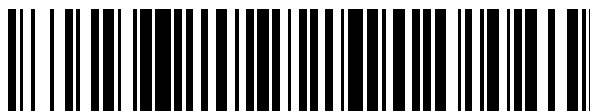


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 001**

51 Int. Cl.:

C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2006 PCT/EP2006/065872**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2007 WO07028760**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2006 E 06793109 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 1926788**

54 Título: **Uso de una dispersión de poliuretano que contiene alcanolaminas como aglutinante para adhesivos de laminación**

30 Prioridad:

09.09.2005 DE 102005043173

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
PLAUENER WEG 26
68309 MANNHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**LICHT, ULRIKE;
PREYSING, DENISE;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ y
BURGHARDT, ANDRE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 627 001 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 una dispersión de poliuretano que contiene alcanolaminas como aglutinante para adhesivos de laminación

La invención se refiere al uso de una dispersión de poliuretano como aglutinante para adhesivos de laminación, caracterizado porque el poliuretano contiene grupos aniónicos que son neutralizados en al menos 10% en moles por alcanolaminas con al menos dos grupos hidroxilo; se excluyen las dispersiones de poliuretano que contienen poliisocianatos emulsionables con agua.

Las dispersiones de poliuretano son neutralizadas frecuentemente con aminas terciarias como la trietilamina. Como alternativas a la trietilamina se conocen, por ejemplo, compuestos de metales alcalinos, amoníaco u otras aminas. Las aminas con bajo peso molecular son casi siempre volátiles y por lo tanto no son deseadas. Las aminas de cadena larga, poco volátiles no son adecuadas para la neutralización de poliuretanos aniónicos puesto que producen solamente dispersiones muy gruesas o no es posible del todo una dispersión.

El amoníaco puede usarse solamente en casos excepcionales puesto que reacciona con los grupos extremos NCO del prepolímero terminado con NCO que frecuentemente se prepara y da lugar a la interrupción de la cadena. Las bases de metal alcalino hacen la película ostensiblemente más dura y le confieren una propiedad hidrofílica permanente. Esto empeora la resistencia al agua en el barniz y la capacidad de activarse en el adhesivo.

Además, para una mejor capacidad de tratamiento se desea que las dispersiones presenten una viscosidad tan baja como sea posible a un contenido de sólidos definido.

En el documento DE-A-37 39 332 se mencionan una serie de diferentes aminas como agentes de neutralización para dispersiones de poliuretano. Como aminas se consideran adecuadas en este caso básicamente sólo aquellas que no contienen grupos reactantes con isocianato.

Del documento EP-A 806 443 se conocen dispersiones bicomponentes (2 K) de poliuretano que contienen los siguientes componentes:

- a) un poliuretano con grupos aniónicos
- b) un poliisocianato emulsionable con agua y
- c) una alcanolamina.

La alcanolamina se usa aquí como adición a una dispersión de poliuretano ya neutralizada con otras aminas. Al margen también se encuentra una indicación de que las alcanolaminas c) también pueden ser agentes de neutralización para el poliuretano a). Con base en el estado de la técnica anterior de acuerdo con el documento DE-A-37 39 332, el especialista no interpreta esta indicación como enseñanza técnica real para actuar.

El objetivo consistió en encontrar dispersiones de poliuretano neutralizadas como aglutinante para adhesivos de laminación que no tengan las desventajas mencionadas.

Por consiguiente, ha sido encontrada la dispersión de poliuretano definida antes y su uso.

