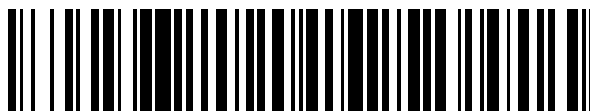


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 154**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2009** **PCT/EP2009/007802**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2010** **WO2010054759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2009** **E 09741252 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016** **EP 2356163**

54 Título: **Dispersiones de poliuretano reticulables**

30 Prioridad:

14.11.2008 EP 08019884

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2017

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:

BLUM, HARALD;
BÜCHNER, JÖRG y
HENNING, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 618 154 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

Dispersiones de poliuretano reticulables

La invención se refiere a dispersiones acuosas reticulables a base de poliuretano o de poliuretano-urea, un procedimiento para su preparación, así como el uso.

Se conocen dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-poliurea reticulables para aplicaciones de barniz, sellantes y adhesivos. En el uso de tales dispersiones, por ejemplo para adhesivos para adherir sustratos, se trabaja a menudo según el procedimiento de termoactivación. En este caso, la dispersión se aplica sobre el sustrato, tras la evaporación por completo del agua se calienta la capa de adhesivo, por ejemplo con un radiador infrarrojo, se activa y se lleva a un estado adhesivo. La temperatura en la que la lámina de adhesivo se vuelve pegajosa se denomina temperatura de activación.

Para mejorar las propiedades adhesivas se combinan, por ejemplo, dispersiones de poliuretano o de poliuretano-poliurea hidroxí funcionales con reticulantes funcionales con isocianato. Esto conduce, por lo general, a buenas propiedades adhesivas. Tales adhesivos a base de dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-poliurea, que son adecuadas para la aplicación del procedimiento de termoactivación, se describen, por ejemplo, en el documento US-A 4 870 129. Es desventajoso en tales combinaciones el tiempo de tratamiento relativamente corto de, por regla general, solo algunas horas, debido a la reacción del reticulante de poliisocianato con el agua.

También se conoce la combinación de dispersiones funcionales con carboxilato con reticulantes funcionales con carbodiimida. Tales aglutinantes se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 199 5 4 500, DE-A 44 10 557 o EP-A 792 908. Las dispersiones contienen grupos carboxilato que se requieren para la dispersabilidad de los poliuretanos. Habitualmente se incorporan los grupos carboxilato mediante usos o la incorporación de ácido dimetilolpropiónico y la neutralización del grupo carboxilo, por ejemplo, con aminas volátiles en los polímeros. No obstante, la reactividad y las propiedades de tales mezclas de aglutinantes a menudo no son suficientes para satisfacer las crecientes exigencias, en particular en el uso en o como adhesivo de alta calidad.

El documento US5066705 describe barnices de protección acuosos para sustratos de plástico a base de polímeros carboxilo funcionales, poliuretanos carboxilo funcionales y policarbodiimidas. Tanto el polímero como el poliuretano presentan números de ácidos muy elevados, lo que puede ser muy desventajoso para muchas aplicaciones. Las grandes cantidades de grupos carboxilo pueden conducir, por ejemplo, a que una hidrofilia elevada permanezca en la lámina, lo que conduce a una sensibilidad al agua u otras sustancias. Para la incorporación de los grupos carboxilo en la dispersión de poliuretano se usan ácido dietilolpropiónico o poliéster carboxi funcional, ambos conducen a grupos carboxilo impedidos estéricamente que no son accesibles de manera óptima a una reacción de reticulación.

El documento EP 1272588 describe una composición de adhesivos compuesta por una mezcla compleja a partir de al menos una dispersión de poliéster-poliuretano cristalizante, un copolímero de poliacrilato, una dispersión de policloropreno, una resina termoendurecible y un sistema estabilizador adecuado compuesto por aminoalcohol, una carbodiimida y óxido de magnesio, teniendo el sistema estabilizador la función, entre otros, de reprimir la hidrólisis del poliéster y mantener el sistema estable. Para aplicaciones prácticas, un sistema de varias materias de este tipo es demasiado costoso y delicado, una reacción de reticulación en el verdadero sentido no tiene lugar.

Por el documento EP 1609809 se conoce la preparación de un ácido diaminocarboxílico de 2 diaminas de isoforón equivalentes y 1 ácido acrílico equivalente (ejemplo 1, D1). En el ejemplo 15, estos reaccionan con un prepolímero que contiene grupos carboxilo, por lo que se originan dispersiones de poliuretano-urea, que presentan grupos carboxilo laterales. Estas dispersiones se usan como recubrimiento (párrafo [0087]).

Por el documento WO 1998037113 (ejemplo 1) se conoce la preparación de un prepolímero PUR de TDI, polioli y lactato de metilo. El lactato de metilo comprende un grupo hidroxilo y un grupo de ácido carboxílico y es, por tanto, un interruptor de cadena. Al contrario que en las dos publicaciones mencionadas en último lugar, la presente invención enseña la presencia de grupos carboxilo laterales y terminales.

El objetivo de la presente invención consistía, por tanto, en la facilitación de dispersiones acuosas reticulables a base de poliuretano o de poliuretano-urea, que son adecuadas para la preparación de barnices, sellantes y en particular adhesivos cualitativamente de alta calidad, presentan una buena reactividad y posibilitan tiempos de tratamiento largos.

A continuación se usa el término poliuretano o dispersión de poliuretano también como sinónimo de poliuretano y/o poliurea y dispersión de poliuretano y/o de poliuretano-poliurea.

Sorprendentemente se descubrió ahora que las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-poliurea reticulables descritas a continuación son adecuadas dado el caso en combinación con reticulación como barnices, sellantes y en particular adhesivos de alta calidad, presentan un tiempo de tratamiento muy largo y conducen a adhesivos, barnices o sellantes reticulados de alta calidad.

Son objeto de la presente invención dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea que comprenden poliuretanos o poliuretano-poliureas dispersados en las mismas con grupos carboxilo terminales y adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato laterales.

5 Las dispersiones de acuerdo con la invención de poliuretano muestran ya en caso de concentraciones relativamente bajas de grupos carboxilo terminales muy buenas propiedades de reticulación en combinación con reticulantes carboxilo reactivos y posibilitan por ejemplo en combinación con policarbodiimidas la preparación de adhesiones de alta calidad, presentando las combinaciones de aglutinantes tiempos de tratamiento muy largos de unos días hasta varios meses.

10 En una forma de realización preferente de la invención, los poliuretanos o poliuretano-poliureas contenidos en las dispersiones de acuerdo con la invención tienen además de los grupos carboxilo terminales adicionalmente grupos sulfonato, que son laterales en al menos el 70 % en moles, preferentemente en el 100 % en moles en relación con el contenido de grupos sulfonato.

15 En una forma de realización asimismo preferente de la invención, los poliuretanos o poliuretano-poliureas contenidos en las dispersiones de acuerdo con la invención tienen además de los grupos carboxilo terminales adicionalmente grupos carboxilato, que son laterales en al menos el 50 %, preferentemente en el 70 % y de manera especialmente preferente en el 100 %.

20 En otra forma de realización preferente de la invención, los poliuretanos o poliuretano-poliureas contenidos en las dispersiones de acuerdo con la invención tienen además de los grupos carboxilo terminales adicionalmente grupos carboxilato y sulfonato, que son laterales en al menos el 50 %, preferentemente en el 70 % y de manera especialmente preferente en el 100 %.

Los poliuretanos o poliuretano-poliureas contenidos en las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la invención son normalmente productos de conversión de

25 a) al menos un componente que presenta grupos sulfonato y/o carboxilato, que presenta además dos o tres grupos hidroxilo y/o amino reactivos con isocianato y, por tanto, conduce a unidades estructurales de sulfonato o de carboxilato laterales,

b) al menos un componente diol y/o poliol,

c) al menos un componente diisocianato y/o poliisocianato,

d) al menos un ácido aminocarboxílico y/o ácido hidroxicarboxílico, presentando los componentes d) respectivamente solo un grupo hidroxilo o un grupo aminol, y obteniéndose así grupos carboxilo terminales,

30 e) dado el caso compuestos de mono-, di-, y/o triamino y/o hidroxilo funcionales y

f) dado el caso otros compuestos reactivos con isocianato.

El componente a) se usa a este respecto normalmente en cantidades del 0,5 al 10, preferentemente del 0,75 al 5 % en peso en relación con el poliuretano o poliuretano-poliurea libre de agua o de disolvente.

35 El componente b) se usa a este respecto normalmente en cantidades del 20 al 94, preferentemente del 30 al 90 % en peso en relación con el poliuretano o poliuretano-poliurea libre de agua o de disolvente.

