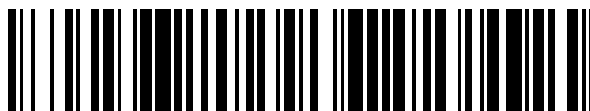


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 725**

51 Int. Cl.:

C09J 175/06 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2007 PCT/EP2007/056666**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2008 WO08006733**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2007 E 07786996 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2044164**

54 Título: **Adhesivo de poliuretano con un compuesto de silano como aditivo**

30 Prioridad:

12.07.2006 EP 06117069

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

22.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
HARTZ, OLIVER y
BURGHARDT, ANDRE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

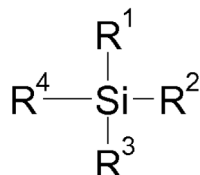
ES 2 650 725 T3

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

Adhesivo de poliuretano con un compuesto de silano como aditivo

La invención se refiere al uso de un adhesivo de laminación el cual contiene un poliuretano y un determinado silano de la fórmula



5

en la cual R¹ a R⁴ representan, de manera independiente entre sí, un residuo orgánico con la condición de que al menos dos de los grupos R1 a R4 representan un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi, para el mejoramiento de la resistencia térmica de pegaduras efectuadas por medio de dispersiones de poliuretano, en la cual al menos uno de los otros grupos R1 a R4 representa un residuo orgánico que contiene al menos un grupo epóxido y en cuyo caso las películas poliméricas se pegan unas con otras o con otras piezas moldeadas, por ejemplo piezas moldeadas hechas de madera o de plástico y el poliuretano se dispersa en agua; es decir, se trata de una dispersión acuosa de poliuretano.

10

Las dispersiones acuosas de poliuretano se usan como adhesivos, principalmente también como adhesivos de laminación, por ejemplo en la industria automotriz o la industria de muebles.

15

Particularmente para laminaciones industriales de este tipo una alta resistencia térmica tiene particular importancia; la pegadura debe mantener su resistencia incluso a altas temperaturas durante un tiempo tan largo como sea posible.

Para laminaciones industriales se usan, por ejemplo, poliuretanos con grupos de carbodiimida o dispersiones de poliuretano que contienen carbodiimida como aditivo, tal como se describe en la publicación WO 2005/05565.

20

Poliuretanos que pueden contener grupos de alcoxisilano enlazados con el esqueleto de poliuretano se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A 163 214 o en la publicación EP-A 315 006; la publicación DE-A 42 15 648 se refiere al uso de poliuretano de este tipo con grupos de alcoxisilano como adhesivo por contacto.

Adhesivos acuosos que contienen silanos como aditivo son conocidos por la publicación EP-A 1 479 744. Sin embargo, el adhesivo no contiene un poliuretano sino un poliacrilato en calidad de aglutinante.

25

Fue objeto de la invención seguir mejorando las propiedades de aplicación industrial de dispersiones poliuretánicas para la laminación industrial; principalmente, la resistencia térmica tiene que ser tan buena como sea posible. Los adhesivos deben ser estables durante el almacenamiento y deben poder prepararse de modo tan simple como sea posible.

Conforme con esto ha sido encontrado el uso del adhesivo acuoso antes definido.

30

El poliuretano

El adhesivo acuoso contiene un poliuretano en calidad de aglutinante.

De preferencia se toma en consideración un poliuretano que se compone de modo predominante de poliisocianatos, principalmente de diisocianatos y, en calidad de co-reactantes, poliesterdioles, polieterdioles o sus mezclas.

35

De preferencia, el poliuretano se compone en al menos 40 % en peso, de modo particularmente preferido en al menos 60 % en peso y de modo muy particularmente preferido en al menos 80 % en peso de isocianatos, polieterdioles y/o poliesterdioles.

De manera preferida, el poliuretano contiene poliesterdioles en una cantidad de más de 10 % en peso, de modo particularmente preferido más de 30 % en peso, principalmente más de 40 % en peso o más de 50 % en peso, de modo muy particularmente preferido más de 60 % en peso, respecto del poliuretano.

40

Principalmente se usan poliesterdioles como componentes estructurales, si se usan poliesterdioles en mezcla con polieterdioles; de preferencia al menos 50 % molar, de modo particularmente preferido al menos 80 % molar, de modo muy particularmente preferido 100 % molar de la mezcla de poliesterdioles y polieterdioles son poliesterdioles.

