

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 365**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66	(2006.01)	C09J 175/06	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)		
C08G 63/181	(2006.01)		
C08G 64/02	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/40	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/44	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2013 PCT/EP2013/072168**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14067833**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2013 E 13783033 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2914642**

54 Título: **Uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de cuerpos moldeados**

30 Prioridad:

02.11.2012 US 201261721518 P
02.11.2012 EP 12191045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MEYER, AXEL;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ y
HARTZ, OLIVER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 622 365 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 cuerpos moldeados

La invención se refiere el uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de cuerpos moldeados, en las que el poliuretano está constituido de polioles amorfos de poliéster así como de polioles de policarbonato.
5 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados laminados así como los cuerpos moldeados fabricados según el procedimiento.

El recubrimiento de partes moldeadas mediante adhesión o bien laminación con láminas es usado tanto en la fabricación de muebles como también en el campo del interior de automóviles. Para ello se trabaja frecuentemente según el denominado procedimiento de activación térmica. Los sistemas adhesivos usados tienen que poseer una
10 buena capacidad para activarse térmicamente, es decir que se forma una suficiente adherencia por calentamiento de sistemas no adherentes o sólo poco adherentes a temperatura ambiente. Para tales sistemas es deseable por un lado una baja temperatura de activación, que no está muy por encima de temperatura ambiente. Por otro lado es necesaria una estabilidad al calor tan alta como sea posible de la parte moldeada laminada, es decir que posteriormente la lámina laminada no se desprege ya de la parte moldeada, tanto como sea posible, a elevadas
15 temperaturas.

Como sistemas adhesivos pueden usarse entre otros, dispersiones acuosas de poliuretano, en tanto satisfagan los requerimientos planteados. Por ejemplo en los documentos WO 09/55696, WO 09/55697 y EP 2090603 se describen dispersiones acuosas de poliuretano perteneciente al estado de la técnica. Por regla general, los poliuretanos están construidos de dioles de poliéster, poliisocianatos y agentes de amina de alargamiento de
20 cadena.

Otra tecnología de aplicación de dispersiones acuosas de poliuretano es la adhesión por contacto. Mientras en la laminación técnica según el procedimiento de activación térmica, se recubre con adhesivo sólo un lado de los dos sustratos que se van a adherir mutuamente y la adherencia ocurre por aplicación simultánea de temperatura y presión elevadas, en la adhesión por contacto ambos lados de los sustratos que van a adherirse, están recubiertos
25 con un pegamento autoadhesivo y la adherencia ocurre sin aumento de temperatura, a temperatura ambiente bajo aplicación de presión. En la laminación técnica según el procedimiento de activación térmica se logra por regla general una mayor estabilidad de adhesión, comparada con la adhesión por contacto. Sin embargo, cuando uno de los dos sustratos es sensible a la temperatura (por ejemplo laminación de cuero) tiene que referirse al procedimiento de adhesión por contacto, a pesar de la menor estabilidad de la adherencia asociada con él. Por ello son deseables sistemas que exhiban la elevada estabilidad de adherencia de adhesivos que pueden activarse
30 térmicamente, en los que sin embargo la temperatura de activación es tan baja como sea posible (por ejemplo inferior a 60 °C), para poder adherir también sustratos térmicamente sensibles. A pesar de la baja temperatura de activación, los adhesivos deberían sin embargo exhibir después de la adhesión una estabilidad al calor tan alta como fuera posible, es decir que la adhesión no se desprege nuevamente a elevadas temperaturas.

Además, por regla general los poliuretanos que pueden activarse térmicamente usados hasta hoy en la laminación de cuerpos moldeados según el procedimiento de activación térmica, tienen a temperatura ambiente una adherencia insuficiente, para poder ser usados también en el procedimiento de adhesión por contacto. Aparte de los parámetros importantes para la laminación, la temperatura de activación y la estabilidad al calor, son para ello también necesarios una buena adherencia por contacto o bien elevado valor de corte después de la adhesión por
35 contacto.

Existía el objetivo de desarrollar adhesivos acuosos, tan libres de solventes orgánicos como fuera posible, que puedan usarse en el procedimiento de activación térmica, como adhesivos de laminación para la fabricación de cuerpos moldeados laminados, que tuvieran temperaturas de activación tan bajas como fuera posible, causaran una estabilidad al calor de las partes moldeadas laminadas tan buena como fuera posible y adicionalmente
45 exhibieran aún una adherencia mejorada por contacto, de modo que los adhesivos pudieran ser usados en el procedimiento de adhesión por contacto, sin que se perjudicaran de manera inapropiada las propiedades necesarias para el uso en el procedimiento de activación térmica.

Se encontró que el objetivo puede ser logrado mediante el uso de las dispersiones de poliuretano descritas a continuación (en lo sucesivo denominadas también brevemente adhesivos). Es objetivo de la invención el uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de cuerpos moldeados, en las que el poliuretano exhibe
50 unidades derivadas de por lo menos un polirol amorfo de poliéster y unidades derivadas de por lo menos un policarbonato.

También es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados laminados, en el que

a) se pone a disposición un cuerpo moldeado,

b) se pone a disposición una lámina,

c) se pone a disposición una dispersión acuosa de poliuretano descrita en detalle a continuación y

5 d) se aplica la dispersión acuosa de poliuretano sobre la lámina y/o el cuerpo moldeado y se lamina la lámina sobre el cuerpo moldeado, en el que la laminación ocurre preferiblemente por activación térmica.

Son objetivo de la invención también cuerpos moldeados laminados con lámina, fabricados según el procedimiento de acuerdo con la invención, en los que el material de la lámina es elegido preferiblemente del grupo consistente en cloruro de polivinilo, que puede contener también plastificante, y poliolefina termoplástica (TPO) y combinaciones de ellos.

10 El adhesivo que va a ser usado de acuerdo con la invención consiste esencialmente en por lo menos un poliuretano disperso en agua como aglutinante polimérico y opcionalmente aditivos como agentes de relleno, espesantes, antiespumante, etc. El aglutinante polimérico está presente preferiblemente como dispersión en agua o también en una mezcla de agua y solventes orgánicos solubles en agua, con puntos de ebullición preferiblemente inferiores a 150 °C (1 bar). Como único solvente se prefiere particularmente agua. Para datos de peso para la
15 composición del adhesivo, no se tienen en cuenta el agua u otros solventes.