El componente c) se usa a este respecto normalmente en cantidades del 5 al 60, preferentemente del 6 al 45 % en peso en relación con el poliuretano o poliuretano-poliurea libre de agua o de disolvente.

El componente d) se usa a este respecto normalmente en cantidades del 0,25 al 10, preferentemente del 0,4 al 4 % en peso en relación con el poliuretano o poliuretano-poliurea libre de agua o de disolvente.

40 El componente e) se usa a este respecto normalmente en cantidades del 0 al 10, preferentemente del 0 al 5 % en peso en relación con el poliuretano o poliuretano-poliurea libre de agua o de disolvente.

El componente f) se usa a este respecto normalmente en cantidades del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10 % en peso en relación con el poliuretano o poliuretano-poliurea libre de agua o de disolvente.

45 En el marco de la invención es evidente que mediante los componentes a) a f) descritos anteriormente y sus especificaciones de cantidad típicas y preferentes también están registradas recíprocamente todas las combinaciones de los intervalos de cantidad mencionados en particular.

50 Son **componentes a)** adecuados que contienen grupos sulfonato o carboxilato, por ejemplo, compuestos diamino o compuestos dihidroxilo que portan adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato, tales como por ejemplo las sales de sodio, litio, potasio, aminas terciarias del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, el ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, el ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropansulfónico, el ácido N-(2-aminoetil)-3-

aminopropansulfónico, el ácido carboxílico análogo, el ácido dimetilolpropiónico, el ácido dimetilolbutírico, los productos de conversión en el sentido de una adición de Michael de 1 mol de diamina, tales como por ejemplo 1,2-etanodiamina o diamina de isofoforón con 2 mol de ácido acrílico o ácido maleico.

Preferentemente son componentes a) el sulfonato de N-(2-aminoetil)-2-aminoetano o el propionato de dimetilol.

- 5 Los ácidos se usan con preferencia directamente en su forma de sal como sulfonato o carboxilato. No obstante, también es posible añadir los medios de neutralización necesarios para la salificación de manera proporcional o por completo solo durante o después de la preparación de los poliuretanos.

Son aminas terciarias preferentes y adecuadas de manera especialmente buena para la salificación, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina.

- 10 Pueden usarse también otras aminas para la salificación, tales como por ejemplo amoniaco, dietanoolamina, trietanolamina, dimetiletanoolamina, metidietanoolamina, aminometilpropanol y también mezclas de las aminas mencionadas y también otras aminas. Significativamente se añaden estas aminas justo después de la conversión extensa de los grupos isocianato.

- 15 También es posible usar otros medios de neutralización, tales como por ejemplo hidróxido de sodio, potasio, litio, calcio para fines de neutralización.

El componente a) debe contenerse en el poliuretano de acuerdo con la invención en del 0,5 al 10, preferentemente en del 0,75 al 5 y de manera especialmente preferente en del 1 al 3,75 % en peso.

- 20 Los **componentes diol y/o poliol b)** adecuados son compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a isocianatos y un peso molecular medio de 62 a 18000, preferentemente de 62 a 4000 g/mol. Son ejemplos de componentes estructurales adecuados poliéter, poliéster, policarbonatos, polilactonas y poliamidas. Los polioles b) preferentes presentan de 2 a 4, de manera especialmente preferente de 2 a 3 grupos hidroxilo. También se consideran mezclas de diferentes compuestos de este tipo.

- 25 Como poliolésteres se consideran, en particular, poliesterdioles lineales o también poliolésteres débilmente ramificados, tal como pueden prepararse de manera conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como por ejemplo ácido succínico, metilsuccínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, ciclohexandicarboxílico, maleico, fumárico, malónico o trimelítico así como anhídridos de ácido, tales como anhídrido de ácido o-ftalático, trimelítico o succínico o sus mezclas con alcoholes polivalentes, tales como por ejemplo etandiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecandiol-1,12 o sus mezclas, dado el caso con el uso de polioles polifuncionales, tales como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol. Como alcoholes polihidroxilados para la preparación de los poliolésteres se consideran naturalmente también compuestos di- y polihidroxílicos cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes bajos o sus mezclas para la preparación de los poliésteres.
- 35

- 40 Evidentemente puede tratarse en el caso de los poliolésteres también de homo- o copolímeros de lactonas, que se obtienen preferentemente mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas, tales como butirólactona, s-caprolactona y/o metil-s-caprolactona a las moléculas de partida difuncionales y/o de funcionalidad superior adecuadas, tales como por ejemplo los alcoholes polihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales para poliolésteres. Se prefieren los polímeros correspondientes de la s-caprolactona.

De manera especialmente preferente son en su mayor parte poliolésteres lineales que como componentes estructurales contienen ácido adípico y butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6 y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol.

- 45 Asimismo, preferentemente son poliolésteres los que contienen como componente estructural ácido isoftálico y/o tereftálico, así como neopentilglicol, etilenoglicol, butanodiol y/o hexanodiol.

- 50 También se consideran policarbonatos que presentan grupos hidroxilo como componentes polihidroxílicos, por ejemplo aquellos que pueden prepararse mediante conversión de dioles tales como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonatos de diarilo, tales como por ejemplo carbonato de difenilo, carbonatos de dialquilo, tales como por ejemplo carbonato de dimetilo o fosgeno. Mediante el uso al menos parcial de policarbonatos que presentan grupos hidroxilo puede mejorarse la resistencia a la hidrólisis de los adhesivos de dispersión de poliuretano o poliuretano-urea.

Se prefieren policarbonatos que se prepararon mediante conversión de 1,6-hexandiol con carbonato de dimetilo.

Como poliolésteres son adecuados, por ejemplo, los productos de poliadición de los óxidos de estireno, del óxido de

- etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorhidrina, así como sus productos de adición mixtos y productos de injerto, así como los poliolésteres obtenidos mediante condensación de alcoholes polihidroxilados o mezclas de los mismos y mediante alcoxilación de alcoholes, aminas y aminoalcoholes polihidroxílicos. Son poliolésteres adecuados como componentes estructurales A) los homopolímeros, polímeros mixtos y polímeros de injerto del óxido de propileno y del óxido de etileno, que son accesibles mediante la adición de los epóxidos mencionados en dioles o trioles con bajo peso molecular, tal como se mencionan anteriormente como componentes estructurales para poliolésteres o en polioles con bajo peso molecular de funcionalidad superior, tales como por ejemplo pentaeritritol o azúcar, o en agua.
- 5
- Son polioles b) difuncionales o de funcionalidad superior especialmente preferentes poliolésteres, polilactonas y policarbonatos.
- 10
- Asimismo, son componentes b) adecuados dioles, trioles y/o tetraoles de bajo peso molecular tales como por ejemplo etandiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-, 1,3-, 1,2-dihidroxibenceno o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (Bisphenol A), TCD-diol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas, dado el caso con el uso de dioles o trioles adicionales no mencionados.
- 15
- Como polioles pueden usarse también productos de conversión de los polioles mencionados, en particular de los polioles con bajo peso molecular, con óxido de etileno y/o de propileno.
- 20
- Los componentes de bajo peso molecular b) tienen un peso molecular de 62 a 400 g/mol y se usan preferentemente en combinación con los poliolésteres, poliactonas, poliéteres y/o policarbonatos descritos anteriormente.
- El poliolcomponente b) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención en el 20 al 95, preferentemente en el 30 al 90 y de manera especialmente preferente en el 65 al 88 % en peso.
- 25
- Como **componente c)** es adecuado cualquier compuesto orgánico que presente al menos dos grupos isocianato libres por molécula. Preferentemente se usan diisocianatos $Y(NCO)_2$, representando Y un resto hidrocarburo alifático divalente con de 4 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático divalente con de 6 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático divalente con de 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático divalente con de 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de diisocianatos de este tipo que preferentemente van a usarse diisocianato de tetrametileno, diisocianato de metilpentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropan-(2,2), 1,4-di-iso-cianatobenceno, 2,4-diisocianatotoluol, 2,6-diisocianatotoluol, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-isopropilideno así como mezclas compuestas por estos compuestos.
- 30
- Evidentemente también es posible usar los poliisocianatos de funcionalidad superior conocidos en sí en la química del poliuretano o también poliisocianatos modificados conocidos en sí que presentan, por ejemplo, grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos biuret de manera proporcional.
- 35
- Además de estos diisocianatos sencillos son adecuados también aquellos poliisocianatos que contienen heteroátomos en el resto que enlaza los grupos isocianato y/o poseen una funcionalidad de más de 2 grupos isocianato por molécula. Los primeros son, por ejemplo, poliisocianatos preparados mediante modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos estructurados a partir de al menos dos diisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, imino-oxadiacindiona y/o oxadiacintrona. Como ejemplo para un poliisocianato no modificado con más de 2 grupos isocianato por molécula se menciona, por ejemplo, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (nonantriisocianato).
- 40
- Son diisocianatos c) preferentes diisocianatos alifáticos y aralifáticos tales como diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropan-(2,2), así como mezclas compuestas por estos compuestos, que dado el caso pueden contener de manera proporcional 2,4-diisocianatotoluol y/o 2,6-diisocianatotoluol.
- 45
- Son componentes c) muy especialmente preferentes mezclas de diisocianato hexametileno y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, así como mezclas de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y/o 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano y/o 2,4-diisocianatotoluol y/o 2,6-diisocianatotoluol.
- 50
- El componente c) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 5 al 60, preferentemente del 6 al 45 y de manera especialmente preferente en cantidades del 7 al 25 % en peso.
- 55
- Son adecuados como **componentes d)** ácidos aminocarboxílicos y/o ácidos hidroxicarboxílicos que contienen, en cada caso, solo un grupo aminol o grupo hidroxilo reactivo con isocianato, y por tanto durante la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención mediante conversión con el componente de isocianato conducen a grupos