La dispersión de poliuretano según la invención contiene preferiblemente un poliuretano que está construido a partir de

- a) diisocianatos,
- b) dioles, de los cuales
 - b1) 10 a 100 % en moles, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, y
 - b2) 0 a 90 % en moles, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo que es reactivo frente a los grupos isocianato, que además portan al menos un grupo aniónico, por lo cual se causa la dispersabilidad de los poliuretanos en agua,
- d) dado el caso, otros compuestos monofuncionales o polifuncionales, diferentes de los monómeros (a) a (c), con grupos reactivos que son grupos hidroxilo de alcohol, grupos amino primarios o secundarios, o grupos isocianato, y

Como diisocianatos a) pueden nombrarse aquellos de la fórmula $X(NCO)_2$, en la cual X representa un residuo de hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un residuo de hidrocarburo cicloalifáticos o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un residuo de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de

diisocianatos de este tipo son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianato de benceno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI),
 5 diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) tales como el isómero trans/trans, el isómero cis/cis y el isómero cis/trans así como las mezclas constituidas por estos compuestos.

Los diisocianatos de este tipo se encuentran disponibles en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos particularmente son importantes las mezclas de los respectivos isómeros
 10 estructurales de diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano, principalmente es adecuada la mezcla de 80 % en moles de 2,4-diisocianato de tolueno y 20 % en moles de 2,6-diisocianato de tolueno. Además, son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianato de tolueno y/o 2,6-diisocianato de tolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como diisocianato de hexametileno o IPDI, en cuyo caso la proporción de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a los aromáticos es de 4 : 1 a 1 : 4.

15 Como compuestos para la síntesis de los poliuretanos también pueden emplearse, aparte de los isocianatos previamente mencionados, isocianatos que tienen además de los grupos isocianatos libres otros grupos isocianatos bloqueados, por ejemplo grupos de uretdiona o grupos carbodiimida.

Con respecto a una buena formación de película y una buena elasticidad, en calidad de dioles (b) se consideran
 20 principalmente dioles (b1) de alto peso molecular que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000 g/mol, de preferencia aproximadamente 1000 a 3000 g/mol.

Los dioles (b1) son principalmente poliésterpolioles que se conocen, por ejemplo, de Ullmanns Encyklopädie der
 technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de química industrial], 4ª edición, volumen 19, páginas 62 a 65.
 Preferiblemente se emplean polioles de poliéster que se obtienen mediante reacción de alcoholes dihidricos con
 25 ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la preparación de los polioles de poliéster también pueden usarse los respectivos anhídridos de ácido policarboxílico o los respectivos ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, dado el caso, pueden ser sustituidos por ejemplo con átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de estos pueden mencionarse: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídridos de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de
 30 ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídridos de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la cual y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico.

35 Como alcoholes polihídricos se consideran, por ejemplo etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentandioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la cual x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número
 40 entero de 2 a 20. Ejemplos de estos son etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. También se prefiere neopentilglicol.

Además, también se consideran dioles de policarbonato tales como, por ejemplo, los que pueden obtenerse mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como
 componentes de estructuración para los polioles de poliéster.

45 También son adecuados los dioles de poliéster a base de lactonas los cuales son homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferiblemente productos de adición de lactonas, los cuales tienen grupos hidroxilos ubicados en los extremos, a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas preferiblemente se consideran aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la cual z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de etileno también puede estar sustituido con un residuo alquilo C_1 a C_4 .
 50 Ejemplos son ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes dihidricos de bajo peso molecular mencionados como componentes de síntesis para los polioles de poliéster. Los polímeros correspondientes de la ϵ -caprolactona son particularmente preferidos. Como dioles de poliéster o dioles de poliéter con bajo peso molecular también pueden emplearse como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactonas. En lugar de los polímeros de lactonas también pueden emplearse los policondensados correspondientes, químicamente equivalentes, de los
 55 ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Además, como monómeros (b1) se toman en consideración dioles de poliéter. Pueden obtenerse principalmente mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de

estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos opcionalmente en mezcla o de manera consecutiva a los componentes iniciales con átomos de hidrógeno reactivos tales como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 1,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano o anilina. Particularmente se prefiere politetrahidrofurano del intervalo de peso molecular de 240 a 5000 g/mol, y ante todo 500 a 4500 g/mol. Además, también pueden emplearse mezclas de dioles de poliéster y dioles de poliéter como monómeros (b1).

