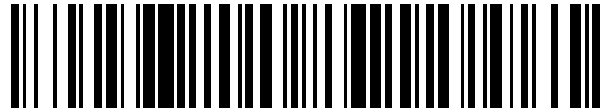


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 036**

51 Int. Cl.:

C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2012 E 12795406 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2788447**

54 Título: **Uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de láminas de material compuesto**

30 Prioridad:

09.12.2011 EP 11192719

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

12.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEYER, AXEL;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ y
KIENER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 556 036 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 dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de láminas de material compuesto

5 La invención se refiere al uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de láminas de material compuesto, estando construido el poliuretano a partir de poliésteres amorfos. La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de las láminas de material compuesto así como a las láminas de material compuesto producidas de acuerdo con el procedimiento.

10 Mediante el pegado o la laminación de dos o más láminas de distintos materiales se combinan propiedades de estos materiales. Así, los envases flexibles se componen con frecuencia de láminas de material compuesto, que están pegadas con un adhesivo adecuado, siendo al menos una de las láminas unidas entre sí, una lámina de polímero. Para el pegado de las láminas entre sí se usan habitualmente los denominados adhesivos de laminación. En este sentido se trata por ejemplo de sistemas de aglutinante disueltos en disolventes orgánicos, que reticulan mediante reacción de compuestos de poliisocianato con poliésteres o poliéteres que portan grupos hidroxilo o con la acción de agua sobre compuestos de poliisocianato. El uso de disolventes orgánicos de este tipo como adhesivos de laminación es, sin embargo, técnicamente costoso, dado que, debido al riesgo de incendio de estos disolventes, deben usarse instalaciones de recubrimiento protegidas contra explosiones. Así mismo, existe el riesgo de que los disolventes residuales en los materiales laminados compuestos perjudiquen los artículos de llenado que van a empaquetarse mediante contaminación del sabor y del olor.

20 Al estado de la técnica con respecto a los adhesivos para la laminación de láminas de material compuesto pertenecen también dispersiones acuosas de poliuretano, tal como se describen por ejemplo en el documento EP 0615988, el documento DE 102005006235 o el documento EP 0884336. Los poliuretanos contenidos en estas dispersiones están formados por regla general por polieterdioles, es decir polieteralcoholes divalentes tal como se obtienen por ejemplo mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Para alcanzar una mayor resistencia del material compuesto de lámina, estos sistemas pueden usarse en combinación con un agente reticulante. En el caso de tales sistemas de dos componentes se añade el agente reticulante poco antes del empleo y proporciona una mayor resistencia del material compuesto de lámina. A pesar del uso de agentes reticulantes, los sistemas acuosos conocidos hasta el momento, en comparación con los sistemas a base de disolventes orgánicos, no son suficientes para un uso para la producción de láminas de material compuesto, que se exponen a cargas especialmente altas. Los materiales compuestos de lámina que pueden cargarse fuertemente se necesitan en particular para las denominadas aplicaciones de retorta en el empaquetado de alimentos. En este caso, todo el material compuesto de lámina con el contenido empaquetado en el mismo, se somete a un proceso de autoclave, para esterilizar o cocer los alimentos contenidos en el envase de lámina. A este respecto, se expone el material compuesto de lámina a cargas térmicas y químicas fuertes. Condiciones típicas son calentamiento hasta 120 °C durante 45 minutos o calentamiento hasta 130 °C durante 30 minutos. Normalmente, las láminas de material compuesto usadas para ello se componen de combinaciones los siguientes materiales de lámina: lámina de aluminio, lámina de poliéster impresa, lámina de poliéster no impresa, lámina de poliamida impresa, lámina de poliamida no impresa, lámina de polipropileno. En particular el material compuesto de lámina de aluminio y lámina de poliéster es técnicamente desafiante, dado que en estas condiciones es difícil de alcanzar una adherencia adecuada a la lámina de metal. Un empleo adicional, en el que se cargan fuertemente materiales compuestos de lámina, es el denominado "hot-filling" (llenado en caliente). A este respecto, se llenan con un alimento caliente envases compuestos de láminas de material compuesto a temperaturas de 85 a 90 °C. Los adhesivos de laminación hasta el momento, a base de dispersiones acuosas de poliuretano, no eran aún totalmente satisfactorios para aplicaciones de este tipo.

45 El documento US 5 532 058 A divulga dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliesterdiol, preparadas a partir de ácido adípico, ácido isoftálico y hexanodiol, ácido dimetilolpropanoico y tetrametilxililendiisocianato, que se usan para el pegado de láminas flexibles de metal o plásticos para envases de láminas de material compuesto esterilizables, divulgándose como agente reticulante externo compuestos de aziridina, carbodiimida y de epóxido.

El objetivo consistía en desarrollar adhesivos acuosos, libres de disolventes orgánicos, que pueden usarse como adhesivos de laminación para la producción de láminas de material compuesto que pueden cargarse altamente, en particular para aplicaciones de retorta y para aplicaciones de llenado en caliente.