carboxilo terminales. Son adecuados ácidos aminocarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos lineales alifáticos, ramificados alifáticos, alifáticos-aromáticos y aromáticos. A modo de ejemplo, se mencionan como el componente adecuado d) ácidos aminocarboxílicos con un grupo aminol primario o secundario, tal como alanina, ácido 6-aminohexano, ácido aminoundecano, ácido 8-aminooctano, ácido 5-amino-pentano, ácido 4-aminobutírico, ácido aminobenzoico, ácido 5-aminonaftalin-1-sulfónico, ácido 4-aminonaftalin-1-sulfónico, ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico, ácido 5-aminonaftalin-2-sulfónico, ácido 8-aminonaftalin-1-sulfónico, ácido 3-amino-naftalin-2-sulfónico, ácido 4-aminometilciclohexancarboxílico, ácido 2-aminohexano, ácido 4-aminociclohexan-carboxílico, ácido 12-aminododecano, ácido 9-aminoononacarboxílico. Asimismo son adecuados ácidos hidroxicarboxílicos con un grupo hidroxilo, tales como por ejemplo ácido hidroxipiválico, ácido hidroxiacético y ácido 2-hidroxiopropano.

- 10 Preferentemente se usan como componente d) exclusivamente ácidos aminocarboxílicos y de manera especialmente preferente ácidos aminoalquilcarboxílicos tal como ácido 6-aminohexano, que están contenidos en el polímero en forma incorporada a través del grupo aminol.

El componente d) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 0,25 al 10, preferentemente del 0,5 al 5 y de manera especialmente preferente en cantidades del 0,75 al 3,5 % en peso.

- 15 El número de los grupos carboxilo terminales disponibles para reacciones de reticulación puede definirse por medio del número de ácidos causado por estos grupos carboxilo. Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención presentan números de ácidos causados por el componente d) de 2 a 45 mg KOH/g de sustancia, preferentemente de 3 a 18 mg KOH/g de sustancia y de manera especialmente preferente de 3 a 12 mg KOH/g de sustancia. Los números de ácido se refieren, a este respecto, al 100 % contenido de sólidos del poliuretano contenido en la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención.

- 20 Son **componentes e)** adecuados aminas y/o hidroxiaminas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales, tales como por ejemplo monoaminas alifáticas y/o alicíclicas primarias y/o secundarias tales como etilamina, dietilamina, las propilamidas y butilaminas isoméricas, monoaminas linealalifáticas superiores y monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina. Otros ejemplos son aminoalcoholes, es decir, compuestos que contienen en una molécula grupos amino e hidroxilo, tales como por ejemplo etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, 1,3-diamino-2-propanol, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina y 2-propanolamina. Ejemplos adicionales son diaminas y triaminas tales como por ejemplo 1,2-etandiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano y di-etilentriamina. Además, se consideran dihidracina del ácido adípico, hidracina o hidrato de hidracina. Evidentemente pueden usarse también mezclas de varios de los compuestos e) mencionados, dado el caso también junto con compuestos e) no mencionados.

Son componentes e) preferentes 1,2-etandiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, dietilentriamina, dietanolamina, etanolamina, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina y N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina.

- 35 Los componentes e) sirven como medios de prolongación de cadena preferentemente para aumentar pesos moleculares mayores o como compuestos monofuncionales limitar pesos moleculares y/o dado el caso incorporar adicionalmente otros grupos reactivos, tales como por ejemplo grupos hidroxilo libres como otros puntos de reticulación.

El componente e) está contenido en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 0 al 10, preferentemente del 0 al 5 y de manera especialmente preferente en cantidades del 0,25 al 4 % en peso.

- 40 Dado el caso con **componentes f)** que van a usarse pueden ser, por ejemplo, monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con de 2 a 22 átomos de C tales como etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, isobutanol, bencilalcohol, alcohol estearílico, 2-etiletanol, ciclohexanol; poliéteres monofuncionales o difuncionales que actúan de manera hidrófila a base de polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados sobre alcoholes o aminas, tales como por ejemplo el poliéter LB 25 (Bayer Material Science AG; Alemania) o MPEG 750: metoxipolietilenglicol, peso molecular 750 g/mol (por ejemplo Pluriol® 750, BASF AG, Alemania); para grupos isocianato usuales, agentes de bloqueo que pueden disociarse de nuevo bajo temperaturas elevadas, tales como por ejemplo butanonoxima, dimetilpirazol, caprolactama, éster malónico, triazol, dimetiltriazol, terc.-butil-bencilamina, etiléster ciclopentanocarboxílico; compuestos que contienen grupos insaturados accesibles para reacciones de polimerización, tales como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de pentaeritritilo, productos de conversión hidroxilo funcionales de monoepóxidos, bisepóxidos y/o poliepóxidos con ácido acrílico o ácido metacrílico.

Los componentes f) pueden estar en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10 % en peso.

- 55 El uso del componente f) puede conducir, por ejemplo, a dispersiones de acuerdo con la invención de poliuretano que contienen adicionalmente a los grupos carboxilo reactivos otros grupos reactivos, lo que posibilita, por ejemplo, la aplicación de distintos mecanismos de reticulación (*dual cure*) para alcanzar propiedades especiales, tales como por ejemplo un endurecimiento en dos pasos, dado el caso desplazado en el tiempo o una densidad de reticulación

especialmente alta.

Preferentemente, la reticulación se efectúa predominantemente o exclusivamente a través de los grupos carboxilo terminales incorporados de modo que se renuncia al componente f).

5 Las dispersiones de acuerdo con la invención de poliuretano presentan contenidos de sólidos del 15 al 70, preferentemente del 20 al 60 % en peso. El valor pH se sitúa en el intervalo de 4 a 11, preferentemente de 5 a 10. Los tamaños de partícula medios se sitúan habitualmente entre 20 y 750 nm, preferentemente en de 30 a 450 nm.

10 Es objetivo de la presente invención, además, un procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la invención, caracterizadas porque se convierten componentes a), b), c) y dado el caso f) en una reacción de uno o varios pasos en un prepolímero funcional con isocianato, que se convierte a continuación con el componente d) y dado el caso e) en una reacción de uno o dos pasos y entonces se dispersa en o con agua, pudiendo eliminarse dado el caso con el disolvente usado durante o después de la dispersión destilativamente de manera proporcional o por completo.

15 La preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo parcialmente en una fase dispersa homogénea, o en una conversión de varios pasos. Después de llevar a cabo completamente o parcialmente una poliadición se efectúa una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación se efectúa dado el caso una poliadición o modificación adicional en fase dispersa. Para la preparación pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, tales como procedimientos de fuerza de cizalla emulsionante, acetona, mezcla de prepolímeros, emulsión y fusión, dispersión espontánea de ketimina o sólidos o derivados de los mismos. Un resumen de estos procedimientos se encuentra en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände en la 4ª edición, tomo E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, pp. 1671-1682). Se prefieren el procedimiento de emulsión y fusión, de mezcla de prepolímeros y de acetona. Se prefiere especialmente el procedimiento de acetona.