Amorfos son sólidos, cuyos elementos de construcción no están dispuestos en red cristalina, es decir no son cristalinos. Los polioles amorfos de poliéster son de acuerdo con la invención en particular aquellos polioles de poliéster, que en el intervalo de temperatura de -30 °C a +60 °C no son cristalinos, es decir no exhibe punto de fusión.

20 Preferiblemente, el poliuretano contiene unidades derivadas de uno o varios dioles amorfos de poliéster, en una cantidad mayor a 10 % en peso o mayor a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso, referida al poliuretano.

Preferiblemente el poliuretano contiene unidades derivadas de uno o varios policarbonatos, en una cantidad mayor a 10 % en peso o mayor a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso, referida
25 al poliuretano.

La relación molar de poliol amorfo de poliéster (a) a policarbonato (b) esta preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10:1 o de 1:5 a 5:1, en particular de 1:2 a 2:1.

En total, el poliuretano está constituido preferiblemente esencialmente de:

a) por lo menos un diol amorfo de poliéster con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,

30 b) por lo menos un policarbonato con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,

c) por lo menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos orgánicos de isocianato, preferiblemente isoforondiisocianato o hexametilendiisocianato o su mezcla, que exhiben un promedio aritmético de funcionalidad NCO de 1,9 a 2,3

d) opcionalmente por lo menos un alcohol trivalente con un peso molecular promedio de 62 a 500 g/mol y

35 e) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en alcoholes mono a trivalentes, que contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, y compuestos diamino, que contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, elegido preferiblemente de entre ácidos diaminocarboxílicos, ácidos diaminosulfónicos y las respectivas sales de ácidos carboxílicos y sulfónicos,

40 f) opcionalmente otros compuestos polivalentes diferentes de los monómeros (a) a (e), con grupos reactivos en los cuales se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y

g) opcionalmente compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (f) con un grupo reactivo, que es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

Un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico es por ejemplo un grupo ácido, en particular un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico.

En total, el poliuretano está constituido preferiblemente de:

- a) 10 a 80 % en peso de por lo menos un diol amorfo de poliéster con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,
- b) 10 a 80 % en peso de por lo menos un policarbonato con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,
- 5 c) 5 a 30 % en peso de por lo menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos orgánicos de isocianato que exhibe un promedio aritmético de funcionalidad NCO de 1,9 a 2,3,
- d) 2 a 10 % en peso de por lo menos un alcohol trivalente con un promedio de peso molecular de 62 a 500 g/mol y
- e) 0 a 10, por ejemplo 2 a 10 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en alcoholes mono a trivalentes, los cuales contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, y compuestos diamino, que contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico,
- 10 f) 0 a 5 % en peso de otros compuestos polivalentes diferentes de los monómeros (a) a (e), con grupos reactivos, que son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
- g) 0 a 5 % en peso de compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (f) con un grupo reactivo, que es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.
- 15

Los policarbonatos (b) son compuestos con grupos hidroxilo libres, es decir son polioles, en particular dioles. Desde el punto de vista de buena formación de película y elasticidad, entran en consideración como dioles (a) y (b) especialmente dioles de alto peso molecular, que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000, preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 3.000 g/mol. Aquí, se trata de promedio aritmético de peso molar Mn. Mn surge por determinación del número de grupos terminales (número OH).

20

Como componente (a) se usan preferiblemente dioles amorfos de poliéster, que son obtenidos por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. Para la preparación de polioles de poliéster, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes pequeños o sus mezclas.

25 Para la preparación del diol amorfo de poliéster a) se usa una mezcla de ácidos carboxílicos consistente en por lo menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C y por lo menos un ácido dicarboxílico aromático. La relación molar de mezcla es de 0,5:1 a 2:1. Una mezcla preferida de ácidos dicarboxílicos es ácido adípico/ácido isoftálico, en la relación de 0,5:1 a 2:1.

30 Para la preparación de los dioles de poliéster a) y b) entran en consideración como alcoholes polivalentes por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de ello etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglicol. Para la preparación de dioles amorfos de poliéster a) se usa preferiblemente por lo menos un alcanodiol con 2 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C.

35

Se prefiere el diol amorfo de poliéster, preparado a partir de una mezcla de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C y por lo menos un ácido dicarboxílico aromático en la relación de preferiblemente 0,5:1 a 2:1 y por lo menos un alcanodiol con 2 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C. De modo particular se prefiere el diol amorfo de poliéster, preparado a partir de una mezcla de ácidos dicarboxílicos de ácido adípico/ácido isoftálico, en particular en la relación (molar) de 0,5:1 a 2:1 así como 1,6-hexanodiol. Un producto comercial adecuado es por ejemplo Lupraphen® VP9206.

40

45 Los policarbonatos (b) son preferiblemente macrodioles, en particular dioles de policarbonato, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes para los polioles de poliéster. Son adecuados por ejemplo policarbonatos de alcanodiol con preferiblemente 2 a 10, en particular 4 a 8 átomos de C en la cadena de alcano, por ejemplo etilenglicol, propano-1,2- diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de ello

50

etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglícol. Para la preparación de los policarbonatos (b) se usa preferiblemente por lo menos un alcanodiol con 2 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C y el policarbonato es preferiblemente un policarbonato terminado en hidroxilo.