50 Se descubrió que el objetivo puede lograrse mediante el uso de las dispersiones de adhesivo de poliuretano descritas a continuación. Es objeto de la invención el uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de láminas de material compuesto, en el que el poliuretano está formado en al menos el 10 % en peso por al menos un poliéster amorfo, en el que la dispersión de poliuretano contiene al menos un agente reticulante externo y, en el caso del agente reticulante externo se trata de un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato.

55 Es objeto de la invención también un procedimiento para la producción de láminas de material compuesto, en el que se proporciona una dispersión de poliuretano acuosa descrita en detalle a continuación, se aplica la dispersión de poliuretano sobre una lámina de plástico o de metal y se pega con una o varias láminas de plástico y/o de metal adicionales para dar una lámina de material compuesto. Son objeto de la invención también láminas de material compuesto, producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 El adhesivo que va a usarse de acuerdo con la invención se compone esencialmente de al menos un poliuretano dispersado en agua como aglutinante polimérico y opcionalmente aditivos tal como materiales de relleno, espesantes, antiespumantes, etc. El aglutinante polimérico se encuentra preferentemente como dispersión en agua o también en una mezcla de agua y disolventes orgánicos solubles en agua con puntos de ebullición de preferentemente por debajo de 150 °C (0,1 MPa (1 bar)). Se prefiere especialmente agua como único disolvente. En el caso de los datos en peso con respecto a la composición del adhesivo no se incluye el agua u otros disolventes.

Son amorfos los sólidos cuyos elementos estructurales no están dispuestos en retículas cristalinas, es decir no son cristalinos. Poliésteres amorfos son de acuerdo con la invención en particular aquellos poliésteres que no presentan un punto de fusión en el intervalo de temperaturas de -30 °C a +60 °C.

10 Preferentemente, el poliuretano contiene poliesterdioles amorfos en una cantidad de más del 10 % en peso o más del 25 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 35 % en peso, con respecto al poliuretano.

En total el poliuretano está formado preferentemente por:

- 15 a) al menos un poliesterdiol amorfo con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
- b) al menos un macrodiol adicional, distinto del poliesterdiol amorfo a) con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
- c) al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánicos que presenta una funcionalidad NCO media aritmética de 1,9 a 2,3, preferentemente tolueno-2,4-diisocianato,
- d) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcoholes monohidroxilados a trihidroxilados, que contienen adicionalmente al menos un grupo iónico o al menos un grupo que puede convertirse en un grupo
- 20 iónico, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos,
- e) opcionalmente al menos un alcohol dihidroxilado de un peso molecular medio de 62 a 500 g/mol y
- f) opcionalmente compuestos polivalentes adicionales, distintos de los monómeros (a) a (e) con grupos reactivos, en cuyo caso se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primario o secundario o grupos isocianato y
- 25 g) opcionalmente compuestos monovalentes, distintos de los monómeros (a) a (f) con un grupo reactivo, en cuyo caso se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,
- h) al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico, preferentemente amoniaco.

En total el poliuretano está formado preferentemente por:

- 30 a) del 10 al 80 % en peso de al menos un poliesterdiol amorfo con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
- b) del 10 al 80 % en peso de al menos un macrodiol adicional, distinto del poliesterdiol amorfo a) con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
- c) del 5 al 30 % en peso de al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánicos que presenta una funcionalidad NCO media aritmética de 1,9 a 2,3, preferentemente tolueno-2,4-diisocianato,
- 35 d) del 2 al 10 % en peso de al menos un compuesto, seleccionado de alcoholes monohidroxilados a trihidroxilados, que contiene adicionalmente al menos un grupo iónico o al menos un grupo que puede convertirse en un grupo iónico y ácidos diaminocarboxílicos,
- e) del 0 al 5 % en peso de al menos un alcohol dihidroxilado de un peso molecular medio de 62 a 500 g/mol y
- 40 f) del 0 al 5 % en peso de compuestos polivalentes adicionales, distintos de los monómeros (a) a (e) con grupos reactivos, en cuyo caso se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primario o secundario o grupos isocianato y
- g) del 0 al 5 % en peso de compuestos monovalentes, distintos de los monómeros (a) a (f) con un grupo reactivo, en cuyo caso se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,
- 45 h) al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico en una cantidad, de modo que al menos el 20 % de compuestos d) se encuentran en forma ionogénica, es decir, neutralizada.

50 Con respecto a la formación de película y elasticidad adecuadas se tienen en cuenta como dioles (a) y (b) dioles particularmente de alto peso molecular, que tienen un peso molecular de por encima de 500 a 4000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. En este sentido se trata del peso molecular promedio en número Mn. Mn resulta mediante la determinación del número de grupos terminales (índice de OH). Preferentemente se usan poliesterdioles amorfos, que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos para la preparación de los poliésteres.