Igualmente son adecuadas las polihidroxioléfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo dos ubicados en los extremos, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, éster α,ω -dihidroxipolimetacrílico o éster α,ω -dihidroxipoliacrílico como monómeros (c1). Tales compuestos son conocidos a manera de ejemplo del documento EP-A 0 622 378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

Los polioles también pueden emplearse como mezclas.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos (I) pueden elevarse si como dioles (b), además de los dioles (b1), se emplean además dioles (b2) de bajo peso molecular con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500 g/mol, preferentemente de 62 a 200 g/mol.

Como monómeros (b2) ante todo se emplean los componentes de síntesis de los alcanodíoles de cadena corta mencionados para la preparación de polioles de poliésteres, en cuyo caso se prefieren dioles con 2 a 12 átomos de C, dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y una cantidad par de átomos de C así como pentan-1,5-diol y neopentilglicol.

La fracción de los dioles (b1), respecto de la cantidad total de los dioles (b) es preferiblemente de 10 a 100 % en moles y la fracción de los monómeros (b2), respecto de la cantidad total de los dioles (b) es de 0 a 90 % en moles. La relación de los dioles (b1) a los dioles (b2) es de modo particularmente preferible de 0,1 : 1 a 5:1, de modo particularmente preferido de 0,2 : 1 a 2 : 1.

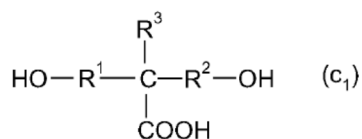
Con el fin de lograr la dispersabilidad en el agua de los poliuretanos, los poliuretanos contienen monómeros (c), que tienen al menos un grupo isocianato o al menos un grupo que es reactivo frente a los grupos isocianato y, además, al menos un grupo aniónico.

La fracción de los componentes con grupos aniónicos en la cantidad total de los componentes (a), (b), (c) y (d) se calcula en términos generales de tal manera que la cantidad en moles de los grupos aniónicos, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (d), sea de 30 a 1000 mmol/kg, preferiblemente de 50 a 500 mmol/kg y de modo particularmente preferido de 80 a 300 mmol/kg de poliuretano.

Los grupos aniónicos son principalmente el grupo sulfonato, carboxilato y fosfato.

Como monómeros con grupos aniónicos o con grupos ácidos que pueden transferirse a un grupo aniónico mediante neutralización se consideran habitualmente ácidos sulfónicos y carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que tienen al menos un grupo hidroxilo de alcohol o al menos un grupo amino primario o secundario.

Se prefieren ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, ante todo con 3 a 10 átomos de carbono, tal como se describen también en el documento USA 3 412 054. Principalmente son compuestos de la fórmula general (c₁)



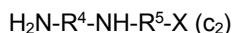
en la cual R^1 y R^2 representan una unidad de alcanodíilo C_1 a C_4 y R^3 representa una unidad de alquilo C_1 a C_4 y ante todo se prefieren ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Además son adecuados los ácidos dihidroxisulfónicos y dihidroxifosfónicos correspondientes tales como ácido 2,3-dihidroxiopropanfosfónico.

Por lo demás son adecuados los compuestos de hidroxilo con un peso molecular por encima de 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, los cuales se conocen del documento DE-A 3 911 827. Pueden obtenerse mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico, como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentantetracarboxílico en proporción molar de 2 : 1 a 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de hidroxilo son adecuados principalmente los monómeros (b2) descritos como extensores de cadena así como los dioles (b1).

Como monómeros (c) con grupos amino que son reactivos frente a isocianatos se toman en consideración ácidos aminocarboxílicos como lisina, β -alanina o los productos de adición de diaminas alifáticas diprimarias a ácidos sulfónicos o carboxílicos α,β -insaturados, que se mencionan en el documento DE-A 2034479.

Tales compuestos obedecen a manera de ejemplo a la fórmula (c₂)



en la cual

- R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan una unidad de alcandiilo C₁ a C₆, preferiblemente etileno

5 y X representa COOH o SO₃H.