- 5 Pueden usarse también como componentes f) opcionales adicionalmente dioles de poliéster a base de lactona, en los que se trata de homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente de productos de adición de lactonas, que exhiben grupos hidroxilo terminales, sobre moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH₂)_z-COOH, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno
10 puede estar sustituido también por un radical alquilo C₁ a C₄. Son ejemplos epsilon-caprolactona, β-propiolactona, gama-butirolactona y/o metil-epsilon-caprolactona así como sus mezclas. Son compuestos iniciadores adecuados por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular, mencionados previamente como componentes constituyentes para los polioles de poliéster. Se prefieren particularmente los correspondientes polimerizados de la epsilon-caprolactona. También pueden usarse como iniciadores para la preparación de polimerizados de lactona,
15 dioles de poliéster o dioles de poliéter de bajo peso molecular. En lugar de los polimerizados de lactonas, pueden usarse también los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Como componentes f) adicionales opcionales pueden usarse también dioles de poliéter. Los dioles de poliéter son obtenibles en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno,
20 tetrahidrofurano, óxido de estireno o epíclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF₃ o mediante adición de estos compuestos dado el caso en mezcla o sucesivamente, sobre componentes iniciadores con átomos reactivos de hidrógeno, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Son por ejemplo dioles de poliéter óxido de polipropileno, politetrahidrofurano con un promedio aritmético de peso molecular de 240 a 5.000, y sobre todo 500
25 a 4.500 g/mol. Un diol de poliéter preferido de modo particular como componente constituyente para los poliuretanos, es politetrahidrofurano.

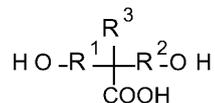
Como componentes f) opcionales adicionales pueden usarse también polihidroxioléfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,-ω-dihidroxipolibutadieno, α,-ω -dihidroxipolimetacriléster o α,-ω -dihidroxipoliacriléster. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

- 30 Como diisocianatos orgánicos c) entran en consideración tanto diisocianatos alifáticos como también aromáticos. Son de mencionar en particular diisocianatos de la fórmula general X(NCO)₂, en la que X representa un radical hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-
35 diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) como el isómero trans/trans, el isómero cis/cis y el isómero cis/trans así como mezclas consistentes en estos compuestos. Tales diisocianatos son obtenibles en el comercio. Como mezclas de estos isocianatos son de particular importancia las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de 80 % molar de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % molar de 2,6-
40 diisocianatotolueno. Además, son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametilendiisocianato o IPDI, en los que la relación molar de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a aromáticos es 4 : 1 a 1 : 4. Para la construcción de los poliuretanos pueden usarse como compuestos, aparte de los mencionados anteriormente, también isocianatos que aparte de los grupos isocianato libres, portan otros grupos isocianato enmascarados, por ejemplo grupos uretdiona. De modo particular se prefiere el poliuretano amorfo constituido de diisocianatos orgánicos, que son elegidos de entre isoforondiisocianato, hexametilendiisocianato y una mezcla de isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato.
45

Los compuestos del componente e) contienen en particular grupos aniónicos como los grupos sulfonato, grupos carboxilato o los grupos fosfato. El concepto de grupos iónicos debería comprender aquellos grupos que pueden ser transformados en grupos iónicos. De modo correspondiente se entienden como grupos iónicos también los grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfórico que mediante neutralización pueden ser transformados
55 en grupos iónicos. Como compuestos e) se prefieren los ácidos dihidroxicarboxílicos, diaminocarboxílicos y diaminosulfónicos y sus respectivas sales de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos.

Comúnmente entran en consideración ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos

o aromáticos, que portan por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico. Se prefieren los ácidos dihidroxicarboxílicos, en particular ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de C, como se describen también en el documento US-A 3,412,054. En particular son compuestos de la fórmula general



5 en la cual R¹ y R² representan una (unidad) alcanodiolo C₁ a C₄ y R³ representa una (unidad) alquilo C₁ a C₄ y sobre todo preferiblemente ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Aparte de los ácidos carboxílicos bifuncionales, pueden usarse otros monómeros con grupos hidrofílicos, por ejemplo los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y dihidroxifosfónicos como ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico o ácidos diaminosulfónicos. De modo particular se prefieren ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetilsulfónico y las correspondientes sales de sulfonato.

En tanto se usen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su transformación en la forma iónica puede ocurrir antes, durante, sin embargo preferiblemente después de la poliadición de isocianato, puesto que frecuentemente los monómeros iónicos sólo se disuelven difícilmente en la mezcla de reacción. De modo particular preferiblemente los grupos carboxilato o bien sulfonato están presentes en forma de su sal, con un ion alcalino o un ion amonio como ion contrario. Para la transformación de grupos potencialmente aniónicos, por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos ácido sulfónico en grupos iónicos, pueden usarse comúnmente bases orgánicas o inorgánicas como KOH, NaOH, amoníaco o alquilaminas por ejemplo trialquilaminas.

Se aumentan la dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos, cuando como dioles se usan adicionalmente alcoholes d) divalentes con un peso molecular de aproximadamente 62 a 500, preferiblemente de 62 a 400 o 62 a 200 g/mol, preferiblemente en una cantidad de 2 a 10 % en peso, referida al poliuretano. Como monómeros d) se usan sobre todos los componentes constituyentes de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la preparación de polioles de poliéster, en la que se prefieren 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 d) entran en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanodiolos, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de ello etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. De modo particular se prefieren butano-1,4-diol y neopentilglicol.

Preferiblemente en los poliuretanos la fracción de los dioles a) y b), referida a la cantidad total de todos los dioles, es de 10 a 100 % molar o 60 a 100 % molar y la fracción de los dioles d), referida a la cantidad total de los dioles es de 0 a 90 % molar, o 0 a 40 % molar.

Los monómeros (f), que son diferentes de los monómeros (a) a (e) y que opcionalmente son también componentes del poliuretano, sirven en general para el entrecruzamiento o el alargamiento de cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más que divalentes, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos, que aparte de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios. Son alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o entrecruzamiento, por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar. Además, entran en consideración monoalcoholes que aparte de los grupos hidroxilo, portan otro grupo reactivo frente a isocianatos, con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

Se usan entonces sobre todo poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, cuando debiera tener lugar el alargamiento de cadena o bien entrecruzamiento en presencia de agua, puesto que por regla general las aminas reaccionan con isocianatos más rápidamente que los alcoholes o agua. Esto es frecuentemente necesario entonces cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos entrecruzados o poliuretanos con elevado peso molar. En tales casos se procede de modo que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan estos rápidamente en agua y a continuación mediante adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a isocianatos, se realiza el alargamiento de cadena o entrecruzamiento. para ello son aminas adecuadas en general aminas polifuncionales del intervalo de peso molar de 32 a 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 300 g/mol, que contienen por lo menos dos grupos amino, elegidos de entre el grupo de los grupos amino primarios y secundarios. son ejemplos de ellos diaminas como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina,

hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

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

10 Preferiblemente se usan mezclas de di- y triaminas, de modo particular preferiblemente mezclas de isoformidiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

15 Los poliuretanos contienen como componente (f) preferiblemente 1 a 30, de modo particular preferiblemente 4 a 25 % molar, referido a la cantidad total de todos los compuestos polivalentes reactivos con isocianato, de por lo menos una poliamina con por lo menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos. Para el mismo propósito pueden usarse como monómeros (f) también isocianatos más que divalentes. Son por ejemplo compuestos comunes en el mercado el isocianurato o el biuret de hexametilendiisocianato.