55 Para la preparación del poliesterdiol amorfo a) se prefiere al menos un ácido policarboxílico un ácido dicarboxílico aromático, en particular ácido isoftálico. En una forma de realización preferida, se usa para la preparación del poliesterdiol amorfo a) una mezcla de ácidos carboxílicos, que se compone de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C y al menos un ácido dicarboxílico aromático. La relación

de mezcla es preferentemente de 0,5:1 a 2:1. Una mezcla de ácido dicarboxílico preferida es ácido adípico/ácido isoftálico, en particular en la relación de 0,5:1 a 2:1.

5 Para la preparación de los poliesterdioles a) y b) se tienen en cuenta como alcoholes polihidroxiados por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexano tal como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodiolos, así mismo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

10 Para la preparación de los poliesterdioles amorfos a) se usan preferentemente al menos un alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C.

15 Además de los poliesterdioles amorfos a) pueden usarse como macrodioles b) también poliésteres no amorfos, es decir cristalinos o parcialmente cristalinos, que pueden prepararse a partir de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihidroxiados. Como alcoholes polihidroxiados se tienen en cuenta los mencionados anteriormente. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos y opcionalmente, por ejemplo estar sustituidos con átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de ello se mencionan: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, 20 ácidos grasos dímeros. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de 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, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido dedecanodicarboxílico.

25 Como macrodioles b) se tienen en cuenta también policarbonatodiolos, tal como se obtienen por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular denominados componentes estructurales para los poliésteres.

30 Como macrodioles b) pueden usarse también poliesterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición que presentan grupos hidroxilo terminales de lactonas en moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se tienen en cuenta preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, siendo z un número de 1 a 20 y pudiendo estar sustituido un átomo de H de una unidad de metileno también por un resto alquilo C_1 a C_4 . Ejemplos son épsilon-caprolactona, β -propiolactona, gamma-butilolactona y/o metil-épsilon-caprolactona así como mezclas de los mismos. Componentes iniciadores adecuados son por ejemplo los alcoholes dihidroxilados de bajo peso molecular denominados anteriormente componente estructural para los poliésteres. Los polímeros correspondientes de la épsilon-caprolactona se prefieren especialmente. También pueden usarse poliesterdioles o 35 polieterdioles inferiores como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas pueden usarse también los policondensados correspondientes, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos que corresponden a las lactonas.

40 Como macrodioles b) pueden usarse conjuntamente también polieterdioles o policarbonatos de alcanodiol o mezcla de los mismos. Los policarbonatos de alcanodiol tienen preferentemente de 2 a 10, en particular de 4 a 8 átomos de C en la cadena de alcano. Los polieterdioles pueden obtenerse en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos opcionalmente en mezcla o entre sí, a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tal como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Los polieterdioles son por 45 ejemplo óxido de polipropileno, politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo de 500 a 4500 g/mol. Un polieterdiol especialmente preferido como componente estructural para los poliuretanos es politetrahidrofurano.

50 Como macrodioles b) pueden usarse conjuntamente también polihidroxioléfinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, éster α,ω -dihidroxipolimetacrílico o éster α,ω -dihidroxipoliacrílico. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

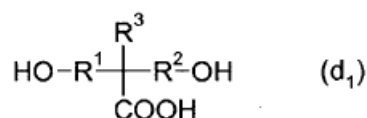
La relación molar de poliesterdiol amorfo (a) con respecto a macrodiol (b) distinto es preferentemente de 1:5 a 5:1, en particular de 1:2 a 2:1.

55 Como diisocianatos c) pueden mencionarse en particular diisocianatos $\text{X}(\text{NCO})_2$, en los que X representa un resto hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos de este tipo son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecetilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexandiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-

diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-di-isocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) tal como el isómero trans/trans, el isómero cis/cis y el isómero cis/trans así como mezclas que se componen de estos compuestos. Los diisocianatos de este tipo se encuentran comercialmente disponibles. Como mezclas de estos isocianatos son especialmente importantes las mezclas de los isómeros estructurales respectivos de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla del 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y el 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además, son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos tal como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tal como hexametilendiisocianato o IPDI, ascendiendo la relación de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos con respecto a aromáticos a de 4 : 1 a 1 : 4. Para la formación de los poliuretanos pueden usarse compuestos, además de los mencionados anteriormente también isocianatos que además de los grupos isocianato libres portan grupos isocianato tapados adicionales, por ejemplo grupos uretdiona.

Los alcoholes de mono hidroxilados a trihidroxilados d) contienen en particular grupos aniónicos tal como el grupo sulfonato, el grupo carboxilato y el grupo fosfato. La expresión grupo iónico abarcará aquellos grupos que pueden convertirse en grupos iónicos. De manera correspondiente, los grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfórico que pueden convertirse mediante neutralización en grupos iónicos, se entienden también como grupos iónicos. Como compuesto d) se prefieren ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos diaminocarboxílicos.