Compuestos particularmente preferidos de la fórmula c₂ son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico o – sulfónico.

Además, se prefieren los productos de adición de las diaminas diprimarias alifáticas antes mencionadas al ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico tal como se describen, por ejemplo, en el documento de patente DE 1 954 090. Monómeros c) igualmente bien adecuados son los productos de adición de diaminas alifáticas, por ejemplo etilendiamina, o sino propilendiamina a acrilatos o metacrilatos. Los grupos aniónicos del poliuretano son neutralizados en al menos 10 % en moles, de preferencia en al menos 40 % en moles, de modo particularmente preferido en al menos 70 % en moles, de modo muy particularmente preferido en al menos 90 % en moles y principalmente de manera total (100 % en moles) con una alcanolamina, es decir se presentan como sal, en cuyo caso el grupo ácido es el anión y la alcanolaminas se presenta como el catión.

La neutralización con la alcanolaminas puede efectuarse antes, durante, aunque preferiblemente después de la poliadición de isocianato.

En calidad de componentes estructurales, el poliuretano puede contener otros monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c). Los monómeros (d) sirven por ejemplo para la reticulación o la extensión de cadena. En términos generales son alcoholes no fenólicos con una funcionalidad mayor que dos, aminas con 2 o más grupos amino, primarios y/o secundarios, así como compuestos que además de uno o varios grupos hidroxilo de alcohol tienen uno o varios grupos amino, primarios y/o secundarios.

Alcoholes con una funcionalidad superior a 2 que pueden servir para ajustar cierto grado de ramificación o reticulación son, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina o azúcares.

Las poliaminas con 2 o más grupos amino, primarios y/o secundarios, se emplean ante todo si la extensión de cadena o la reticulación deben tener lugar en presencia de agua, puesto que las aminas por lo regular reaccionan con los isocianatos más rápido que los alcoholes o el agua. Esto se requiere con frecuencia cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con un alto peso molar. En tales casos se procede de tal manera que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, estos se dispersan rápidamente en agua y a continuación se extiende su cadena o se reticulan adicionando compuestos con varios grupos amino que son reactivos frente a los isocianatos.

Las aminas adecuadas para esto son, en términos generales, aminas polifuncionales de un intervalo de peso molar desde 32 a 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo de los grupos amino, primarios y secundarios. Ejemplos de éstos son diaminas tales como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

Las aminas también pueden usarse en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes cetaminas (véase, por ejemplo, el documento CA-A 1,129,128), cetazinas (cf., por ejemplo, el documento US-A 4,269,748) o las sales de amina (véase el documento US-A 4,292,226). Las oxazolidinas, tal como se usan a manera de ejemplo en el documento US-A 4,192,937, también representan poliaminas bloqueadas, que se pueden emplearse para la preparación de los poliuretanos según la invención, para la extensión de cadena de los prepolímeros. Al usar poliaminas bloqueadas de este tipo, en términos generales éstas se mezclan con los prepolímeros en ausencia de agua y a continuación esta mezcla se mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión de modo que se liberen de modo hidrolítico las correspondientes poliaminas.

Se usan preferiblemente mezclas de di- y triaminas, de modo particularmente preferido mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

En una forma de realización preferida, en calidad de monómeros (d) los poliuretanos pueden contener, por ejemplo, 1 a 30 % en moles, de modo particularmente preferido 4 a 25 % en moles, respecto de la cantidad total de los componentes (b) y (d) de una poliamina con al menos 2 grupos amino que son reactivos frente a los isocianatos.

Los alcoholes con una funcionalidad superior a 2, que pueden servir para ajustar cierto grado de ramificación o reticulación, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcares.

Para el mismo propósito, como monómeros (d) también pueden emplearse isocianatos con funcionalidad superior a dos. Compuestos habituales en el comercio son, por ejemplo, el isocianurato o la biureta del diisocianato de hexametileno.