20 Son monómeros (g), que se usan opcionalmente, los monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimeras y secundarias. En general su fracción máxima es 10 % molar, referida a la cantidad molar total de monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan comúnmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, que hacen posible la dispersión o bien el entrecruzamiento u otra reacción análoga de polímeros del poliuretano. Aquí entran en consideración monómeros como isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico como hidroxietilacrilato o hidroxietilmetacrilato.

25 Se obtienen adhesivos con un perfil particularmente bueno de propiedades sobre todo entonces cuando como diisocianatos (c) se usan esencialmente diisocianatos sólo alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos. De manera notable se completa esta combinación de monómeros como componente (e), mediante sales alcalinas de ácido diaminomonosulfónico; en las que es mejor adecuada la sal de Na.

30 En el ámbito de la química de los poliuretanos se conoce en general, cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante elección de la cantidad de monómeros mutuamente reactivos, así como del promedio aritmético del número de grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, se eligen los componentes (a) a (g) así como sus respectivas cantidades molares, de modo que el cociente de la suma de todos los grupos NCO y la suma de todos los grupos OH reactivos frente a NCO, es decir la relación A : B con

A la cantidad molar de grupos isocianato y

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

es 0,5 : 1 a 2 : 1, preferiblemente 0,7:1 a 1,5:1 o 0,8 : 1 a 1,3:1 de modo particular preferiblemente 0,9 : 1 a 1,2 : 1. de modo muy particular preferiblemente la relación A : B está tan cerca como sea posible de 1 : 1.

40 Los monómeros (a) a (g) usados portan en promedio comúnmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particular preferiblemente 2,0 grupos isocianato o bien grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

45 La poliadición de los componentes constituyentes para la preparación del poliuretano ocurre preferiblemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferiblemente hasta 150 °C bajo presión normal o bajo presión autógena. La preparación de poliuretanos o bien de dispersiones acuosas de poliuretano es conocida por los expertos. Los poliuretanos están presentes preferiblemente como dispersión acuosa y son usados de esta forma. El valor de pH de la dispersión de polímero es ajustado preferiblemente a pH mayor a 5, en particular a un valor de pH entre 5,5 y 8,5.

50 El adhesivo que va a ser usado de acuerdo con la invención contiene grupos ácidos u otros grupos reactivos, que mutuamente o con agentes externos de entrecruzamiento pueden alcanzar una reacción de entrecruzamiento. Estos grupos reactivos están presentes preferiblemente en una cantidad de 0,0001 a 0,5 mol, de modo particular preferiblemente de 0,0005 a 0,5 mol/100 g de adhesivo. Mediante reacciones de saponificación se forman también grupos carboxilo, de modo que puede ocurrir también un entrecruzamiento, sin un contenido inicial de grupos carboxilo en el poliuretano.

En una forma de realización de la invención, el adhesivo de dispersión de poliuretano contiene por lo menos un agente externo de entrecruzamiento. Son agentes de entrecruzamiento adecuados por ejemplo poliisocianatos con por lo menos dos grupos isocianato, por ejemplo isocianuratos formados de diisocianatos, compuestos con por lo menos un grupo carbodiimida, isocianatos bloqueados por vía química, isocianatos enmascarados, uretdionas enmascaradas, biurettes o alofanatos. Son adecuados también aziridinas, oxazolininas y epóxidos. De modo particular se prefieren poliisocianatos alifáticos, en particular poliisocianatos que pueden formar emulsión en agua, por ejemplo Basonat® LR9056. El agente externo de entrecruzamiento es usado preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso, referida al contenido de sólidos de la dispersión. Un agente externo de entrecruzamiento es un compuesto que antes de la reacción de entrecruzamiento no está unido al poliuretano sino que está disuelto o disperso en la dispersión de poliuretano. Entran en consideración también agentes de entrecruzamiento, que están unidos al poliuretano (agentes internos de entrecruzamiento). En una forma de realización se usa la dispersión del poliuretano como composición de adhesivo de dos componentes, junto con por lo menos un compuesto de poliisocianato.

Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención son usadas de acuerdo con la invención en preparaciones acuosas de adhesivo, para la fabricación de cuerpos moldeados laminados, es decir para la fabricación de cuerpos compuestos mediante la adhesión permanente de láminas de superficie grande, flexibles sobre cuerpos moldeados sólidos (moldeados en tres dimensiones, con forma estable, no flexibles) como sustrato. Las láminas flexibles son elegidas en particular de entre láminas de polímero y láminas metálicas. Ellas se adhieren a cuerpos moldeados sólidos, por ejemplo partes moldeadas de metal, metal lacado, madera, materiales de madera, materiales en fibra o plástico. Las partes moldeadas pueden ser muebles o partes de muebles, es decir componentes de muebles o partes interiores de automóviles.