25 En principio es posible pesar todos los componentes hidroxilo funcionales, después añadir todos los componentes funcionales con isocianato y convertir en un poliuretano funcional con isocianato, que se lleva entonces con los componentes amino funcionales a la reacción. También es posible una preparación inversa, depósito de los componentes isocianato, adición de los componentes hidroxilo funcionales, conversión en el poliuretano y después la conversión con los componentes amino funcionales en el producto final.

30 Habitualmente se depositan totalmente o parcialmente los componentes hidroxilo funcionales b), dado el caso f) y dado el caso a) para la preparación de un prepolímero de poliuretano en el reactor, dado el caso se diluye con un disolvente mezclable con agua, aunque inerte frente a grupos isocianato, y después se homogeneiza. A continuación se dosifica a temperatura ambiente a 120 °C el componente c) y se prepara un poliuretano funcional con isocianato. Esta conversión puede efectuarse en un solo paso y también en varios pasos. Una conversión de varios pasos puede efectuarse, por ejemplo, de modo que un componente b) se deposita y después de la conversión con el componente funcional con isocianato c) un segundo componente a) se añade al mismo, que puede hacerse reaccionar entonces con una parte de los grupos isocianato aún presentes.

35 Son disolventes adecuados, por ejemplo, acetona, metilisobutilcetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dipropilenglicoldimetiléter y 1-metil-2-pirrolidona, que pueden añadirse no solo al principio de la preparación, sino dado el caso por partes también más tarde. Se prefieren la acetona y la butanona. Es posible llevar a cabo la reacción a presión normal o presión elevada.

40 Para la preparación del prepolímero se calculan las cantidades de uso de los componentes hidroxilo funcionales y dado el caso amino funcionales de tal modo que resulta un número característico de isocianato de 1,05 a 2,5, preferentemente de 1,15 a 1,85.

45 La conversión adicional, la denominada prolongación de cadena, del prepolímero funcional con isocianato de otros componentes a), d), e) hidroxilo funcionales y/o amino funcionales, preferentemente solo con componentes amino funcionales a), d), e) y dado el caso f) se efectúa de tal modo que se selecciona un grado de conversión del 25 al 150, preferentemente del 40 al 85 % de grupos hidroxilo y/o amino en relación con el 100 % de grupos isocianato.

50 En grados de conversión por encima del 100 %, que son posibles aunque menos preferentes, es conveniente convertir en primer lugar todos los componentes monofuncionales en el sentido de la reacción de adición de isocianato con el prepolímero y entonces usar los componentes de prolongación de cadena difuncionales o de funcionalidad superior para obtener una incorporación lo más completa posible de todas las moléculas de prolongación de cadena.

55 El grado de conversión se supervisa habitualmente mediante seguimiento del contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para ello pueden realizarse tanto mediciones espectroscópicas, por ejemplo espectros de infrarrojo o infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción así como análisis químicos tales como titulaciones de muestras tomadas.

Para acelerar la reacción de adición de isocianato pueden usarse catalizadores habituales tales como son conocidos

para el experto en la materia para acelerar la reacción de NCO-OH. Son ejemplos trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, óxido de estaño de dibutil, dioctoato de estaño o dilaurato de estaño de dibutilo, estaño-bis-(2-etilhexanoato) u otros compuestos metalorgánicos.

5 La prolongación de cadena del prepolímero funcional con isocianato con el componente d) y dado el caso e) puede llevarse a cabo antes de la dispersión, durante la dispersión o después de la dispersión. Preferentemente, la prolongación de cadena se efectúa antes de la dispersión. Si se usan componentes a) como componente de prolongación de cadena, es así obligatoria una prolongación de cadena con este componente antes de la etapa de dispersión.

10 La prolongación de cadena se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de 10 a 100 °C, preferentemente de 25 a 60 °C.

La expresión prolongación de cadena en el sentido de la presente invención contiene también las reacciones de, dado el caso, componentes monofuncionales d) o también e), que debido a su monofuncionalidad funcionan como interruptores de cadena y, por tanto, no conducen a un aumento, sino a una limitación del peso molecular.

15 Los componentes de la prolongación de cadena pueden añadirse con disolventes orgánicos y/o diluirse con agua a la mezcla de reacción. La adición puede efectuarse de manera sucesiva en orden discrecional o de manera simultánea mediante la adición de una mezcla.

20 Para la preparación de la dispersión de poliuretano se incorpora el prepolímero, dado el caso mediante cizallamiento vigoroso, tal como por ejemplo agitando vigorosamente, o bien en el agua de dispersión o al contrario se agita el agua de dispersión hasta dar el prepolímero. A continuación puede efectuarse entonces, en caso de que no se haya producido aún en la fase homogénea, la prolongación de cadena.

Durante y/o después de la dispersión se destila el disolvente orgánico usado dado el caso, por ejemplo acetona.

Un procedimiento de preparación preferente es el descrito a continuación:

25 el componente b), dado el caso el componente a) y dado el caso el componente f) y dado el caso disolventes se depositan y se calientan a 20 hasta 100 °C, agitando se dosifica el componente c) lo más rápido posible. Aprovechando la exotermia se agita la mezcla de reacción a 40 hasta 150 °C hasta que se alcanza o se supera ligeramente el contenido teórico de isocianato. A este respecto, puede añadirse, dado el caso, catalizador. A continuación se diluye mediante la adición de disolvente a contenidos de sólidos del 25 al 95, preferentemente del 40 al 80 % en peso, y entonces se lleva a cabo la prolongación de cadena mediante la adición del
30 componente d) diluido con agua y/o disolvente, dado el caso junto con el componente a), y/o el componente e) y/o el componente f) a 30 hasta 120 °C. Tras 2 hasta 60 minutos de tiempo de reacción se dispersa mediante la adición de agua destilada o mediante transferencia a agua destilada depositada y se destila parcialmente o totalmente el disolvente usado durante o después de la etapa de dispersión.

35 Las dispersiones de acuerdo con la invención pueden usarse de manera individual o con los aglutinantes, coadyuvantes y agregados, en particular emulsionantes y agentes de protección lumínica tales como absorbentes de UV y aminas impedidas estéricamente (HALS) conocidos en la tecnología de recubrimiento y adhesiva, además antioxidantes, materias de relleno y coadyuvantes, por ejemplo agentes antiaseptamiento, agentes de desespumación y/o humectantes, agentes de dilatación, diluyentes activos, plastificantes, agentes de neutralización, catalizadores, codisolventes y/o espesantes y aditivos, tales como por ejemplo pigmentos, colorantes o agentes mateantes. También pueden añadirse agentes de pegajosidad ("*tackifier*").

40 Los aditivos pueden añadirse al producto de acuerdo con la invención inmediatamente antes del tratamiento. No obstante, también es posible añadir al menos una parte de los aditivos antes o durante la dispersión del aglutinante.

La selección y la dosificación de estas materiales que pueden añadirse a los componentes individuales y/o a la mezcla total resultan conocidas en principio para el experto en la materia y pueden calcularse sin costes indebidamente altos, de manera adaptada al caso de aplicación especial, mediante ensayos preliminares sencillos.

45 Las dispersiones pueden usarse también junto con otros oligómeros o polímeros acuosos o que contienen disolventes de manera mixta y conjunta. En principio son adecuados, por ejemplo, dispersiones o emulsiones o soluciones acuosas u orgánicas de éster de polivinilo, éter de polivinilo, alcohol de polivinilo, polietileno, poliestireno, polibutadieno, cloruro de polivinilo, poliuretano, poliuretano-poliurea, poliuretano-poliacrilato, poliéster, poliácido y/o copolímero. En mezclas de este tipo tiene que comprobarse respectivamente mediante ensayos preliminares
50 sencillos la compatibilidad.

También son posibles combinaciones con aglutinantes del tipo mencionado a modo de ejemplo que pueden contener los grupos funcionales, tales como por ejemplo grupos carboxilo, grupos hidroxilo y/o grupos isocianato bloqueados.

Asimismo son objeto de la presente invención combinaciones de aglutinantes para aplicaciones de agentes de

recubrimiento, adhesivos y/o sellantes, que contienen i) las dispersiones de poliuretano o de poliuretano-urea.

En una forma de realización preferente, estas combinaciones de aglutinantes contienen además ii) grupos carboxilo reactivos que contienen reticulantes, tales como por ejemplo carbodiimidas, aziridinas, epóxidos con al menos 2 grupos reactivos.

- 5 Preferentemente, las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención contienen del 50 al 99,5, preferentemente del 75 al 99, de manera especialmente preferente del 88 al 99 % en peso componente i) y del 0,5 al 50, preferentemente del 1 al 25, de manera especialmente preferente del 1 al 12 % en peso componente ii).

