar durante cinco horas a 95 °C. A continuación se enfrió a 30 °C y el contenido de grupos NCO no transformados se determinó al 0,06 % en peso. Después se diluyó con 800 g de acetona y a continuación se mezcló una solución de 9,6 g (0,24 mol) de hidróxido de sodio sucesivamente con 90 g de agua y 1500 g de agua. Tras la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa de aproximadamente el 40 % en peso.

Ejemplo comparativo 1: Síntesis de una dispersión de poliuretano conforme al documento DE-A 1 4 308 079

Una mezcla de 174,2 g (1,00 mol) de diisocianatotolueno (80 % isómero 2,4, 20 % isómero 2,6), 800 g (0,40 mol) de polipropilenglicol del número OH 56, 80,3 g (0,60 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 g de dilaurato de

dibutilestano y 100 g de acetona se hizo reaccionar durante cinco horas a 95 °C. A continuación se enfrió a 30 °C y el contenido de grupos NCO no transformados se determinó al 0,07 % en peso. Después se diluyó con 800 g de acetona y a continuación se mezcló sucesivamente con 24,2 g (0,24 mol) de trietilamina y 1500 g de agua. Tras la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa de aproximadamente del 40 % en peso.

5 Preparación de láminas compuestas

La dispersión de poliuretano se aplicó sobre una lámina pretratada con corona de polipropileno biaxialmente orientado (OPP) impreso en una cantidad de 4 g/m² con una rasqueta rotatoria de 2 mm. Las láminas revestidas se secaron en un ventilador de aire caliente aproximadamente durante 2 minutos y se inyectaron en una prensa de rodillos a 70 °C y 0,65 MPa con una velocidad de 5 m/min con una lámina de poliéster metalizada.

- 10 Tras los distintos tiempos de almacenamiento a temperatura ambiente, se determinó la resistencia al desgarro en N/cm del compuesto de láminas con una máquina de ensayos de tracción:

Compuesto de láminas de lámina de poliéster oPP/metalizada impresa

Tiempo de almacenamiento	inmediato	24 horas	7 días
Ejemplo	0,82	1,60	1,87
Comparación	0,79	1,10	1,23

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que contiene un poliuretano, compuesto de
 - a) diisocianatos orgánicos
 - b) compuestos dihidroxi con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, que no contienen ningún grupo iónico o grupo que pueda convertirse en un grupo iónico
 - c) alcoholes mono a trihidroxilados, que contienen adicionalmente un grupo iónico
 - d) dado el caso, otros compuestos distintos de a) a c),

caracterizada porque

el poliuretano contiene menos del 0,6 % en peso de grupos urea (calculado con un peso molecular de 56 g/mol), el grupo iónico de c) está neutralizado al menos parcialmente con un catión alcalino y la conversión de los compuestos a), b), c) y d) no se realiza en presencia de un catalizador con un enlace metal-carbono y en el que en el caso de b) se trata de polieteralcoholes que pueden obtenerse mediante polimerización de óxido de propileno.
2. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** en el caso de c) se trata de ácidos dihidroxicarboxílicos.
3. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** la dispersión no contiene ningún compuesto con un enlace metal-carbono.
4. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la dispersión no contiene ningún reticulante.
5. Uso de la dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 como constituyente de adhesivos, en particular de adhesivos de laminación.
6. Uso de la dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 como constituyente de un adhesivo monocomponente (1K), en particular de adhesivos de laminación 1K.
7. Uso de la dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 para la laminación de láminas compuestas.
8. Uso de la dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 para el pegado de láminas de poliolefina entre sí o de láminas de poliolefina con láminas de poliéster metalizadas, estando impresa al menos una de las láminas.