Se tienen en cuenta habitualmente ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico. Se prefieren ácidos dihidroxicarboxílicos, en particular ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de C, tal como se describen también en el documento US-A 3.412.054. En particular se prefieren compuestos de fórmula general (d₁)



en la que R¹ y R² representa (una unidad) alcanodiilo C₁ a C₄ y R³ representa (una unidad) alquilo C₁ a C₄ y sobre todo ácido dimetilopropiónico (DMPA).

Además de los ácidos carboxílicos bifuncionales pueden usarse monómeros adicionales con grupos hidrófilos, por ejemplo ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos correspondientes tal como ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico o ácidos diaminosulfónicos. Preferentemente se no se usa sin embargo ningún ácido sulfónico o ácido fosfónico bifuncional.

Siempre que se utilicen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión en la forma iónica puede tener lugar antes, durante, pero preferentemente después de la poliadición de isocianato, dado que, con frecuencia, los monómeros iónicos sólo se disuelven difícilmente en la mezcla de reacción. De manera especialmente preferente, los grupos carboxilato se encuentran en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contraión.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse cuando como dioles se usan adicionalmente alcoholes dihidroxilados e) con un peso molecular de aproximadamente 62 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol. Como monómeros e) se usan sobre todo los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la preparación de poliésteres, 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. Como dioles e) se tienen en cuenta 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 tal como 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentanodiolos, así mismo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

Preferentemente, en los poliuretanos, el porcentaje de los dioles a) y b), con respecto a la cantidad total de todos los dioles asciende a del 10 al 100 % en moles o del 60 al 100 % en moles y el porcentaje de los monómeros e), con respecto a la cantidad total de los dioles a) y b) y de los alcoholes polihidroxilados e) asciende a del 0 al 90 % en moles, o del 0 al 40 % en moles.

Los monómeros (f), que son distintos de los monómeros (a) a (e) y que opcionalmente son también constituyentes del poliuretano, sirven en general para la reticulación o la prolongación de cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más que dihidroxilados, aminas con 2 o más grupos amino primario y/o secundario así como compuestos, que además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos portan uno o varios grupos amino primario y/o secundario. Los alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o reticulación, son por ejemplo trimetilopropano, glicerol o azúcar. Así mismo, se tienen en cuenta monoalcoholes,

que además del grupo hidroxilo, portan un grupo reactivo frente a isocianatos adicional tal como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primario y/o secundario, por ejemplo monoetanolamina.

5 Las poliaminas con 2 o más grupos amino primario y/o secundario se usan sobre todo cuando la prolongación de cadena o reticulación debe tener lugar en presencia de agua, dado que las aminas, por regla general, reaccionan más rápidamente que los alcoholes o el agua con los isocianatos. Esto es con frecuencia necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molecular. En tales casos, se procede de modo que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, éstos se dispersan rápidamente en agua y a continuación se someten a prolongación de cadena o se reticulan mediante la adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a isocianatos. Aminas adecuadas para ello son en general aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino seleccionados del grupo de los grupos amino primario y secundario. Ejemplos de ello son diaminas tal como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-di-aminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas tal como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

10 Las aminas pueden usarse también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las cetiminas correspondientes (véase, por ejemplo el documento CA-A 1 129 128), quetazinas (véase por ejemplo el documento US-A 4 269 748) o sales de amina (véase el documento US-A 4 292 226). También oxazolidinas, tal como se usan por ejemplo en el documento US-A 4 192 937, representan poliaminas tapadas, que pueden usarse para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención para la prolongación de cadena de los prepolímeros. En el caso del uso de poliaminas tapadas se mezclan estas en general con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla se mezcla a continuación con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de modo que se liberan de manera hidrolítica las poliaminas correspondientes.

15 Preferentemente se usan mezclas de di- y triaminas, de manera especialmente preferente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

20 Los poliuretanos contienen preferentemente de 1 a 30, de manera especialmente preferente del 4 al 25 % en moles, con respecto a la cantidad total de todos los compuestos polivalentes isocianato-reactivos, como componente (f) al menos una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos. Para el mismo fin pueden usarse como monómeros (f) también isocianatos superiores a divalentes. Compuestos habituales en el comercio son por ejemplo el isocianurato o el biuret del hexametilendiisocianato.

25 Los monómeros (g), que se usan conjuntamente de manera opcional, son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimerias y monosecundarias. En general, su porcentaje asciende como máximo al 10 % en moles, con respecto a la cantidad total de moles de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan habitualmente grupos funcionales adicionales tal como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, que permiten la dispersión o la reticulación o reacción análoga a polimérica adicional del poliuretano. Se tienen en cuenta para ello monómeros tal como isopropenil-a,a-dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico o metacrilato de hidroxietilo.

30 Adhesivos con un perfil de propiedades especialmente adecuado se obtienen sobre todo cuando como diisocianatos (c) se usan esencialmente sólo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos. Esta combinación de monómeros se complementa de manera sorprendente como componente (d) mediante sales alcalinas de ácido dihidroximonocarboxílico o sales alcalinas de ácido diaminomonocarboxílico; siendo la más adecuada la sal de Na.