ES 2 650 725 T3

De preferencia, el poliuretano tiene un punto de fusión mayor a 30 °C, principalmente mayor a 40 °C, de modo particularmente preferido mayor a 50 % grados Celsius o incluso mayor a 60 o mayor a 70 °C. En términos generales, el punto de fusión no es mayor a 150 °C, principalmente no es mayor a 100 °C. El punto de fusión se encuentra principalmente, por lo tanto, en un intervalo de 30 a 150 °C, de modo particularmente preferido de 40 a 150, y de modo muy particularmente preferido de 30 a 100 °C y principalmente de 50 a 80 °C.

El poliuretano tiene preferiblemente una entalpía de fusión de más de 20 J/g.

La medición del punto de fusión y de la entalpía de fusión se efectúa en este caso según el procedimiento de la calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry).

La medición se efectúa en películas de poliuretano de un espesor de 200 µm, las cuales han sido secadas en una estufa de secado con aire forzado a 40 °C antes de la medición. Para preparar la medición se introducen aproximadamente 13 mg del poliuretano en pequeñas sartenes. Las pequeñas sartenes se cierran, las muestras se calientan a 120 °C, se enfrían con una velocidad de 20 K/minuto y durante 20 horas se condicionan térmicamente a 20 °C. Las muestras preparadas de esta manera se someten a medición de acuerdo con el procedimiento de DSC según DIN 53765, en cuyo caso la muestra se calienta con una velocidad de 20 K/minuto. Como temperatura de fusión se usa la temperatura de pico; la entalpía de fusión se determina tal como en la ilustración 4 de la DIN 53765.

En total, el poliuretano se compone de preferencia de:

a) diisocianatos,

b) dioles, de los cuales

b1) 10 a 100 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), tienen un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,

b2) 0 a 90 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), tiene un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

c) monómeros distintos 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, los cuales además tienen al menos un grupo hidrofílico o un grupo potencialmente hidrofílico, por lo cual se provoca la dispersabilidad en agua de los poliuretanos,

d) opcionalmente otros compuestos polifuncionales distintos de los monómeros (a) a (c) que tienen grupos reactivos que son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato, y

e) opcionalmente compuestos mono funcionales, distintos de los monómeros (a) a (d), que tienen un grupo reactivo el cual es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

Como monómeros (a) pueden mencionarse principalmente diisocianatos $X(NCO)_2$, en la cual X representa un residuo de hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un residuo de hidrocarburo ciclo alifático 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, 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-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianato-tolueno, 2,6-diisocianato-tolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) tales como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans así como las mezclas compuestas por estos compuestos.

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

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

Para sintetizar los poliuretanos, como compuestos, además de los ya mencionados, también pueden emplearse isocianatos que tengan otros grupos isocianato bloqueados, además de los grupos isocianato libres, por ejemplo grupos de uretdiona.

En cuanto a una buena formación de película y una buena elasticidad se consideran como dioles (b) preferentemente dioles de alto peso molecular (b1) que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, de preferencia de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. En este caso se trata del peso molecular medio de número Mn. Mn resulta determinando la cantidad de los grupos extremos (índice de OH).

Los dioles (b1) pueden ser polioles de poliéster que se conocen, por ejemplo, de la Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de la 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 ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden usarse los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los polioles de poliéster. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y sustituirse opcionalmente, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de estos pueden mencionarse: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometileno-tetrahidroftálico, 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 par de 2 a 20, por ejemplo ácido cínicico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes polihídricos se toman 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 tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodiolos, 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 par de 2 a 20. Ejemplos de estos son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. También se prefiere neopentilglicol.

Además, opcionalmente también se toman en consideración policarbonatos-dioles tales como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes de síntesis para los polioles de poliéster.

Opcionalmente también pueden usarse de manera conjunta poliesterdioles a base de lactona, las cuales son homo polímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferiblemente productos de adición de lactonas que tienen grupos hidroxilos extremos a moléculas iniciadores difuncionales, adecuadas. Como lactonas se consideran preferiblemente 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 en la cual un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido por un residuo de alquilo de C_1-C_4 . 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 previamente como componentes de síntesis para los polioles de poliéster. Los polímeros correspondientes de la ϵ -caprolactona son particularmente preferidos. También pueden emplearse poliesterdioles o polieterdioles inferiores 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 ácidos hidrocarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Los polieterdioles pueden obtenerse principalmente mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epíclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos, opcionalmente en mezcla o sucesivamente, a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos tales como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Particularmente se prefieren poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y ante todo 500 a 4500.

Los compuestos incluidos en b1) son sólo polieterdioles que se componen en al menos 20 % en peso de óxido de etileno. Los polieterdioles con al menos 20 % en peso son polieterdioles hidrofílicos que se cuentan como monómeros c).