Preferentemente las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención contienen en el componente ii) reticulantes que presentan grupos carbodiimida.

- 10 Son especialmente preferentes reticulantes de carbodiimida que están dispersados, emulsionados, disueltos en agua o pueden dispersarse, emulsionarse y/o disolverse en agua.

Son preferentes reticulantes que contienen estructuras de carbodiimida que contienen de media de 3 a 20, son especialmente preferentes reticulantes que contienen estructuras de carbodiimida que contienen de media de 4 a 8 unidades estructurales de carbodiimida por molécula.

- 15 Tales reticulantes de carbodiimida pueden obtenerse, por ejemplo, mediante carbodiimización de diisocianatos tales como por ejemplo diisocianato de tetrametileno, diisocianato de metilpentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-propan-(2,2), 1,4-di-isocianatobenceno, 2,4-diisocianatotoluo, 2,6-diisocianato-toluo, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de p-xileno, diisocianato de p-isopropilideno, dado el caso usando isocianatos monofuncionales tales como por ejemplo isocianato estearílico, isocianato de fenilo, isocianato de butilo, isocianato de hexilo o/y isocianatos de funcionalidad superior tales como trimeros, uretdionas, alofanatos, biuretas de los diisocianatos mencionados a modo de ejemplo y conversión posterior, simultánea o también anterior con componentes hidrófilos, por ejemplo poliéteres monofuncionales o difuncionales a base de polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados sobre alcoholes o aminas.
- 20
- 25

Se obtienen carbodiimidas ii) preferentes mediante carbodiimización de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y/o 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano.

- 30 El uso de carbodiimidas mezcladas que contienen, por ejemplo, carbodiimidas a base de diferentes isocianatos, es asimismo posible.

Son carbodiimidas ii) adecuadas, por ejemplo, Carbodilite® SV-02, Carbodilite® V-02-L2 y Carbodilite® E-02 (todas de Nisshinbo Industries, Tokio, Japón). Una carbodiimida preferente es Carbodilite® V-02-L2.

La Carbodilite® V-02-L2 es una carbodiimida hidrofílica de manera no iónica y cicloalifática del 40 % en peso en agua, con un peso equivalente a carbodiimidas de aproximadamente 385.

- 35 Son carbodiimidas ii) adecuadas, asimismo, dispersiones de carbodiimidas o emulsiones de carbodiimidas o soluciones de carbodiimidas acuosas y/o carbodiimidas dispersables en agua, que contienen productos de conversión de

- 40 A) al menos una carbodiimida, que presenta de media de 3 a 20, preferentemente de 4 a 8 unidades estructurales de carbodiimida a base de Desmodur® W, Desmodur® I, Desmodur® H y/o Desmodur® T (todos de Bayer MaterialScience, Alemania) y

- 45 B) componentes hidrófilos tales como por ejemplo al menos un poliéter hidroxil funcional a base de óxido de etileno o a base de etileno y óxido de propileno, tales como por ejemplo metoxipoliéterenglicoles, etoxipoliéterenglicoles, butoxipoliéterenglicoles con pesos moleculares de 350 a 3000 g/mol, tales como Carbowax® MPEG 750, MPEG 550, MPEG 350 (DOW Chemical Company, EE. UU.), poliéter LB 25 (Bayer MaterialScience, Alemania) y/o poliéteres amino funcionales correspondientes y/o sustancias iónicas que actúan de manera hidrofílica tales como sales de ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos aminosulfónicos, tales como por ejemplo ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido aminoetanosulfónico,

- 50 C) dado el caso compuestos hidroxil funcionales y/o amino funcionales y/o otros compuestos reactivos con isocianato tales como por ejemplo monoalcoholes tales como butilglicol, butildiglicol, etoxidiglicol, metoxipropanol, metioxiglicol, metanol, bencilalcohol, alcoholes grasos, 2-etilhexanol, alcohol estearílico, oleilalcohol, etanol, butanol, isopropanol, hexanol, ciclohexanol, octanol, pentanol y/o monoaminas, oximas, lactamas tales como dietilamina, diisopropilamina, triazol, dimetiltriazol, dimetilpirazol, morfina, butanonoxima, caprolactama, terc.-butil-bencilamina y/o dialquiléster del ácido malónico, acetoacetato, éster de

ciclopentanocarboxialquilo y/o dioles, diaminas, aminoalcoholes, triolas tales como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, neopentilglicol, butandiol, etilenglicol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, hidroxietilendiamina, etilendiamina, isoforondiamina, hexametildiamina, hidracina.

5

Los componentes A) B) y C) pueden hacerse reaccionar en un orden discrecional, dado el caso también en presencia de disolventes.

Las carbodiimidas ii) contienen preferentemente productos de conversión a partir

del 50 al 97 % en peso del componente A),

10

del 3 al 40 % en peso del componente B) y

del 0 al 25 % en peso del componente C).

De manera especialmente preferente, las carbodiimidas ii) contienen productos de conversión a partir

del 60 al 90 % en peso del componente A),

del 5 al 27 % en peso del componente B) y

15

del 0,5 al 15 % en peso del componente C).

Las carbodiimidas pueden prepararse según procedimientos conocidos. Como catalizadores son adecuados, por ejemplo, compuestos heterocíclicos que contienen combinados de fósforo, carbonilos metálicos, fosfolinas, fosfolenos y fosfolidinas así como sus óxidos y sulfuros.

20

Preferentemente se hace reaccionar en primer lugar una carbodiimida mediante calentamiento de al menos un isocianato al menos difuncional en presencia de un catalizador adecuado, tal como por ejemplo óxido de fosfolina, a 100 hasta 250 °C con la eliminación de dióxido de carbono hasta que se alcanza el grado de conversión deseado, y esta carbodiimida se convierte entonces en una etapa de reacción adicional con el componente B) y dado el caso simultáneamente o a continuación con el componente C) y dado el caso se dispersa, emulsiona o disuelve a continuación.

25

Las combinaciones de aglutinantes preferentes contienen

del 75 al 99 % en peso de la dispersión de acuerdo con la invención del componente i) y

del 1 al 25 % en peso de Carbodilite® V-02-L2 II del componente ii).

Las combinaciones de aglutinantes especialmente preferentes contienen

del 88 al 99 % en peso de la dispersión de acuerdo con la invención del componente i) y

30

del 1 al 12 % en peso de Carbodilite® V-02-L2 II del componente ii).

Las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención en aplicaciones de barniz son adecuadas, por ejemplo, para recubrir o barnizar sustratos discrecionales, tales como por ejemplo metales y aleaciones de todo tipo, madera, materiales de madera, placas de sujeción, placas de MDF, cerámica, piedra, hormigón, asfalto, fibra dura, vidrio, fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos de carbono, porcelana, plásticos, cuero, telas y/o fibras textiles del tipo más diverso.

35

Son objeto de la invención, asimismo, sustratos recubiertos o barnizados con las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención.

Los aglutinantes o combinaciones de aglutinantes correspondientes en aplicaciones adhesivas son adecuadas para la adherencia de sustratos discrecionales tales como por ejemplo papel, cartón, madera, telas, metal, aleaciones, materias, fibras, cuero artificial, cuero o materiales minerales. Son adecuados, asimismo, para la adherencia de materiales de caucho tales como por ejemplo cauchos naturales y sintéticos, plásticos diferentes tales como poliuretanos, polivinilacetato, cloruro de polivinilo, en particular cloruro de polivinilo con contenido de plastificantes. Los adhesivos son adecuados, asimismo, para la adherencia de plásticos termoplásticos tales como por ejemplo ABS (acrilo-butadieno-estireno), PC (polycarbonato) y sus mezclas, así como plásticos poliolefinicos dado el caso tras un tratamiento previo adecuado.

45

Los adhesivos son adecuados, asimismo, para el uso para la adherencia de suelas de estos materiales, en particular a base de cloruro de polivinilo, en particular cloruro de polivinilo con contenido de plastificantes o de espuma elastomérica de acetato de polietilvinilo o de poliuretano con palos de zapato de cuero o cuero artificial. Además, los adhesivos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para la adherencia de láminas a base de

cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilo con contenido de plastificantes con madera.

Los combinados de adhesivos que contienen sustratos adheridos con las dispersiones de poliuretano o de poliuretano-urea son, asimismo, objeto de la presente solicitud.

- 5 El tratamiento de los agentes de recubrimiento o adhesivos de acuerdo con la invención se efectúa según los procedimientos conocidos de la tecnología de recubrimiento o tecnología de adhesivos con respecto a las aplicaciones y el tratamiento de dispersiones acuosas o emulsiones acuosas o soluciones acuosas.