35 En el campo de la química de los poliuretanos se conoce en general cómo el peso molecular de los poliuretanos puede ajustarse mediante la elección de los porcentajes de los monómeros reactivos entre sí así como de la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, los componentes (a) a (g) así como sus cantidades molares respectivas se seleccionan de modo que el cociente de la suma de todos los grupos NCO y la suma de todos los grupos OH reactivos con NCO, es decir la relación A : B con

40 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, asciende a de 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente de 0,8 : 1 a 1,3:1 de manera especialmente preferente de 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De manera muy especialmente preferente, la relación A : B se encuentra lo más cerca posible de 1 : 1.

45 Los monómeros (a) a (g) usados portan, de media, habitualmente de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, de manera especialmente preferente 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

50 Los grupos ácido del poliuretano están neutralizados al menos en parte con al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico. Los grupos ácido están neutralizados preferentemente en al menos el 20 % en moles, de manera especialmente preferente en al menos el 30 % en moles, de manera muy especialmente preferente en al

menos el 50 % en moles. En particular está neutralizado del 20 al 80 % en moles, de manera especialmente preferente del 30 al 70 % en moles de grupos ácido.

Preferentemente se usa hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoniaco como agente de neutralización, prefiriéndose especialmente amoniaco.

- 5 En una forma de realización el poliuretano está formado esencialmente por
- a) del 10 al 80 % en peso de al menos un poliesterdiol amorfo con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol, que está construido a partir de una mezcla de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C y al menos un ácido dicarboxílico aromático en la relación de 0,5:1 a 2:1 y al menos un alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C,
 - 10 b) del 10 al 80 % en peso de al menos un macrodiol con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol, que se selecciona del grupo que consiste en polieterdioles, preferentemente politetrahidrofurano, y policarbonatos de alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C en la cadena de alcano, y mezcla de los mismos,
 - c) del 5 al 30 % en peso de al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánicos que presenta una funcionalidad NCO media aritmética de 1,9 a 2,3,
 - 15 d) del 2 al 10 % en peso de al menos un ácido dihidroxicarboxílico,
 - e) del 0 al 5 % en peso de al menos un alcohol dihidroxilado de un peso molecular medio de 62 a 500 g/mol y
 - f) al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico en una cantidad, de modo que al menos el 20 % de compuesto d) se encuentra en forma ionogénica, es decir, neutralizada.

20 La poliadición de los componentes estructurales para la preparación del poliuretano tiene lugar preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente hasta 150 °C a presión normal o presión autógena. La preparación de poliuretanos, o de dispersiones acuosas de poliuretano es conocida por el experto. Los poliuretanos se encuentran preferentemente como dispersión acuosa y se usan en esta forma. El valor de pH de la dispersión de polímero se ajusta preferentemente a pH mayor que 5, en particular a un valor de pH entre 5,5 y 8,5.

25 El adhesivo que va a usarse de acuerdo con la invención contiene grupos carboxilato y preferentemente grupos reactivos adicionales, que pueden contraer entre sí o con agentes de reticulación externos, una reacción de reticulación. Estos grupos reactivos se encuentran preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 0,5 moles, de manera especialmente preferente de 0,0005 a 0,5 mol/100 g de adhesivo. Los grupos carboxilo se forman también mediante reacciones de saponificación, de modo que también sin un contenido inicial de grupos carboxilo en el poliuretano puede producirse una reticulación.

30 El adhesivo de dispersión de poliuretano contiene al menos un agente reticulante externo. Los agentes de reticulación son poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato, por ejemplo isocianuratos formados por diisocianatos, compuestos con al menos un grupo carbodiimida, isocianatos químicamente bloqueados, isocianatos encapsulados, uretdionas encapsuladas, biurets o alofanatos. Se prefieren especialmente poliisocianatos alifáticos, en particular poliisocianatos emulsionables con agua, por ejemplo Basonat® LR9056. El agente reticulante externo se usa preferentemente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la dispersión. Un agente reticulante externo es un compuesto que antes de la reacción de reticulación no está unido al poliuretano, sino disuelto o dispersado en la dispersión de poliuretano.

40 Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención se usan de acuerdo con la invención en preparaciones acuosas de plástico para la producción de materiales laminados, es decir en preparaciones acuosas de adhesivo de laminación para pegar sustratos de gran superficie, en particular para la producción de láminas de material compuesto.

45 La presente invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento para la producción de láminas de material compuesto, en el que se proporciona una dispersión de poliuretano acuosa descrita anteriormente. En este sentido pueden usarse las dispersiones acuosas de polímero como tal o después de confección con agentes auxiliares habituales como preparaciones acuosas de plástico. Sustancias auxiliares habituales son por ejemplo agentes humectantes, agentes espesantes, coloides protectores, estabilizadores fotoprotectores, biocidas, antiespumantes, etc. La dispersión de poliuretano opcionalmente confeccionada se aplica sobre una lámina de plástico o de metal y se pega con una o varias láminas de plástico y/o de metal adicionales para dar una lámina de material compuesto.