La presente invención se refiere con ello también a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados laminados con lámina, en el cual se pone a disposición una dispersión acuosa de poliuretano descrita anteriormente. Para ello las dispersiones acuosas de polímero pueden usarse como preparaciones acuosas de adhesivo, como tales o después de producción con sustancias auxiliares comunes. Son por ejemplo sustancias auxiliares comunes los agentes humectantes, espesantes, coloides protectores, estabilizantes protectores contra la luz, biocidas, antiespumantes, etc. Las preparaciones de adhesivo de acuerdo con la invención no requieren la adición de resinas plastificantes (promotores de adhesividad) u otros plastificantes. Para el propósito de acuerdo con la invención, las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención pueden mezclarse también con otros tipos de dispersión de polímero, en particular con dispersiones de poliacrilato, polivinilacetato y polietilenvinilacetato. Entre estas dispersiones de mezcla se prefieren las dispersiones de polietilenvinilacetato. Las relaciones típicas de cantidad en peso de dispersión de poliuretano : dispersión de mezcla están en el intervalo 3:1 a 1:2 (referidas en cada caso al contenido de sólidos).

En una forma de realización, se aplica la dispersión de polímero de acuerdo con la invención, como agente de un componente, es decir sin agentes de entrecruzamiento adicionales, en particular sin agente de entrecruzamiento de isocianato. Sin embargo, la dispersión de polímero de acuerdo con la invención puede usarse también como adhesivo de dos componentes, al cual se añade un componente de entrecruzamiento, como por ejemplo un isocianato que puede formar emulsión en agua. Por lo menos uno de los sustratos puede ser metalizado o impreso sobre el lado recubierto con el adhesivo.

También es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados laminados, caracterizado porque

- a) se suministra un cuerpo moldeado,
- b) se suministra una lámina,
- c) se suministra una dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones anteriores y
- d) se aplica la dispersión acuosa de poliuretano sobre la lámina y/o el cuerpo moldeado y se lamina la lámina sobre el cuerpo moldeado.

La laminación ocurre preferiblemente bajo presión y/o aumento de la temperatura, en particular mediante activación térmica.

En una forma de realización los cuerpos moldeados laminados son muebles recubiertos con láminas. Los muebles recubiertos con láminas fabricados de acuerdo con la invención son cuerpos compuestos. Los cuerpos compuestos pueden exhibir entre la lámina y capa de adhesivo y/o entre el sustrato y capa de adhesivo, adicionalmente capas base, para el mejoramiento de la adhesión. Las láminas y sustratos que van a ser adheridos pueden ser tratados previamente con agentes promotores de adherencia. Debido a las ya buenas propiedades de adherencia de los adhesivos de acuerdo con la invención, no es incondicionalmente necesaria la aplicación de

capas base.

Es objetivo de la invención también un procedimiento para la fabricación de partes moldeadas laminadas con láminas para la construcción de automóviles, en el que

- 5 a) se preparan una composición de adhesivo descrita anteriormente de acuerdo con la invención, una lámina de polímero y una parte moldeada prevista por ejemplo para ser incorporada en un automóvil,
- b) se aplica la composición de adhesivo sobre la lámina de polímero y/o sobre la parte moldeada y
- c) a continuación se adhiere la lámina de polímero a la parte moldeada, bajo presión y/o aumento de temperatura.

10 Las partes moldeadas pueden ser partes moldeadas que están construidas de fibras naturales o sintéticas o virutas, que están unidas mediante un aglutinante a una parte moldeada; en particular son adecuadas también partes moldeadas de plástico, por ejemplo ABS. Las partes moldeadas pueden tener cualquier forma.

15 Son láminas particularmente preferidas las láminas de polímero. Se entienden como láminas de polímero en particular plásticos superficiales flexibles con un espesor de 0,05 milímetros a 5 milímetros, preferiblemente de 0,25 a 1 mm, que se dejan enrollar. Con ello, aparte de "láminas" en estricto sentido de espesores inferiores a 1 mm, se entienden también láminas de sellado, como se usan normalmente para sellar túneles, techos o piscinas con un espesor normalmente de 1 a 3 mm, incluso en casos especiales con un espesor máximo de 5 mm. Tales láminas plásticas son fabricadas comúnmente mediante frotamiento, vertido, extrusión o de modo particular preferiblemente mediante calandrado y son obtenibles comercialmente de manera típica en rollos o son fabricadas en el sitio. Pueden estar construidas en una capa o varias capas. El plástico de las láminas de polímero es preferiblemente un plástico termoplástico, por ejemplo poliéster, como polietilentereftalato (PET), poliolefinas termoplásticas (TPO) como polietileno, polipropileno orientado (OPP), polipropileno no elongado (CPP), cloruro de polivinilo, en particular PVC suave, poliacetato, copolímero de etileno/vinilacetato (EVA), ASA (copolímero de acrilonitrilo/ estireno/éster de ácido acrílico), PUR (poliuretano), PA (poliamida), poli(met)acrilatos, policarbonatos, o sus aleaciones plásticas, celofán, láminas de polímero o láminas de metal, por ejemplo de aluminio, recubiertas (evaporadas) con metal (de manera abreviada: láminas metalizadas), por ejemplo aluminio. Las láminas mencionadas pueden ser impresas por ejemplo también con tintas. De modo particular se prefieren PVC duro y polietilentereftalato (PET) termoplástico.

20 Las partes de muebles pueden ser también partes moldeadas, que están construidas de fibras o virutas sintéticas o naturales, que están unidas mediante un aglutinante para dar una parte moldeada. Las partes moldeadas pueden tener cualquier forma. De modo particular se prefieren placas de MDF (placas de fibra de madera de intensidad media).

El recubrimiento de láminas y sustratos con el adhesivo puede ocurrir según procedimientos comunes de aplicación, por ejemplo mediante un procedimiento de aplicación por frotamiento, atomización, aplicación con rasqueta, estampado, aplicación con rodillos o vertido. Se prefiere una aplicación por atomización.

25 La cantidad de adhesivo aplicada es preferiblemente de 0,5 a 100 g/m², de modo particular preferiblemente 2 a 80 g/m², de modo muy particular preferiblemente 10 a 70 g/m², referida al adhesivo. Preferiblemente se recubre por un lado sólo la lámina o sólo el sustrato. Sin embargo, entra en consideración también un recubrimiento de las dos unidades que van a ser adheridas, es decir la lámina y el sustrato. Después del recubrimiento ocurre comúnmente un secado, preferiblemente a temperatura ambiente o temperaturas de hasta 80 °C, para eliminar el agua u otro solvente.