Opcionalmente también pueden usarse de manera conjunta polihidroxioléfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilos terminales, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, α,ω -dihidroxipolimetacrilato o α,ω -dihidroxipoliacrilato como monómeros (c1). Tales compuestos son conocidos, por ejemplo, por la publicación EP-A 622 378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

Al menos 30 % molar, de modo particularmente preferido al menos 70 % molar de los dioles b1) son preferiblemente poliesterdioles. Como dioles b1) de modo particularmente preferido se usan exclusivamente poliesterdioles.

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

Como monómeros (b2) ante todo se emplean los componentes de síntesis de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la preparación de los poliesterpolioles, en cuyo caso se prefieren los dioles no ramificados que tienen 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C, así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol.

Como dioles b2) se toman 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)-ciclohexano como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-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 cual x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de estos son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

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

Para lograr la dispersabilidad en agua de los poliuretanos, los poliuretanos contienen preferiblemente monómeros (c) diferentes de los componentes (a), (b) y (d)), los cuales tienen, en calidad de componente de síntesis, al menos un grupo isocianato o al menos un grupo que es reactivo frente a los grupos isocianatos y además al menos un grupo hidrofílico o un grupo que puede convertirse en un grupo hidrofílico. En el texto a continuación, el término "grupos hidrofílicos o grupos potencialmente hidrofílicos" es abreviado a "grupos (potencialmente) hidrofílicos". Los grupos (potencialmente) hidrofílicos reaccionan con isocianatos esencialmente más lento que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para la síntesis de la cadena principal del polímero. La participación de los componentes con grupos (potencialmente) hidrofílicos en la cantidad total de los componentes (a), (b), (c), (d) y (e) en términos generales se calcula de tal manera que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrofílicos, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e), es de 30 a 1000, preferiblemente de 50 a 500 y de modo particularmente preferido de 80 a 300 mmol/kg.

Los grupos (potencialmente) hidrofílicos puede ser grupos hidrofílicos no iónicos o preferiblemente (potencialmente) iónicos.

Como grupos hidrofílicos no iónicos se toman en consideración éteres de polietilenglicol preferentemente de 5 a 100, preferiblemente 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de poli(óxido de etileno) es en términos generales de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 6 % en peso, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e).

Monómeros preferidos con grupos hidrofílicos no iónicos son dioles de poli(óxido de etileno) con al menos 20 % en peso de óxido de etileno, monooles de poli(óxido de etileno) así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, los cuales tienen un residuo de polietilenglicol eterificado terminal. 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.

Grupos hidrofílicos iónicos son ante todo grupos aniónicos tales como el grupo sulfonato, carboxilato y fosfato en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio, así como grupos catiónicos tales como grupos de amonio, principalmente grupos de amino terciarios, protonizados o grupos de amonio cuaternarios.

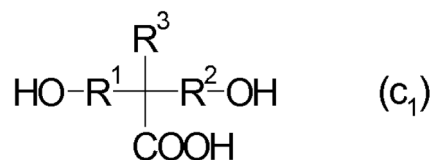
Los grupos hidrofílicos potencialmente iónicos son ante todo aquellos que pueden convertirse en los grupos hidrofílicos iónicos antes mencionados mediante reacciones sencillas de neutralización, hidrólisis o cuaternización, es decir por ejemplo grupos de ácido carboxílico o grupos terciarios de amino.

Monómeros (potencialmente) iónicos (c) se describen detalladamente, por ejemplo, en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 311-313 y en la publicación DE-A 1 495 745.

Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c) son de importancia particularmente práctica ante todo los monómeros con grupos terciarios de amino, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquil-dialquilaminas, en cuyo caso los residuos de alquilo y las unidades de alcanodiilo de estas aminas terciarias se componen de 1 a 6 átomos de carbono, independientemente unas de otras. Además, se toman en consideración poliéteres que tienen átomos terciarios de nitrógeno, preferentemente con dos grupos terminales de hidroxilo, tales como se obtienen de una manera convencional, por ejemplo mediante alcoxilación de aminas que tienen dos átomos de hidrógeno enlazados al nitrógeno de película, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Poliéteres de este tipo tienen en términos generales un peso molar que se encuentra entre 500 y 6000 g/mol.

Estas aminas terciarias se convierten en las sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácidos minerales ácidos tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos halohídricos o ácidos orgánicos fuertes, o mediante reacción con agentes adecuados de cuaternización tales como haluros de alquilo de C₁ a C₆ o haluros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros.