50 Las preparaciones de plástico de acuerdo con la invención no necesitan la adición de resinas plastificantes (agentes de pegajosidad) u otros plastificantes. En el procedimiento para la producción de láminas de material compuesto se pegan entre sí al menos dos sustratos con el uso de la dispersión acuosa de polímero. Los sustratos son componentes flexibles, de gran superficie, de los que al menos uno, preferentemente dos son láminas de polímero.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de láminas de material compuesto se aplica la dispersión de polímero de acuerdo con la invención o una preparación confeccionada de manera correspondiente

sobre los sustratos que van a pegarse preferentemente con un grosor de capa de 0,1 a 20 g/m², de manera especialmente preferente de 1 a 7 g/m² por ejemplo mediante aplicación con rasqueta, extensión etc. Pueden emplearse procedimientos de recubrimiento habituales, por ejemplo extensión con rodillos, extensión con contrarrodillos, extensión por rodillos de grabado, extensión por rodillos de grabado de contrarrotación, extensión por cepillo, extensión con barra, recubrimiento por rociado, recubrimiento con cepillo de aire, recubrimiento de menisco, recubrimiento por cortina o recubrimiento por inmersión. Después de un corto tiempo para la ventilación del agua de dispersión (preferentemente después de 1 a 60 segundos) puede laminarse el sustrato recubierto entonces con un segundo sustrato, pudiendo ascender la temperatura por ejemplo a de 20 a 200 °C, preferentemente de 20 a 100 °C y la presión por ejemplo de 100 a 3000 kN/m², preferentemente de 300 a 2000 kN/m².

La dispersión de polímero de acuerdo con la invención también se usa como adhesivo de dos componentes, en el que se añade un componente de reticulación, tal como por ejemplo un isocianato emulsionable en agua. Al menos uno de los sustratos puede estar impreso o metalizado en el lado recubierto con el adhesivo.

Como sustratos son adecuados por ejemplo láminas de polímero, en particular de polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno no orientado (CPP), poliamida (PA), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliacetato, celofán, láminas de polímero recubiertas (al vapor) con metal, por ejemplo aluminio (abreviado: láminas metalizadas) o láminas de metal, por ejemplo de aluminio. Las láminas mencionadas pueden pegarse entre sí o con una lámina de otro tipo, por ejemplo láminas de polímero con láminas de metal, láminas de polímero distintas entre sí, etc. Las láminas mencionadas pueden estar impresas por ejemplo también con tinta de impresión.

Una forma de realización de la invención es una lámina de material compuesto que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, es decir producido con el uso de una de las dispersiones acuosas de poliuretano de acuerdo con la invención descritas anteriormente. El material de una primera lámina se selecciona preferentemente de OPP, CPP, PE, PET y PA y seleccionándose el material de una segunda lámina preferentemente de OPP, CPP, PE, PET, PA y lámina de metal. En una forma de realización de la invención la primera lámina y/o la segunda lámina en el lado respectivo, que se recubre con la dispersión de polímero de acuerdo con la invención, se imprime o metaliza. El grosor de las películas de sustrato puede ascender por ejemplo a de 5 a 100 µm, preferentemente de 5 a 40 µm. En el caso de láminas de material compuesto preferidas, el material de lámina se selecciona del grupo que consiste en lámina de aluminio, lámina de poliéster impresa, lámina de poliéster no impresa, lámina de poliamida impresa, lámina de poliamida no impresa, lámina de polipropileno, lámina de polietileno y combinaciones de las mismas.

Un tratamiento superficial del sustrato de lámina no es obligatoriamente necesario antes del recubrimiento con una dispersión de polímero de acuerdo con la invención. En cambio, pueden obtenerse mejores resultados cuando las superficies de los sustratos de lámina se modifican antes del recubrimiento. En este caso pueden emplearse tratamientos superficiales habituales, por ejemplo tratamiento con corona para reforzar la acción adherente. El tratamiento con corona u otros tratamientos superficiales se llevan a cabo en la medida que es necesaria para una humectabilidad suficiente con la composición de recubrimiento. Habitualmente es suficiente un tratamiento con corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado y minuto para este fin. Como alternativa o adicionalmente pueden usarse opcionalmente también aún imprimaciones o capas intermedias entre sustrato de lámina y recubrimiento de adhesivo. Además, las láminas de material compuesto pueden presentar otras capas funcionales adicionales, por ejemplo capas de barrera, capas de impresión, capas de pintura o laca o capas protectoras. Las capas funcionales pueden encontrarse a este respecto en el exterior, es decir en el lado del sustrato de lámina alejado del lado recubierto con adhesivo o en el interior, entre sustrato de lámina y capa de adhesivo.