- 5 Como monómeros (d) se toman en consideración además monoalcoholes que además del grupo hidroxilo tienen otro grupo que es reactivo frente a los isocianatos, tales como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

- 10 Los monómeros (d) que en dado caso pueden usarse conjuntamente son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas mono-primarias y -secundarias. En términos generales su fracción es de máximo 10 % en moles respecto de la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos mono funcionales tienen habitualmente otros grupos funcionales como grupos olefinicos o grupos carbonilo y sirven para introducir grupos funcionales al poliuretano los cuales hacen posible la dispersión o la reticulación o la conversión adicional, análoga a la polimérica, del poliuretano. Para esto se toman en consideración monómeros como el isocianato de isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico tales como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

- 15 Como monómeros (d) se toman en consideración además monómeros que tienen al menos un grupo isocianato o un grupo que es reactivo con isocianato y otro grupo hidrofílico, por ejemplo un grupo no iónico o un grupo catiónico.

Como grupos hidrofílicos no iónicos se consideran principalmente éteres de polietilenglicol preferiblemente de 5 a 100, de preferencia 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno puede ser de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 6 % en peso, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (d).

- 20 Los monómeros preferidos con grupos hidrofílicos no iónicos son dioles de óxido de polietileno, monooles de óxido de polietileno así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, los cuales tienen un residuo de polietilenglicol eterificado ubicado en un extremo. Los diisocianatos de este tipo, así como los procedimientos para su preparación, se indican en los documentos de patentes US-A 3,905,929 y US-A 3,920,598.

- 25 En el campo de la química de poliuretanos se conoce de manera general cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos seleccionando las fracciones de los monómeros reactivos entre sí, así como la media aritmética de la cantidad de los grupos funcionales reactivos por molécula.

Normalmente, los componentes (a) a (d) así como sus respectivas cantidades molares se seleccionan de tal manera que la relación A : B, en la cual

A) es la cantidad molar pos isocianato y

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

sea de 0,5 : 1 a 2 : 1, preferiblemente de 0,8 : 1 a 1,5, de modo particularmente preferido de 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De modo muy particularmente preferido, la relación de A : B se encuentra tan cerca como sea posible a 1 : 1.

- 35 Los monómeros (a) a (d) empleados tienen en promedio habitualmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particularmente preferido 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

La poliadición de los componentes (a) a (d) para la preparación del poliuretano presente en las dispersiones acuosas de la invención puede efectuarse a temperaturas de reacción de 20 a 180°C, preferiblemente de 70 a 150°C bajo presión atmosférica o presión autógena.

- 40 Los tiempos requeridos de reacción se encuentran habitualmente en el intervalo de 1 a 20 horas, principalmente en el intervalo de 1,5 a 10 horas. En el campo de la química de poliuretanos se conoce cómo se ve influenciado el tiempo de reacción por una gran cantidad de parámetros como la temperatura, la concentración de los monómeros, la reactividad de los monómeros.

- 45 La reacción, es decir la poliadición de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) para la preparación de los poliuretanos puede capitalizarse con ayuda de compuestos orgánicos o de compuestos organometalicos. Compuestos organometalicos adecuados son, entre otros, dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño-II o diazobiciclo-(2,2,2)-octano. También son catalizadores adecuados para la reacción de los monómeros a), b), c) y dado el caso d) y e) las sales de cesio, principalmente carboxilatos de cesio tales como, por ejemplo, el formiato, el acetato, el propionato, hexanoato o el 2-etilhexanoato de cesio.

- 50 Como aparatos de polimerización para realizar la poliadición, es decir la reacción de los monómeros a), b), c) y dado el caso d) y e), se consideran tanques con agitación principalmente cuando se proporciona una baja viscosidad con buena disipación de calor al usar conjuntamente disolventes.

Los disolventes preferidos son miscibles de manera ilimitada con agua, tienen un punto de ebullición a presión atmosférica de 40 a 100°C y no reaccionan o reaccionan lentamente con los monómeros.