5 Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos se toman en consideración habitualmente ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y ácidos sulfónicos que tienen al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren ácidos dihidroxialquilocarboxílicos ante todo con 3 a 10 átomos de carbono, tal como se describen también en la publicación US-A 3,412,054. Principalmente se prefieren compuestos de la fórmula general (c1)



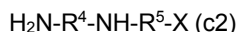
en la cual R¹ y R² representan una (unidad) de alcanodiilo de C₁ a C₄ y R³ representa una (unidad) de alquilo de C₁ a C₄ y ante todo ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

10 Además, son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y dihidroxifosfónicos, como el ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico.

15 Por lo demás, son adecuados compuestos de dihidroxilo que tienen un peso molecular por encima de 500 hasta 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, que se conocen por la publicación DE-A 39 11 827. Pueden obtenerse mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico, tales 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 dihidroxilo son adecuados principalmente monómeros (b2) especificados 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 tales como lisina, β-alanina o los productos de adición de diaminas diprimarias alifáticas a ácidos carboxílicos α,β-insaturados o sulfónicos, que se mencionan en la publicación DE-A 20 34 479.

20 Tales compuestos obedecen, por ejemplo, a la fórmula (c2)



en la cual

R⁴ y R⁵, independientemente uno de otro, representan una unidad de alcanodiilo de C₁ a C₆, preferiblemente etileno y X representa COOH o SO₃H.

25 Compuestos particularmente preferidos de la fórmula (c2) son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las sales alcalinas correspondientes, en cuyo caso particularmente se prefiere Na como contraion.

30 Además, particularmente se prefieren los productos de adición de las diaminas di-primarias alifáticas antes mencionadas al ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, tal como se describe por ejemplo en la publicación DE-B 1 954 090.

35 Si se emplean monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión a la forma iónica puede tener lugar antes, durante o, preferiblemente después de la poliadición de isocianato, puesto que los monómeros iónicos frecuentemente son difíciles de disolver en la mezcla de reacción. Ejemplos de agentes de neutralización incluyen amoníaco, NaOH, trietanolamina (TEA) triisopropilamina (TIPA) o morfolina,, o sus derivados. De manera particularmente preferida, los grupos sulfonato o carboxilato se presentan en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contra-ion.

El poliuretano contiene de preferencia grupos aniónicos, principalmente grupos sulfonato y de modo particularmente preferido grupos carboxilato.

40 Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c) y que opcionalmente también son componentes del poliuretano sirven en términos generales para la reticulación o la extensión de cadena. En términos generales son alcoholes no fenólicos, más que dihidricos, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos que además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos tienen uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios.

45 Alcoholes que tienen una funcionalidad de más de 2, que pueden servir para ajustar un cierto grado de ramificación o de reticulación, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcares.

Además, se toman en consideración 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.

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

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

15 Las aminas también pueden emplearse en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las cetiminas correspondientes (véase por ejemplo la publicación CA-A 1 129 128), cetazinas (cf. por ejemplo la publicación US-A 4,269,748) o sales de amina (véase la publicación US-A 4,292,226). También las oxazolidinas, tales como se usan por ejemplo en la publicación US-A 4,192,937 representan poliaminas bloqueadas que 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, estas se mezclan en términos generales con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla a continuación se combina con el agua de la dispersión o una parte del agua de la dispersión de manera tal que se liberan las poliaminas correspondientes de modo hidrolítico.

20 Preferiblemente se usan mezclas de diaminas y triaminas, de modo particularmente preferible mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

25 Los poliuretanos contienen preferiblemente 1 a 30, de modo particularmente preferido 4 a 25 % molar, respecto del peso total de los componentes (b) y (d) de una poliamina con al menos 2 grupos amino que son reactivos frente a los isocianatos, como monómero (d).

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

35 Los monómeros (e), que se usan opcionalmente de manera conjunta, son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimaryas y monosecundarias. En términos generales, su participación es de máximo de 10 % molar respecto de la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales tienen habitualmente otros grupos funcionales tales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para introducir grupos funcionales en el poliuretano, que hacen posible la dispersión o la reticulación u otra reacción análoga a la de polimerización del poliuretano. Para esto se toman en consideración monómeros tales como isocianato de isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico, tales como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

En el campo de la química de poliuretanos se conoce en términos generales cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante la selección de las fracciones de los monómeros reactivos entre sí, así como del promedio aritmético de la cantidad de los grupos funcionales reactivos por molécula.

45 Los componentes (a) a (e) así como sus cantidades molares respectivas normalmente se seleccionan de manera tal que la proporción A : B, en la cual

A es la cantidad molar de grupos isocianato y

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

50 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 proporción A : B es tan cercana a 1 : 1 como sea posible.