30 La lámina recubierta o el sustrato recubierto con la composición de adhesivo, pueden ser almacenados antes de la adhesión. Por ejemplo, las láminas flexibles pueden ser enrolladas en rollos. Para la adhesión, se juntan las partes que van a ser adheridas. El adhesivo es activado por vía térmica. La temperatura en la capa de adhesivo es preferiblemente de por lo menos 30 °C o por lo menos 40 °C, por ejemplo de 30 a 200 °C, o de 40 a 180 °C. Una ventaja particular de la invención radica en una buena capacidad del adhesivo para activarse, también a temperaturas por debajo del intervalo de temperatura de 60-70 °C usado con los adhesivos corrientes, por ejemplo a temperaturas por debajo de 60 °C, por ejemplo máximo 58 °C, máximo 55 °C o máximo 50 °C.

35 La adhesión ocurre preferiblemente bajo presión. Para ello pueden comprimirse por ejemplo las partes que van a ser adheridas, con una presión de por lo menos 0,005 o por lo menos 0,01 o por lo menos 0,08 N/mm², por ejemplo 0,005 a 5 N/mm² o 0,01 a 0,8 N/mm². La presión de contacto puede ser generada por ejemplo mediante la colocación de un vacío entre la lámina y el sustrato y/o mediante presión de aire.

40 Los cuerpos compuestos obtenidos se distinguen por elevada estabilidad mecánica también a altas temperaturas (estabilidad al calor) o bajo condiciones de clima fuertemente variables (estabilidad al clima).

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene particular importancia para la fabricación de placas MDF laminadas con láminas, en particular con láminas de decoración para frentes de muebles. Para ello se usa aquí en particular el denominado procedimiento de impresión 3D. Se mezclan mutuamente los componentes de adhesivo y se aplica sobre el cuerpo moldeado, por ejemplo una placa MDF. A continuación ocurre dado el caso un secado, por ejemplo a temperatura ambiente o en el canal de secado a por ejemplo 40-50 °C. El adhesivo seco es activado por vía térmica por medio de la lámina calentada previamente y es comprimido sobre el sustrato, por ejemplo bajo vacío y/o mediante presión de aire.

Las láminas usadas aquí son láminas decorativas plásticas múltiples y pueden exhibir una estructura superficial. Esta estructura superficial sobre la lámina plástica puede ser impresa por ejemplo antes, durante o después de la adhesión.

No es incondicionalmente necesario un tratamiento superficial de sustrato de láminas, antes del recubrimiento con una dispersión de polímero de acuerdo con la invención. Sin embargo, pueden obtenerse mejores resultados, cuando la superficie de sustrato de lámina es modificada antes del recubrimiento. Para ello pueden aplicarse tratamientos superficiales corrientes, por ejemplo tratamiento Corona para el refuerzo del poder de adhesión. El tratamiento Corona u otros tratamientos superficiales son ejecutados a granel, como es necesario para una suficiente capacidad para humedecerse con la composición de recubrimiento. Comúnmente, para este propósito es suficiente un tratamiento Corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado y minuto. De modo alternativo o adicionalmente, pueden usarse opcionalmente también capas base o capas entre el sustrato de lámina y recubrimiento de adhesivo y/o sustrato del cuerpo moldeado. Además, las láminas pueden exhibir otras capas funcionales adicionales, por ejemplo capas de barrera, capas impresas, capas de color o laca o capas protectoras. Al respecto, las capas funcionales pueden encontrarse afuera, es decir, sobre el lado recubierto con adhesivo, lado alejado del sustrato de lámina o dentro, entre el sustrato de lámina y la capa de adhesivo.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene particular importancia para la fabricación de partes de instalación para automotores. De modo particular se prefiere el uso del adhesivo de acuerdo con la invención para la fabricación de partes de revestimiento interior para automóviles. Son ejemplos de tales partes de revestimiento interior revestimientos de interiores de puertas, tableros de interruptores, tableros de instrumentos, perchas, revestimiento de techo, revestimiento corredizo, consolas centrales, guanteras, parasoles, pilares, manijas de puertas y manijas de brazos, partes inferiores de la carrocería, plataforma de carga y maletero así como paredes de la cabina para dormir y partes posteriores de camionetas y camiones. Para ello se usa en particular un procedimiento de embutición a la copa al vacío o un laminado a presión en el procedimiento del sello. En el procedimiento de embutición a la copa al vacío se aplica el adhesivo sobre el cuerpo moldeado. A continuación ocurre dado el caso un escape de aire, por ejemplo a temperatura ambiente o en el canal de secado preferiblemente a máximo 40 °C. Normalmente, se sujeta la lámina que va a ser adherida, por ejemplo una lámina decorativa de material impermeable al aire, de manera hermética en un marco. Debajo de la lámina se encuentra un semimolde interior sobre la cual se coloca el cuerpo moldeado. El semimolde y el cuerpo moldeado son atravesados o permeables al aire. Se cierra nuevamente el aparato de manera hermética desde abajo. Por succión de aire desde este dispositivo se ajusta ahora la lámina bajo la presión atmosférica que oprime sobre su superficie, ajustando exactamente al cuerpo moldeado. Se calienta la lámina antes de la aplicación del vacío o bien presión baja. La lámina es impermeable al aire debido al vacío o bien presión baja que se va a generar. En el procedimiento de laminado por presión se aplica el adhesivo así mismo sobre el cuerpo moldeado y dado el caso sobre la lámina que va a ser adherida, sin embargo al menos sobre el cuerpo moldeado. A continuación ocurre dado el caso un escape de aire, normalmente a temperatura ambiente o en el canal de secado, preferiblemente a máximo 40 °C. La adhesión de los cuerpos moldeados a la lámina después de la activación por calor, ocurre por unión y compresión. Las láminas usadas aquí son láminas decorativas plásticas múltiples y exhiben una estructura superficial. Esta estructura superficial en la lámina plástica puede ser impresa por ejemplo antes, durante o después de la adhesión.

Es una ventaja de la invención, que las dispersiones de poliuretano que van a ser usadas de acuerdo con la invención, en la fabricación de partes moldeadas laminadas provocan tanto mejores valores de corte en la adhesión por contacto, como también mejores estabildades al calor y menores temperaturas de activación para aplicación en el procedimiento de activación térmica.