Las dispersiones casi siempre se preparan de acuerdo con uno de los siguientes procedimientos:

- 5 De acuerdo con el "procedimiento de acetona", en un disolvente miscible con agua y con un punto de ebullición por debajo de 100 °C a presión normal, se prepara un poliuretano iónico a partir de los componentes (a) a (c). Se adiciona tanta agua hasta que se forme una dispersión en la cual el agua represente la fase coherente.

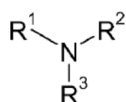
- 10 El "procedimiento de mezclado de prepolímero" se diferencia del procedimiento de acetona en que no se prepara un poliuretano iónico (potencialmente) reaccionado completamente sino más bien primero un prepolímero que tienen grupos isocianato. En este caso los componentes se seleccionan de tal manera que la relación de acuerdo con la definición A : B sea mayor que 1,0 a 3, preferiblemente de 1,05 a 1,5. El prepolímero se dispersa primero en agua y a continuación es opcionalmente reticulado mediante reacción de los grupos isocianato con aminas que tienen más de 2 grupos amino que son reactivos frente a los isocianatos; o se extiende su cadena con aminas que tienen 2 grupos amino que son reactivos frente a los isocianatos. Una extensión de cadena también tiene lugar cuando no se adiciona amina. En este caso se hidrolizan los grupos isocianato en grupos amino los cuales reaccionan con los grupos isocianato del polímero que aún quedan, lo cual causa una extensión de cadena.

Si durante la preparación del poliuretano habitualmente se usa un disolvente, la mayor parte del disolvente se retira de la dispersión, por ejemplo mediante destilación a presión reducida. Las dispersiones tienen un contenido de disolvente de menos de 10 % en peso y de modo particularmente preferido son libres de disolventes.

- 20 La dispersión de poliuretanos según la invención contiene, tal como se ha descrito antes en el caso del monómero c), alcanolaminas para la neutralización de los grupos aniónicos.

Las alcanolaminas contienen al menos dos grupos hidroxilo; preferiblemente contienen al menos grupos hidroxilo, de modo particularmente preferido contienen tres grupos hidroxilo.

Las alcanolaminas son de preferencia aquellas de la fórmula



- 25 en la cual R¹ representa un átomo de H, un grupo de hidrocarburo o un grupo de hidrocarburo sustituido con al menos un grupo hidroxilo y R² y R³ representan respectivamente un grupo hidrocarburos sustituido con al menos un grupo hidroxilo.

- 30 Los grupos hidrocarburo o grupos hidrocarburo sustituidos con grupos hidroxilo tienen preferiblemente 1 a 10 átomos de C, principalmente 2 a 10 átomos de C y preferentemente no contienen otros heteroátomos distintos del grupo hidroxilo.

R¹ representa de modo particularmente preferido un grupo alquilo C₁ a C₄, principalmente un grupo alquilo C₂ a C₄ o un grupo alquileo C₁ a C₄ sustituido con un grupo hidroxilo, principalmente un grupo alquileo C₂ a C₄, y R² y R³ representan respectivamente un grupo alquileo C₁ a C₄, principalmente C₂ a C₄ o bien C₂ o C₃ sustituido con un grupo hidroxilo.

- 35 Alcanolaminas preferidas son por ejemplo trietanolamina y de modo muy particularmente preferido triisopropanolamina.

- 40 Los adhesivos de laminación (en resumen breve, composiciones acuosas) pueden constituirse exclusivamente de dispersiones de poliuretano; para este uso pueden contener otros adyuvantes y/o aditivos como agentes de reticulación, propelentes, antiespumantes, emulsionantes, espesantes y agentes tixotrópicos, así como colorantes tales como tintes y pigmentos.

La composición acuosa puede contener agentes de reticulación deseados, por ejemplo carbodiimidas o aziridinas.

Las composiciones acuosas son adecuadas tanto como sistemas monocomponentes 1 K o bicomponentes 2K. Los sistemas 1 K contienen un reticulador y son estables durante el almacenamiento. En los sistemas 2 K el reticulador se adiciona sólo brevemente antes del uso.