Ejemplos

Materias de uso

- | | | |
|----|-------------------|--|
| | Poliéster I: | 1,4-butandiolpoliadipatdiol del número de OH = 50 |
| 10 | Poliéster II: | poliesterdiol de 1,6-hexandiol, neopentilglicol y ácido adípico del número de OH = 66 |
| | Poliéster III: | 1,4-butandiolpoliadipatdiol del número de OH = 120 |
| | Poliéster IV: | 1,6-hexandiolpolifitalatdiol del número de OH = 56 |
| | Desmodur® H: | diisocianato de hexameten-1,6 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Alemania) |
| | Desmodur® I: | diisocianato de isoforono (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Alemania) |
| 15 | Poliéter LB 25: | poliéter de óxido de etileno iniciado sobre butanol con MG 2250 g/mol promedio |
| | Emulsionante FD®: | éter de alcohol graso poli(etileno/propilenglicol) (Lanxess AG, Leverkusen, Alemania) |
| | Carbodiimida A): | Carbodilite® V-02-L2 (Nissinbo Industries Inc, Japón) |
| 20 | Carbodiimida B): | dispersión de carbodiimida acuosa, preparada mediante conversión de 4,5 de equivalente de una carbodiimida con de media aproximadamente 4 unidades estructurales de carbodiimida a base de Desmodur® W (Bayer MaterialScience, Alemania), con 1 equivalente de Carbowax® MPEG 750 (DOW Chemical Company, EE. UU.) y 3,5 equivalentes de butilglicol, el 40 % dispersado en agua. |

Ejemplo 1:

- 25 Se deshidratan 759 g de poliéster I durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar, entonces se añaden 3,4 g de trimetilolpropano y se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 56,7 g de Desmodur® H y a continuación 50,0 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90°C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,8 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1300 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. En la solución homogénea se proporciona una solución de 14,95 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 12,8 g del ácido 6-aminohexano en 75 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 1015 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se agregan 10,1 g de emulsionante FD®. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 47 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 350 nm. El valor pH es 6,0. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado de manera matemáticamente, es = 6,0 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 2

- 40 Se deshidratan 633 g de poliéster I y 96 de poliéster II durante 1 hora a 110°C y 15 mbar, entonces se añaden 3,4 g de trimetilolpropano y se enfrían agitando. A 60°C se añaden 56,7 g de Desmodur® H y a continuación 50,0 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90°C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,5 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1250 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50°C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 17,1 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 12,8 g de ácido 6-aminohexano en 75 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 1130 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se agregan 10,1 g de emulsionante FD®. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 44 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 226 nm. El valor pH es 5,9. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 6,2 mg KOH/g de sustancia (en relación con 100% del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 3

- 50 Se deshidratan 709 g de poliéster I durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar, entonces se añaden 3,1 g de

trimetilolpropano y se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 52,9 g de Desmodur® H y a continuación 46,6 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido en isocianato del 1,7 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1200 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 14,6 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 10,4 g de ácido 6-aminohexano en 70 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 975 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se agregan 9,5 g de emulsionante FD®. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 49 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 230 nm. El valor pH es 5,9. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 6,5 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 4

Se deshidratan 506 g de poliéster I y 162 de poliéster III durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar, entonces se añaden 4 g de trimetilolpropano y se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 68 g de Desmodur® H y a continuación 51,9 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,4 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1180 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. En la solución homogénea se proporciona una solución de 16,2 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 14,1 g de ácido 6-aminohexano en 90 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 1000 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se agregan 9,2 g de emulsionante FD®. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 47 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 244 nm. El valor pH es 5,9. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 7,3 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 5

Se deshidratan 810 g de poliéster I durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar, entonces se añaden 8,1 g de 1,4-butandiol y se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 64,3 g de Desmodur® H y a continuación 59,9 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C, hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,6 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1400 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 16,0 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 12,5 g de ácido 6-aminohexano en 90 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 900 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se agregan 12,2 g de emulsionante FD®. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 47 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 148 nm. El valor pH es 6,2. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 7,1 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 6

Se deshidratan 630 g de poliéster IV durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar, entonces se añaden 5,3 g de 1,6-hexandiol y se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 94,5 g de Desmodur H. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,5 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1080 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 22,1 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 14,4 g de ácido 6-aminohexano en 90 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 900 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 47 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 254 nm. El valor pH es 6,2. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 7,4 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 7

Se deshidratan 803 g de poliéster I durante 1 hora a 110°C y 15 mbar, a continuación se añaden 3 g de trimetilolpropano. A 60 °C se añaden 61,7 g de Desmodur® H y 56,6 g de Desmodur I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 2,1 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1400 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 22,6 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 19,2 g de ácido 6-aminohexano en 85 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 1000 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 52 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 550 nm. El valor pH es 5,9. La cantidad de los grupos carboxilo terminales

disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 8,4 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 8

Se deshidratan 765 g de poliéster I y 72 poliéster II durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar, entonces se añaden 3,5 g de 1,4-butandiol y se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 65,7 g de Desmodur® H y a continuación 45,3 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,3 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1420 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 16 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 10 g de ácido 6-aminohexano en 75 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 830 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 49 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 226 nm. El valor pH es 6,2. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 4,4 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % de contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo 9

Se deshidratan 840 g de poliéster I durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar y entonces se enfrían agitando. A 60 °C se añaden 56,2 g de Desmodur® H y a continuación 37,5 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,3 %. La mezcla de reacción se disuelve en 1390 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 14 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 7,9 g de ácido 6-aminohexano en 75 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 850 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 47 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 184 nm. El valor pH es 6,3. La cantidad de los grupos carboxilo terminales disponibles para una reticulación, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 3,5 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Establecimiento de las propiedades técnicas de aplicación:

Preparación de las dispersiones de adhesivos:

Se depositan 100 partes en peso de las dispersiones (ejemplos 1 a 9) y se mezclan agitando con 5 partes en peso o 10 partes en peso de carbodiimida A). Con fines comparativos se comprobaron algunas de las dispersiones también sin carbodiimida.

Determinación de las resistencias al desprendimiento (resistencias del combinado)

La determinación de las resistencias al desprendimiento se efectúa en las siguientes combinaciones de combinado:

Combinado A:	Sustrato 1: cuero	Sustrato 2: cuero
Combinado B:	Sustrato 1: lienzo	Sustrato 2: lienzo
Combinado C:	Sustrato 1: PVC (30 %*)	Sustrato 2: PVC (30 %*)
*: contenido de plastificantes 30 %		

Preparación de las muestras y ejecución del ensayo:

Las dispersiones de adhesivos se aplican en primer lugar por medio de una brocha de manera fina sobre tiras de sustrato de 3 cm de ancho y 25 cm de largo y se secan en la atmósfera normal (23 °C/50 % r.h.) durante 1 hora. Después del secado se activan por calor los recubrimientos adhesivos con el radiador IR de la empresa Funck (Schockaktiviergerät 2000), dependiendo la duración de la activación por calor del sustrato usado y ascendiendo para el combinado A a 7 segundos, para el combinado B a 3,5 segundos y para el combinado C a 10 segundos. En todos los casos, la temperatura superficial máxima de las capas adhesivas activadas por calor se sitúa a aproximadamente 90 °C.

Después de la activación por calor se superponen los lados de los sustratos recubiertos con adhesivo y se inyectan con una presión de 4 bar durante 1 minuto en una prensa hidráulica. Directamente después de abrir la prensa así como después de 3 días de almacenamiento en la atmósfera normal (23 °C/50 % r.h.) se establecen las resistencias al desprendimiento de los compuestos adhesivos con la máquina de ensayo universal de la empresa Franck en el experimento *T-Schälversuch* a una velocidad de extracción de von 100 mm/minutos.

Determinación de la resistencia al calor

Determinación de la resistencia al calor mediante el punto de ablandamiento (= carga de cizalla): preparación

de las probetas y el ensayo

La determinación de los valores del punto de ablandamiento se efectuó en las siguientes combinaciones de combinado:

Combinado D:	Sustrato 1: PVC (30 %*)	Sustrato 2: PVC (30 %*)
Combinado E:	Sustrato 1: lienzo	Sustrato 2: lienzo
*: contenido de plastificantes 30 %		

- 5 Las probetas (25 mm x 50 mm) se lavan inmediatamente antes de la aplicación adhesiva con acetato de etilo y se secan. Las dispersiones de adhesivos se aplican entonces con una brocha sobre superficies de adherencia de tamaño 20 mm x 10 mm. La capa de adhesivo se seca durante 60 minutos a 23 °C/50 % de humedad relativa.