Ejemplos

Ejemplo B1

En un matraz de agitador con enfriador de reflujo y termómetro se colocaron previamente 323,5 g (0,16 mol) de un poliesterol con un número OH de 55,5 de ácido adípico/ácido isoftálico y hexano-1,6 diol, 315,5 g (0,16 mol) de un policarbonato a base de hexanodiol de número OH 56,9 (Eternacoll® UH 200) y 29,2 g (0,28 mol) de neopentilglicol así como 66 g de acetona y se añadieron 0,1 g de ortotitanato de tetrabutilo. Después de la adición

de 73,4 g (0,33 mol) de isoforondiisocianato y 55,5 g (0,33 mol) de hexametilendiisocianato se agita a 115 °C de temperatura exterior por 210 minutos. Después se diluyó con 1.230 g de acetona. Se determinó el contenido de NCO de solución, en 0,407 %. A esto se añadieron 37,3 g (0,09 mol) de una solución acuosa de (N-(2-aminoetil)-2-amino-etilsulfato de Na. Después de 10 minutos se realizó dispersión con 1.200 g de agua. Después de la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos de 36 %.

Ejemplo B2

En un matraz de agitador con enfriador de reflujo y termómetro se colocaron previamente 323,5 g (0,16 mol) de un poliesterol con un número OH de 55,5 de ácido adípico/ácido isoftálico y hexano-1,6-diol, 315,5 g (0,16 mol) de un policarbonato a base de hexanodiol de número OH 56,9 (Eternacoll® UH 200) y 25,2 g (0,28 mol) de 1,4-butanodiol así como 66 g de acetona y se añadieron 0,1 g de ortotitanato de tetrabutilo. Después de la adición de 73,4 g (0,33 mol) de isoforondiisocianato y 55,5 g (0,33 mol) de hexametilendiisocianato se agita a 115 °C de temperatura exterior por 210 minutos. Después se diluyó con 1.230 g de acetona. Se determinó el contenido de NCO de solución, en 0,241 %. A esto se añadieron 37,3 g (0,09 mol) de una solución acuosa de (N-(2-aminoetil)-2-amino-etilsulfato de Na. Después de 10 minutos se realizó dispersión con 1.200 g de agua. Después de la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos de 39,7 %.

Ejemplo de comparación V1

Luphen® D200A: dispersión de poliuretano, a base de un diol cristalino de poliéster con un contenido de sólidos de 40 %, para la adhesión según el procedimiento de activación térmica.

Ejemplo de comparación V2

Luphen® D259A: dispersión de poliuretano, a base de un diol amorfo de poliéter con un contenido de sólidos de 40 %, para la adhesión según el procedimiento de contacto.

Procedimiento de medición "estabilidad al calor" (WSF, encogimiento de borde)

Se atomizaron 35-45 g /m² (fijo) de adhesivo, consistente en 100 partes de la dispersión de poliuretano y 12 partes (sólido a sólido) del agente de entrecruzamiento de isocianato que puede formar emulsiones en agua Basonat® F 200 WD, sobre una parte moldeada de fibra con superficie tridimensional, como se usa para la fabricación de partes moldeadas de muebles, y se secó. En una prensa de embutición a la copa al vacío común en el mercado (equipo de termoformado Bürkle) se laminó una lámina para muebles de PVC duro (tipo Roxan 5371744 Buche Taunus). La laminación ocurrió a una temperatura de placa caliente de 115 °C, y una presión de 4,5 bar; se mantuvo la presión durante 45 segundos. Al respecto apareció una temperatura de activación en el adhesivo, de aproximadamente 55 °C. El tiempo de vacío fue aproximadamente 6 segundos. Se laminó con la lámina la parte moldeada formada hasta el borde.

Se almacenó la laminación de parte moldeada y lámina primero por 7 días a temperatura ambiente. Después de ello ocurrió un almacenamiento a 75 °C a 90 °C, en el que se aumentó cada hora en 5 °C la temperatura de almacenamiento, comenzando a 75 °C. Después de cada hora se midió en los bordes la parte moldeada con una lupa con escala, si y hasta qué punto la lámina laminada se había encogido, es decir cuántos mm se había movido el borde de la lámina del borde de la parte moldeada, en dirección al centro del cuerpo de prueba. Cuanto menor fuese este valor, tanto mejor sería la estabilidad al calor. Se indica la temperatura a la cual el encogimiento de borde en la parte moldeada fue < 0,3 mm.

Procedimiento de medición "valor de pelado a temperatura de activación de 50 °C"

Se examinó la fuerza de adherencia (prueba de pelado, estabilidad de pelado) como sigue:

Se recubrió una lámina de PVC duro para muebles, de 5 cm de ancho (tipo Roxan 5371744 Buche Taunus) con 35-45 g /m² (fijo) de adhesivo, se secó y se comprimió en una prensa de laboratorio que puede ser calentada, con una segunda tira de PVC no recubierta, por 30 segundos a una temperatura de 50 °C en el adhesivo. 1 min después de la compresión ocurrió la evaluación en atmósfera estándar en un equipo de prueba de tracción. Después de terminar el tiempo de residencia indicado se retiran las tiras de prueba desde el extremo inferior hasta la mitad y en el ángulo de 180° se golpea hacia arriba. Se sujeta el extremo ahora libre del sustrato de prueba en el equipo de prueba de tracción y se retiran las tiras de prueba en un ángulo de 180 grados con una velocidad de máquina de 300 mm/minuto. Después de cada medición se renueva el sustrato de prueba. Se realizan por lo menos 3 mediciones individuales. El dato del resultado de evaluación ocurre en amplitud de N/5 cm.

Procedimiento de medición "adhesión por contacto"

Se recubren dos cuerpos planos de prueba de madera de haya de 40 mm de ancho sobre una superficie de 20 x 40

mm con en cada caso 35-45 g/m² (fijo) de adhesivo y se seca. Después de una hora se comprimen las capas de adhesivo por 30 segundos a 23 °C bajo una presión de 0,5 N/mm². A continuación se determina en una deshilachadora a 23 °C la estabilidad al corte de la adhesión en N.