- 45 Al usar como adhesivo de laminación, las láminas poliméricas, el papel, principalmente el papel de decoración, que se empapan o se recubren con un polímero, o el cuero se adhieren principalmente con objetos de madera, entre los cuales también se entienden materiales de fibra de madera aglutinada como tableros de madera aglomerada u otros tableros de materiales celulósicos, de metal o de plástico; por ejemplo, los muebles o las partes de muebles se

laminan con papel o películas poliméricas, o las partes internas de los automóviles se laminan con películas poliméricas.

En el caso de los sistemas 1 K también es posible primero aplicar la composición de la invención al papel o a la película polimérica con la cual se va a laminar y luego almacenar la película polimérica recubierta o el papel recubierto hasta que un momento más tarde en el tiempo se debe efectuar la laminación, por ejemplo de la parte del mueble o de la pieza interior del automóvil.

La dispersión de poliuretanos según la invención tiene una baja viscosidad. Al usar la dispersión de poliuretano como adhesivo de laminación se obtienen materiales composite con alta resistencia, principalmente también con alta resistencia térmica, es decir resistencia a temperatura elevada. Las composiciones según la invención como sistema 1 K (reticuladores con grupos reactivos bloqueados) son estables durante el almacenamiento y pueden aplicarse a las películas poliméricas o al papel que están destinados para laminar y se almacenan de esta manera.

Ejemplos

La viscosidad de las dispersiones fue medida en un viscosímetro de rotación de la compañía Paar Physica por medio del instrumento de medición Viscolab LC 10 de la compañía Paar Physica a 23°C y una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹.

Ejemplo

Dispersión de PUR con triisopropanolamina

Se cargaron previamente 800 g (0,40 mol) de un polipropilenglicol con el índice de OH 56, 80,48 g (0,60 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 100 g de acetona, se mezclaron a 60 °C con 174,16 g (1,00 mol) de diisocianato de tolueno y se agitaron durante 6 horas a 90°C. Luego se dosificaron sucesivamente 800 g de acetona, 54,01 g de triisopropanolamina (TIPA) (0,240 mol) y 50 g de agua y se agitó por otros 5 minutos. La mezcla de reacción fue dispersada con 1600 g de agua; después se destiló al vacío la acetona y se ajustó el contenido de sólidos a 40 %.

Viscosidad: 31 mPas

Ejemplo comparativo 1 dispersión de PUR con NaOH

Se cargaron previamente 800 g (0,40 mol) de un polipropilenglicol con un índice de OH 56, 80,48 g (0,60 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 100 g de acetona, se mezclaron a 60 °C con 174,16 g (1,00 mol) de diisocianato de tolueno y se agitaron durante 6 horas a 90 °C; luego se adicionaron sucesivamente 800 g de acetona y se dosificó una solución de 19,2 g de hidróxido de sodio (0,240 mol) en 25 g de agua y se agitó por otros 5 minutos. La mezcla de reacción se dispersa con 1600 g de agua; después la acetona se destila al vacío y el contenido de sólidos se ajusta a 40 %.

Viscosidad: 190 mPas

Ejemplo comparativo 2 dispersión de PUR con tributilamina

Se carga previamente 800 g (0,40 mol) de un polipropilenglicol con un índice de OH 56, 80,48 g (0,60 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 100 g de acetona, se mezclan a 60 °C con 174,16 g (1,00 mol) de diisocianato de tolueno y se agitan durante 6 horas a 92,0 °C. Luego se dosifican sucesivamente 800 g de acetona, 44,49 g de tributilamina (TBA) (0,240 mol) y 50 g de agua y se agitan por otros 5 minutos. La mezcla de reacción se dispersa con 1600 g de agua. El experimento se coagula; no se obtuvo una dispersión útil.