- 10 Las probetas recubiertas con adhesivo se activan por calor durante 10 segundos con el radiador IR de la empresa Funck (Schockaktiviergerät 2000). La temperatura de la superficie de las probetas PVC aumenta, a este respecto, hasta aproximadamente 90 °C. La preparación del compuesto de adherencia se efectúa inmediatamente después de la activación por calor inyectándose las capas adhesivas activadas unas contra otras durante 1 minuto en una prensa a 4 bar. Las probetas preparadas así se almacenan durante 1 semana en la atmósfera normal (23 °C/50 % de humedad relativa).

- 15 Después del almacenamiento se cargan las probetas con 4 kg y se templan en una cámara calorífera durante 30 minutos hasta 40 °C. A continuación se calientan las probetas con una velocidad de calentamiento lineal de 0,5 K/minuto hasta 150 °C. Se registra la temperatura de reblandecimiento, es decir, la temperatura en °C a la que no se produce el compuesto de adherencia bajo la carga de 4 kg.

Determinación de la resistencia al desprendimiento de calor después de la adhesión en el procedimiento de prensado en caliente (= estabilidad térmica)

20 **Preparación de las probetas y el ensayo**

- 25 Las dispersiones de adhesivo se aplican en un lado sobre placas de madera de haya cepilladas (dimensión 50 mm x 140 mm x 4 mm) con una rasqueta ranurada (100 mm). La superficie de adherencia asciende a 50 mm x 110 mm. Después del tiempo de secado de 60 minutos a 23 °C/50 % de humedad relativa se coloca una lámina de mobiliario de PVC (fabricante la empresa Rhenolit) sobre la capa de adhesivo secada y se inyecta en una prensa de membrana calentada hasta 103 °C durante 10 segundos a 4 bar. En estas circunstancias, la temperatura máxima de junta de adherencia es de 90 °C (combinado F).

- 30 Las probetas se almacenan durante 3 días en la atmósfera normal (23 °C/50 % de humedad relativa). La estabilidad térmica se determina en un armario térmico universal con regulación de temperatura automática. Para ello se fijan los extremos no adheridos de las probetas de madera de haya con tornillos de ojeretas en un soporte. El extremo de la tira de PVC que sobresale se carga en el ángulo de 180 ° en perpendicular hacia abajo con un peso de 500 g. La temperatura inicial asciende a 50 °C. Respectivamente después de 1 hora se aumenta la temperatura automáticamente 10 °C hasta que se produce un desprendimiento por completo (o demolición) de la tira de PVC desde la probeta de madera de haya. La temperatura final del procedimiento es de 120 °C.

Se preparan las siguientes formulaciones de adhesivo:

N.º de formulación de adhesivo	100 partes en peso de PUD	Partes en peso de carbodiimida A)
1a	Ejemplo 1	5
1b	Ejemplo 1	10
2	Ejemplo 2	0
2a	Ejemplo 2	5
2b	Ejemplo 2	10
3a	Ejemplo 3	5
3b	Ejemplo 3	10
4	Ejemplo 4	0
4a	Ejemplo 4	5
4b	Ejemplo 4	10
5a	Ejemplo 5	5
5b	Ejemplo 5	10
6	Ejemplo 6	0
6a	Ejemplo 6	5
6b	Ejemplo 6	10
7	Ejemplo 7	0
7a	Ejemplo 7	5

(continuación)

N.º de formulación de adhesivo	100 partes en peso de PUD	Partes en peso de carbodiimida A)
7b	Ejemplo 7	10
8	Ejemplo 8	0
8a	Ejemplo 8	5
8b	Ejemplo 8	10
9	Ejemplo 9	0
9a	Ejemplo 9	5
9b	Ejemplo 9	10

Combinado A:	Sustrato 1: cuero	Sustrato 2: cuero
Combinado B:	Sustrato 1: lienzo	Sustrato 2: lienzo
Combinado C:	Sustrato 1: PVC (30 %*)	Sustrato 2: PVC (30 %*)
Combinado D:	Sustrato 1: PVC (30 %*)	Sustrato 2: PVC (30 %*)
Combinado E:	Sustrato 1: lienzo	Sustrato 2: lienzo
Combinado F:	Madera de haya/lámina dura PVC	

*: contenido de plastificantes 30 %

Se obtuvieron los siguientes valores experimentales:

	Resistencia al desprendimiento [N/mm]						Resistencia al calor [°C]		
	Inmediatamente			P			Punto de ablandamiento	Estabilidad térmica	
combinado	A	B	C	A	B	C	D	E	F
adhesivo									
1a	3,7	3,3	1,6	4,2	5,2	11,2	106	> 150	120
1b	4	1,7	1,2	5,9	3,4	7,7	88	> 150	> 120
2	3,4	3,8	1,4	5,5	4,6	4,2	53	64	90
2a	3,2	2,3	1,7	3,8	4,4	9,3	106	129	> 120
2b	3,1	1,1	1,5	3,8	3,3	8,4	106	> 150	> 120
3a	3,8	2	1,4	4,8	4,5	11,4	87	> 150	> 120
3b	3,3	3,1	1,1	3,5	4,4	6,6	96	> 150	> 120
4	1,8	2,9	1,8	1,3	5,9	6,5	49	56	110
4a	2,7	2,6	2	3,6	4,5	10,8	84	> 150	> 120
4b	2,5	1,3	1,6	3,8	3,4	8,9	103	> 150	> 120
5a	2,5	4,2	3,7	4,4	4,8	16,5	69	83	90
5b	3,7	4,2	3,5	6,2	5,3	14,5	106	145	100
6	1,8	4,7	1,2	1,7	1,5	2	20	20	50
6a	2,3	2,2	1,5	2,6	2,2	3,4	47	46	60
6b	2,6	2,2	2,1	2,8	3	5,2	65	80	80
7	1,8	4,7	1,2	1,4	4,6	2,4	54	59	70
7a	2,6	3,4	2,4	3,3	4,4	6,5	81	139	100
7b	2,6	3,2	2,9	3,4	3,1	12,6	112	122	120

(continuación)

	Resistencia al desprendimiento [N/mm]						Resistencia al calor [°C]		
	Inmediatamente			P			Punto de ablandamiento		Estabilidad térmica
8	2,1	2,1	2,0	2,4	4,4	4,1	55	59	70
8a	2,4	4,4	4,2	1,9	4,1	15,9	77	140	100
8b	2,1	4,1	4,5	2,1	4,1	16,2	107	142	120
9	2,3	3,6	2,1	2,1	2,9	6,7	57	62	80
9a	2,4	3,7	5,2	2,3	4,3	15,4	81	143	110
9b	3,2	4,1	4,1	3,8	3,5	16,1	107	141	> 120

Los valores muestran inequívocamente la muy buena reticulación de los polímeros de dispersión. Las cantidades agregadas del 5 o el 10 % de reticulantes de carbodiimida conducen en todos los casos a resistencias al desprendimiento y resistencias al calor claramente mejoradas de las adhesiones.

Los valores de adherencia se sitúan en conjunto en un nivel muy elevado. Los aglutinantes o combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención posibilitan la preparación de adhesiones de gran calidad.

Mediante la selección de una cantidad de reticulantes óptima pueden optimizarse las adhesiones dependiendo de la exigencia en relación con una resistencia al desprendimiento especialmente alta o también en relación con una estabilidad térmica especialmente alta.

Los valores de adherencia se sitúan al mismo nivel que en los valores de adherencia de un polímero de

Ejemplo comparativo 10

Se deshidratan 430 g de poliéster I durante 1 hora a 110 °C y 15 mbar. A 60 °C se añaden 30,7 g de Desmodur® H y 22,6 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,6 %. La mezcla de reacción se disuelve en 980 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 6,4 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 10,2 g de un producto de conversión en el sentido de una adición de Michael de 1 mol de isofocondiamina y 1,8 mol de ácido acrílico [MG 297 g/mol; diamino funcional; SZ =101 mg KOH/G de sustancia] en 46 g de agua y 46 g de acetona agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 560 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se agregan 5,1 g de emulsionante FD®. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 46 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 320 nm. El valor pH es 5,0. La cantidad de los grupos carboxilo **laterales** disponibles para una reticulación potencial, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 6,8 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Ejemplo comparativo 11

Se deshidratan 540 g de poliéster I y 51 g de poliéster II durante 1 hora a 110°C y 15 mbar y entonces se mezclan con 12 g de ácido dimetilolpropiónico. A 60 °C se añaden 54,8 g de Desmodur® H y 36,2 g de Desmodur® I. La mezcla se agita a de 80 a 90 °C hasta que se consigue un contenido de isocianato del 1,5 %. La mezcla de reacción se disuelve en 960 g de acetona y a este respecto se enfría hasta 50 °C. A la solución homogénea se proporciona una solución de 8,0 g de sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y 2,4 g de dietilamina de 195 g de agua agitando vigorosamente. Después de 30 minutos se dispersa mediante la adición de 500 g de agua. Después de la separación por destilación de la acetona se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea libre de disolventes con un contenido de sólidos del 50 % en peso y un tamaño medio de partículas de la fase dispersa, calculado mediante correlación láser, de 280 nm. El valor pH es 6,6. La cantidad de los grupos carboxilo laterales disponibles para una reticulación potencial, definida mediante el número de ácidos calculado matemáticamente, es = 7,1 mg KOH/g de sustancia (en relación con el 100 % del contenido de sólidos de la dispersión).