Es una ventaja de la invención que se pegan entre sí los más diversos sustratos, es decir pueden laminarse, garantizando las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención una adherencia adecuada de la preparación de adhesivo a los sustratos y láminas de material compuesto que pueden cargarse altamente, que pueden usarse en particular para aplicaciones de retorta y para aplicaciones de llenado en caliente.

Ejemplos

Ejemplo B1

En un matraz con agitación con refrigerador de reflujo y termómetro se dispusieron previamente 346,5 g (0,16 mol) de un poliésterol de índice de OH 53,1 a partir de ácido adípico/ácido isoftálico y hexano-1,6-diol, 328 g (0,16 mol) de un poli-THF de índice de OH 56,1 y 51,5 g (0,384 mol) de ácido dimetilolpropiónico así como 66 g de acetona. Después de la adición de 112,5 g (0,669 mol) de hexametilendiisocianato se agita a 115 °C de temperatura exterior durante 95 min. Entonces se diluyó con 1016 g de acetona y se enfrió hasta temperatura ambiente. El contenido en NCO de la solución se determinó al 0,04 %. Para ello se añadieron 61,3 g de una solución acuosa de amoniaco al 8,5 %. Después de 10 minutos se dispersó con 1232 g de agua. Después de la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido en sólidos del 41 %.

Ejemplo B2

En un matraz con agitación con refrigerador de reflujo y termómetro se dispusieron previamente 126,8 g (0,06 mol) de un poliésterol de índice de OH 53,1 de ácido adípico/ácido isoftálico y hexanodiol-1,6, 110,4 g (0,06 mol) de un

- 5 policarbonato de índice de OH 61,0 y 19,3 g (0,144 mol) de ácido dimetilolpropiónico así como 25 g de acetona. Después de la adición de 46 g (0,264 mol) de toluilendiisocianato se agita a 115 °C de temperatura exterior durante 180 min. Entonces se diluyó con 381 g de acetona y se enfrió hasta temperatura ambiente. El contenido en NCO de la solución se determinó al 0,254 %. Para ello se añadieron 24 g de una solución acuosa de amoníaco al 9 %. Después de 10 minutos se dispersó con 360 g de agua. Después de la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido en sólidos del 41 %.

Ejemplo comparativo V1 (análogo al Ejemplo 1 del documento EP 0615 988)

Luphen® 3621: dispersión de poliuretano a base de poliéter a base de un óxido de propileno-poliéter, ácido dimetilolpropiónico y toluenoendiisocianato con un contenido en sólidos de aproximadamente el 50 %.

- 10 Ejemplo comparativo V2

Epotal® Eco: dispersión de poliuretano a base de un poliésterol de ácido adípico / butano-1,4-diol, toluenoendiisocianato / hexametildiisocianato y ácido aminoetilaminopropiónico con un contenido en sólidos de aproximadamente el 40 %.

Producción y pruebas de láminas de material compuesto

- 15 Sobre láminas de poli (tereftalato de etileno) (PET) de un grosor de 36 µm se aplicaron las dispersiones de poliuretano que van a someterse a prueba en una cantidad de 5 g/m² con el uso del 3 % en peso de Basonat® LR9056 (agente reticulante de isocianato emulsionable con agua a base de isocianatos alifáticos). Las láminas recubiertas se comprimieron con una lámina adicional (lámina de aluminio).

- 20 Las láminas de material compuesto se sometieron a un tratamiento de retorta, tratándose en una atmósfera de vapor de agua saturada durante 45 minutos a 120 °C.

La resistencia al descascarillamiento de tiras de ensayo de 15 mm de ancho del material compuesto de lámina se determinó en N/15 mm con una máquina de ensayo de tracción a una velocidad de desarrollo de 100 mm/min. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Valores de descascarillamiento

Ejemplo	Valor de descascarillamiento [N/15 mm] antes del tratamiento de retorta	Valor de descascarillamiento [N/15 mm] después del tratamiento de retorta
B1	4,9	5,0
B2	3,2	4,7
V1 Luphen® 3621	2,2	3,9
V2 Epotal® Eco	1,5	0,6

- 25 Los resultados en la Tabla 1 muestran que las dispersiones B1 y B2 de acuerdo con la invención son claramente superiores a los Ejemplo comparativos V1 y V2 (comercialmente disponibles) en sus propiedades mecánicas. Esto es válido tanto antes como después del tratamiento térmico en agua (tratamiento de retorta).