Ejemplo comparativo 3 dispersión de PUR con trietilamina

Se carga previamente 800 g (0,40 mol) de un polipropilenglicol con un índice de OH 56, 80,48 g (0,60 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 100 g de acetona, se mezclan a 60 °C con 174,16 g (1,00 mol) de diisocianato de tolueno y se agitan durante 6 horas a 92,0 °C. Luego se dosifican sucesivamente 800 g de acetona, 24,29 g de trietilamina (TEA) (0,240 mol) y 50 g de agua y se agita por otros 5 minutos. La mezcla de reacción es dispersada con 1600 g de agua.

Viscosidad: 374 mPas,

Tabla: Contenido de sólidos y viscosidad de las dispersiones de poliuretano

Ensayo	Base	CS [%]	Viscosidad [mPas]*
Ejemplo	TIPA	40	30,8
Ejemplo comparativo 1	NaOH	40	190

Ensayo	Base	CS [%]	Viscosidad [mPas]*
Ejemplo comparativo 2	TBA	./.	./.
Ejemplo comparativo 3	TEA	40	374

*medida a 23°C y 250 s⁻¹

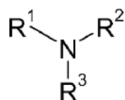
Determinación de la resistencia a pelarse

Para el ensayo se mezcla la dispersión de poliuretano con una dispersión de acetato de etileno-vinilo (Airflex® EP 17) en una relación de 1:1. Para determinar la resistencia a pelarse se recubren una pieza moldeada de ABS con la mezcla de dispersión por medio de un rascador con un espesor de aplicación de aproximadamente 80 µm. La pieza moldeada recubierta se seca. En una prensa de laboratorio calentada a 90 °C, a una presión de aproximadamente 3 bar, durante 30 segundos se lamina una película de PVC espumada, habitual en el comercio, tal como se usa para la laminación de piezas internas de automóviles. Después de un almacenamiento de 3-5 días de la laminación a temperatura ambiente, a un ángulo de retirada de 90° se mide la resistencia a pelarse de la pegadura en una temperatura ambiente de 100 °C.

Dispersión de	Base	Resistencia a pelarse a 100°C (N/50 mm)
Ejemplo	TIPA	13
Ejemplo comparativo 1	NaOH	9
Ejemplo comparativo 3	TEA	5

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión de poliuretano como aglutinante para adhesivos de laminación, **caracterizado porque** el poliuretano contiene grupos aniónicos que se neutralizan en al menos un 10 % en moles mediante alcanolaminas que tienen al menos dos grupos hidroxilo, excluyéndose dispersiones de poliuretano que contienen poliisocianatos emulsionables en agua.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliuretano está estructurado a partir de
- a) diisocianatos,
- b) dioles, de los cuales
- b1) del 10 al 100 % en moles, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, y
- b2) del 0 al 90 % en moles, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) que tienen al menos un grupo isocianato o al menos un grupo que es reactivo frente a los grupos isocianato, los cuales tienen además al menos un grupo aniónico, por lo cual se produce la capacidad de los poliuretanos para dispersarse en agua, y
- d) dado el caso, otros compuestos monofuncionales o polifuncionales diferentes de los monómeros (a) a (c) que tienen grupos reactivos, que son grupos hidroxilo de alcohol, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el contenido de grupos aniónicos o grupos potencialmente aniónicos en el poliuretano es de 30 a 1000 mmol/kg de poliuretano.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las alcanolaminas son aquellas de la fórmula



- en la cual R¹ representa un átomo de H, un grupo de hidrocarburo o un grupo de hidrocarburo sustituido con al menos un grupo hidroxilo y R² y R³ representan respectivamente un grupo de hidrocarburo sustituido con al menos un grupo hidroxilo.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** R¹ representa un átomo de H, un grupo alquilo C₁ a C₄ o un grupo alquileo C₁ a C₄ sustituido con un grupo hidroxilo y R² y R³ respectivamente representan un grupo alquileo C₁ a C₄ sustituido con un grupo hidroxilo.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la alcanolamina es triisopropanolamina.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los grupos aniónicos del poliuretano se neutralizan en al menos el 80 % en moles con alcanolaminas.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la dispersión de poliuretano contiene adicionalmente un agente de reticulación.