Como se describió anteriormente, la resistencia al calor se determina estableciendo el punto de ablandamiento. La preparación de las probetas y el ensayo se efectúa de acuerdo con el combinado D (PVC) descrito anteriormente. A este respecto se aplican de manera combinada las dispersiones comparativas 10) y 11) una vez sin reticulante y una vez con 5 partes de carbodiimida A). Este ensayo es una medida muy buena para la reacción de reticulación. Si no se efectúa ninguna reticulación, no se obtiene tampoco ningún aumento del punto de ablandamiento y, por tanto, en

conjunto propiedades adhesivas insuficientes.

Se obtendrá el siguiente resultado:

100 partes dispersión comparativa 10) sin reticulante: punto de ablandamiento = 50°C

100 partes dispersión comparativa 10) + 5 partes de carbodiimida A): punto de ablandamiento = 52°C

5 100 partes dispersión comparativa 11) sin reticulante: punto de ablandamiento = 52°C

100 partes dispersión comparativa 11) + 5 partes de carbodiimida A): punto de ablandamiento = 52°

10 El punto de ablandamiento de las dispersiones comparativas sin reticulante se sitúa en el mismo ejemplo que el punto de ablandamiento de las dispersiones de acuerdo con la invención sin reticulante. Al contrario que las dispersiones de acuerdo con la invención, la adición del reticulante a las dispersiones comparativas, no obstante, no produce prácticamente ningún aumento del punto de ablandamiento, no tiene lugar ninguna reticulación con los grupos carboxilo laterales de la dispersión comparativa. Por el contrario, las dispersiones de acuerdo con la invención 1) a 9) muestran un claro aumento del punto de ablandamiento después de la adición de un reticulante, la reacción de reticulación deseada tiene lugar.

15 **Ensayo de la vida útil/del tiempo de tratamiento de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención**

Formulaciones de adhesivo:

N.º	Combinación de aglutinantes
1b, mezcla reciente	100 partes dispersión Ej. 1 + 10 partes reticulante de carbodiimida A)
1b, mezcla de 1 mes	100 partes dispersión Ej. 1 + 10 partes reticulante de carbodiimida A)
1b, mezcla de 2 meses	100 partes dispersión Ej. 1 + 10 partes reticulante de carbodiimida A)

Combinado A:	Sustrato 1: cuero	Sustrato 2: cuero
Combinado B:	Sustrato 1: lienzo	Sustrato 2: lienzo
Combinado C:	Sustrato 1: PVC (30%*)	Sustrato 2: PVC (30%*)
Combinado D:	Sustrato 1: PVC (30%*)	Sustrato 2: PVC (30%*)
Combinado E:	Sustrato 1: lienzo	Sustrato 2: lienzo
Combinado F:	madera de haya/lámina dura PVC	

*: contenido de plastificantes 30%

	Resistencia al desprendimiento [N/mm]						Resistencia al calor [°C]		
	Inmediatamente			Después de 3 días			Punto de ablandamiento	Estabilidad térmica	
Combinado	A	B	C	A	B	C	D	E	F
Formulación de adhesivo									
1b, mezcla reciente	4	1,7	1,2	5,9	3,4	7,7	88	> 150	> 120
1b, mezcla de 1 mes	2,2	3,2	1,9	1,3	5,2	10,3	106	> 150	110
1b, mezcla de 2 meses	3	3,2	2,6	4,3	4,4	12,8	100	146	110

20 Tanto la formulación de adhesivo de 1 mes como la formulación de adhesivo de 2 meses muestran tras la aplicación aún propiedades adhesivas excelentes.

25 Para ello, las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención posibilitan la preparación de adhesivos, en particular de adhesivos termoactivables que alcanzan el nivel de propiedades de 2 componentes adhesivos que presentan habitualmente una vida útil de unas pocas horas, y a este respecto pueden compararse al mismo tiempo por su vida útil muy larga en su manejo con 1 componente adhesivo. Para ello se ha alcanzado un nivel de propiedades excelente que no se conocía hasta la fecha.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea que comprenden poliuretanos o poliuretano-poliureas dispersados en las mismas con grupos carboxilo terminales y adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato laterales.
- 5 2. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los poliuretanos o los poliuretano-poliureas dispersados en las mismas comprenden, además de los grupos carboxilo terminales, adicionalmente grupos sulfonato que son laterales en al menos el 70 % en moles.
- 10 3. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los poliuretanos o los poliuretano-poliureas dispersados en las mismas comprenden, además de los grupos carboxilo terminales, adicionalmente grupos carboxilato que son laterales en al menos el 50 %.
4. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los poliuretanos o los poliuretano-poliureas dispersados en las mismas, además de los grupos carboxilo terminales, comprenden adicionalmente grupos carboxilato y sulfonato que son laterales en al menos el 50 %.
- 15 5. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** los poliuretanos o los poliuretano-poliureas contenidos en las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea son productos de conversión de
 - a) al menos un componente que presenta grupos sulfonato y/o carboxilato que presenta además dos o tres grupos hidroxilo y/o amino reactivos con isocianato y que, por tanto, conducen a unidades estructurales de sulfonato o de carboxilato laterales,
 - 20 b) al menos un componente diol y/o poliol,
 - c) al menos un componente diisocianato y/o poliisocianato,
 - d) al menos un ácido aminocarboxílico y/o ácido hidroxicarboxílico, presentando los componentes d) respectivamente solo un grupo hidroxilo o un grupo amino, y obteniéndose así grupos carboxilo terminales,
 - 25 e) dado el caso compuestos mono-, di-, y/o triamino y/o hidroxilo funcionales y
 - f) dado el caso otros compuestos reactivos con isocianato.
- 30 6. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** en ellas se usan el componente a) en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, el componente b) en cantidades del 20 al 94 % en peso, el componente c) en cantidades del 5 al 60 % en peso, el componente d) en cantidades del 0,25 al 10 % en peso, el componente e) en cantidades del 0 al 10 y el componente f) en cantidades del 0 al 20 % en peso en relación con los poliuretanos o los poliuretano-poliureas.
7. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizadas porque** en el componente a) se usa sulfonato de N-(2-aminoetil)-2-aminoetano o propionato de dimetilol.
- 35 8. Dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizadas porque** en el componente d) se usan exclusivamente ácidos aminocarboxílicos.
9. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado porque** los componentes a), b), c) y dado el caso f) se convierten en una reacción de uno o varios pasos en un prepolímero con funcionalidad isocianato, que se transforma a continuación con los componentes d) y dado el caso e) en una reacción de uno o dos pasos y se dispersa entonces
- 40 en o con agua, pudiendo eliminarse dado el caso con el disolvente usado durante o después de la dispersión por destilación de manera proporcional o por completo.
- 10. Combinaciones de aglutinantes para aplicaciones de agentes de recubrimiento, adhesivos y/o sellantes, que contienen i) dispersiones de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 11. Combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizadas porque** comprenden, además del componente i), como componente ii) también grupos reactivos con carboxilo que contienen al menos reticulantes difuncionales del grupo de carbodiimidas, aziridinas y epóxidos.
- 12. Combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizadas porque** contienen, además del 75 al 99 % en peso del componente i), del 1 al 25 % en peso al menos de un componente reticulante ii) que presenta grupos carbodiimida.
- 50 13. Combinaciones de aglutinante de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizadas porque** en el componente ii) están contenidas carbodiimidas cicloalifáticas hidrofílicas no ionizadas y acuosas con un peso equivalente de carbodiimidas de aproximadamente 385.
- 14. Uso de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 para la adhesión y/o el recubrimiento y/o el barnizado de cualquier sustrato.

15. Sustratos recubiertos o adheridos con el uso de combinaciones de aglutinantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13.