Tabla1: resultado de medición

Ejempl o	Valor de corte de adhesión por contacto [N]	Valor de pelado ¹⁾ [N/5 cm]	Encogimiento de borde <0,3 mm [°C]
V2	940	No medible	85
V1	Sin adhesión	34	90
B2	1.338	23	> 95
B1	1.811	34	95
¹⁾ a 23 °C, después de activación térmica a 50 °C			

5

Los resultados en la tabla 1 muestran que pueden usarse de manera ventajosa las dispersiones B1 y B2 de acuerdo con la invención en el procedimiento de activación térmica, porque pueden ser activadas por vía térmica a temperaturas comparativamente bajas y de modo similar generan una estabilidad al pelado suficientemente alta a temperatura ambiente (valor de pelado) así como una elevada estabilidad al calor de la adhesión (encogimiento de borde). Además, los materiales recubiertos con las dispersiones de acuerdo con la invención pueden ser adheridos a temperatura ambiente en el procedimiento de contacto y suministran al respecto elevadas estabilidades de adhesión.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de dispersiones acuosas de poliuretano para la laminación de cuerpos moldeados, en el que poliuretano exhibe unidades derivadas de por lo menos un polioli amorfo de poliéster y unidades derivadas de por lo menos un policarbonato, en el que para la preparación del polioli amorfo de poliéster se usa una mezcla de ácidos carboxílicos consistente en por lo menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C y por lo menos un ácido dicarboxílico aromático, en la relación molar de 0,5:1 a 2:1.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polioli amorfo de poliéster no exhibe un punto de fusión en el intervalo de temperatura de -30 °C a +60 °C.
- 10 3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está constituido esencialmente de
- a) por lo menos un diol amorfo de poliéster con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,
- b) por lo menos un policarbonato con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,
- c) por lo menos un diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánico que exhiben un promedio aritmético de funcionalidad NCO de 1,9 a 2,3,
- 15 d) opcionalmente por lo menos un alcohol divalente con un promedio de peso molecular de 62 a 500 g/mol y
- e) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en alcoholes mono a trivalentes, que contiene adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, y compuestos diamino, que contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico,
- 20 f) opcionalmente otros compuestos polivalentes diferentes de los monómeros (a) a (e) con grupos reactivos, los cuales son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
- g) opcionalmente compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (f), con un grupo reactivo, el cual es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.
- 25 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está constituido de por lo menos el 10 % en peso de por lo menos un polioli amorfo de poliéster y de por lo menos el 10 % en peso de por lo menos un policarbonato.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el policarbonato es un policarbonato terminado en hidroxilo a base de por lo menos un alcanodiol con 2 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C, en particular 1,6-hexanodiol.
- 30 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polioli amorfo de poliéster está constituido por una mezcla de por lo menos un ácido dicarboxílico alifático con 3 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C y por lo menos un ácido dicarboxílico aromático en la relación de 0,5:1 a 2:1 y por lo menos un alcanodiol con 2 a 10, preferiblemente 4 a 8 átomos de C.
- 35 7. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polioli amorfo de poliéster está constituido por ácido adípico/ácido isoftálico en la relación de preferiblemente de 0,5:1 a 2:1 y por lo menos un alcanodiol con 4 a 8 átomos de C, preferiblemente 1,6-hexanodiol.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está constituido hasta un 2 a un 10 % en peso por al menos un alcohol divalente con un promedio de peso molecular de 62 a 500 g/mol.
- 40 9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está constituido por diisocianatos orgánicos, que son elegidos de entre isoforondiisocianato, hexametilendiisocianato y una mezcla de isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato.
10. 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 está entre 0,7 y 1,5.
- 45 11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación molar de polioli de poliéster a policarbonato está en el intervalo de 1:10 a 10:1.
12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está

constituido esencialmente por

- a) del 10 al 80 % en peso de por lo menos un diol amorfo de poliéster con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,
- 5 b) del 10 al 80 % en peso de por lo menos un policarbonato con un peso molecular de aproximadamente 500 a 4.000 g/mol,
- c) del 5 al 30 % en peso de por lo menos diisocianato orgánico o una mezcla de compuestos de isocianato orgánico que exhibe un promedio aritmético de funcionalidad NCO de 1,9 a 2,3,
- d) del 2 al 10 % en peso de por lo menos un alcohol divalente con un promedio de peso molecular de 62 a 500 g/mol y
- 10 e) del 0 al 10 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en alcoholes mono a trivalentes, que contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, y compuestos de diamina, que contienen adicionalmente por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico,
- f) del 0 al 5 % en peso de otros compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (e), con grupos reactivos los cuales son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
- 15 g) del 0 al 5 % en peso de compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (f) con un grupo reactivo, el cual es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.
13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se usa la dispersión de poliuretano como composición de adhesivo de dos componentes, junto con por lo menos un compuesto de poliisocianato.
- 20 14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se mezcla la dispersión de poliuretano con por lo menos otra dispersión de polímero, en donde la otra dispersión de polímero es elegida de entre el grupo consistente en dispersiones de poliacrilato, dispersiones de polivinilacetato, dispersiones de polietilenvinilacetato y sus mezclas, en donde la relación cuantitativa en peso de dispersión de poliuretano: dispersión de mezcla está preferiblemente en el intervalo de 3:1 a 1:2, referida en cada caso al contenido de sólidos.
- 25 15. procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados laminados, **caracterizado porque**
- a) se suministra un cuerpo moldeado,
- b) se suministra una lámina,
- 30 c) se suministra una dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores y
- d) se aplica la dispersión acuosa de poliuretano sobre la lámina y/o el cuerpo moldeado y se lamina la lámina sobre el cuerpo moldeado.
16. Cuerpo moldeado laminado con lámina, obtenible según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior.
- 35 17. Cuerpo moldeado laminado con lámina de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el material de lámina es elegido de entre el grupo consistente en cloruro de polivinilo, que puede contener también plastificante, y poliolefina termoplástica (TPO) y sus combinaciones.