REIVINDICACIONES

1. Uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de láminas de material compuesto, en el que el poliuretano está formado en al menos el 10 % en peso por al menos un poliéster amorfo, en donde la dispersión de poliuretano contiene al menos un agente reticulante externo y en el caso del agente reticulante externo se trata de un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el poliéster amorfo no presenta ningún punto de fusión en el intervalo de temperaturas de -30 °C a +60 °C.
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está formado esencialmente por
- al menos un poliésterdiol amorfo con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
 - al menos un macrodiol adicional, distinto del poliésterdiol amorfo a), con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
 - al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánicos que presenta una funcionalidad NCO media aritmética de 1,9 a 2,3, preferentemente tolueno-2,4-diisocianato,
 - al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcoholes monohidroxilados a trihidroxilados, que contienen adicionalmente al menos un grupo iónico o al menos un grupo que puede convertirse en un grupo iónico, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos,
 - opcionalmente al menos un alcohol dihidroxilado de un peso molecular medio de 62 a 500 g/mol y
 - opcionalmente compuestos polivalentes adicionales, distintos de los monómeros (a) a (e) con grupos reactivos, que se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
 - opcionalmente compuestos monovalentes, distintos de los monómeros (a) a (f) con un grupo reactivo, que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,
 - al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico, preferentemente amoniaco.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está formado esencialmente por
- del 10 al 80 % en peso de al menos un poliésterdiol amorfo con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
 - del 10 al 80 % en peso de al menos un macrodiol adicional, distinto del poliésterdiol amorfo a) con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol,
 - del 5 al 30 % en peso de al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánicos que presenta una funcionalidad NCO media aritmética de 1,9 a 2,3,
 - del 2 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado de alcoholes monohidroxilados a trihidroxilados, que contiene adicionalmente al menos un grupo iónico o al menos un grupo que puede convertirse en un grupo iónico y ácidos diaminocarboxílicos,
 - del 0 al 5 % en peso de al menos un alcohol dihidroxilado de un peso molecular medio de 62 a 500 g/mol y
 - del 0 al 5 % en peso de compuestos polivalentes adicionales, distintos de los monómeros (a) a (e), con grupos reactivos, que se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
 - del 0 al 5 % en peso de compuestos monovalentes, distintos de los monómeros (a) a (f), con un grupo reactivo, que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,
 - al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico en una cantidad tal que al menos el 20 % de compuestos d) se encuentran en forma ionogénica, es decir, neutralizada.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliésterdiol amorfo a) está formado por de una mezcla de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C, y al menos un ácido dicarboxílico aromático en la relación de 0,5:1 a 2:1 y al menos un alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliéster amorfo a) está formado por ácido adípico/ácido isoftálico en la relación de 0,5:1 a 2:1 y al menos un alcanodiol con 4 a 8 átomos de C.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el macrodiol b) se selecciona del grupo que consiste en polieterdioles, preferentemente politetrahidrofurano, y policarbonatos de alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C, en la cadena de alcano y mezcla de los mismos.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto d) es un ácido dihidroxicarboxílico, preferentemente ácido dimetilolpropiónico.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el cociente de la suma de todos los grupos NCO y la suma de todos los grupos OH reactivos con NCO se encuentra entre 0,8 y 1,3.

10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está formado esencialmente por
- a) del 10 al 80 % en peso de al menos un poliesterdiol amorfo con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol, que está formado por una mezcla de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C y al menos un ácido dicarboxílico aromático en la relación de 0,5:1 a 2:1 y al menos un alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C,
 - b) del 10 al 80 % en peso de al menos un macrodiol con un peso molecular por encima de 500 a 4000 g/mol, que se selecciona del grupo que consiste en polieterdioles, preferentemente politetrahidrofurano, y policarbonatos de alcanodiol con 2 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de C en la cadena de alcano, y mezcla de los mismos,
 - c) del 5 al 30 % en peso de al menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánicos que presenta una funcionalidad NCO media aritmética de 1,9 a 2,3,
 - d) del 2 al 10 % en peso de al menos un ácido dihidroxicarboxílico,
 - e) del 0 al 5 % en peso de al menos un alcohol dihidroxilado de un peso molecular medio de 62 a 500 g/mol y
 - f) al menos un agente de neutralización orgánico o inorgánico en una cantidad tal que al menos el 20 % de compuesto d) se encuentra en forma ionogénica, es decir, neutralizada.
11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como dioles para la preparación del poliuretano se usa en total del 10 al 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de dioles, de dioles a) y b) con un peso molecular de por encima de 500 a 5000 g/mol y del 0 al 90 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles, de dioles e) con un peso molecular de 62 a 500 g/mol.
12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión de poliuretano contiene al menos un poliisocianato alifático como agente reticulante externo.
13. Procedimiento para la preparación de láminas de material compuesto, **caracterizado porque** se proporciona una dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, se aplica la dispersión de poliuretano sobre una lámina de plástico o de metal y se pega con una o varias láminas de plástico y/o de metal adicionales para dar una lámina de material compuesto.
14. Láminas de material compuesto que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior.
15. Láminas de material compuesto de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizadas porque** el material de lámina se selecciona del grupo que consiste en lámina de aluminio, lámina de poliéster impresa, lámina de poliéster no impresa, lámina de poliamida impresa, lámina de poliamida no impresa, lámina de polipropileno, lámina de polietileno y combinaciones de las mismas.