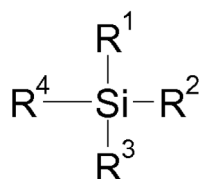
Los monómeros (a) a (e) empleados tienen habitualmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particularmente preferido 2,0 grupos de isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

5 La poliadición de los componentes (a) a (e) para la preparación del poliuretano se efectúa preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferiblemente de hasta 150 °C a presión normal o a presión autógena. La preparación de poliuretanos o de dispersiones acuosas de poliuretano es conocida por el experto en la materia.

Los poliuretanos se presentan preferentemente como dispersión acuosa y se usan en esta forma.

El silano

El silano tiene la fórmula



10 en la cual R¹ a R⁴, independientemente entre sí, representan un residuo orgánico con la condición de que al menos dos de los grupos R¹ a R⁴ representa un grupo hidroxilo o alcoxi, en cuyo caso al menos uno de los otros grupos R¹ a R⁴ representa un grupo orgánico que contiene al menos un grupo epoxi.

15 De preferencia, dos o tres, de modo particularmente preferido tres de los grupos R¹ a R⁴ representan un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. En términos generales son grupos alcoxi; durante el uso posterior, los grupos alcoxi se hidrolizan en grupos hidroxilo que luego siguen reaccionando o reticulando.

Principalmente se trata de un grupo de alcoxi de C₁ a C₉, de preferencia de C₁ a C₆, de modo particularmente preferido de C₁ a C₃, de modo muy particularmente preferido se trata de un grupo metoxi o etoxi, principalmente de un grupo metoxi.

20 Los demás grupos R¹ a R⁴ representan un residuo orgánico cualquiera cuyo peso molecular en general sea inferior a 500 g/mol, principalmente inferior a 200 g/mol, de modo particularmente preferido inferior a 150 o inferior a 100 g/mol.

25 Los demás grupos R¹ a R⁴ pueden ser, por ejemplo, grupos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o grupos de hidrocarburos que tienen componentes tanto alifáticos, incluso cicloalifáticos, como también aromáticos. Al menos uno de los grupos R¹ a R⁴ representa un residuo orgánico que contiene al menos un grupo epoxi.

De modo particularmente preferido es el grupo glicidilo.

Los demás grupos R¹ a R⁴ también pueden contener varios grupos funcionales, por ejemplo dos grupos primarios de amino, dos grupos secundarios de amino o un grupo amino primario y uno secundario.

30 En los silanos preferidos, tres de los residuos R¹ a R⁴ representan un grupo hidroxilo o alcoxi (de preferencia un grupo alcoxi, véase antes) y el residuo restante representa un residuo orgánico que tiene al menos un grupo epoxi. Igualmente se prefieren silanos en los cuales dos de los residuos R¹ a R⁴ representan un grupo hidroxilo o alcoxi (de preferencia un grupo alcoxi, véase antes) y los otros dos residuos representan respectivamente un residuo orgánico que tiene al menos un grupo epoxi.

35 Silanos adecuados son principalmente de bajo peso molecular y tienen un peso molecular por debajo de 5000, principalmente por debajo de 2000, de modo particularmente preferido por debajo de 1000 y de modo muy particularmente preferido por debajo de 500 g/mol; el peso molecular se encuentra en términos generales por encima de 50, principalmente por encima de 100 o de 150 g/mol.

Como silanos se toman en consideración, por ejemplo,

3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

40 3-glicidoxipropiltriethoxisilano

El contenido de los silanos en el adhesivo acuoso es, en términos generales, de más de 1, principalmente de más de 2, de modo particularmente preferido de más de cinco partes en peso por 100 partes en peso de poliuretano; el

contenido de los silanos es generalmente de máximo 30 partes en peso, principalmente de máximo 20 partes en peso, de modo particularmente preferido de máximo 15 partes en peso por 100 partes en peso de poliuretano.

Otros componentes del adhesivo acuoso

El adhesivo según la invención es un adhesivo acuoso.

5 Un componente principal del adhesivo es el poliuretano como aglutinante. El adhesivo se compone preferentemente en al menos 20 % en peso, de modo particularmente preferido en al menos 30 % en peso, de modo muy particularmente preferido en al menos 40 % en peso y principalmente en al menos 50 % en peso o al menos 70 % en peso del poliuretano, respecto del contenido de sólidos, es decir sin agua u otros disolventes líquidos a 21 °C, 1 bar).

10 El adhesivo puede estar compuesto solo del poliuretano y del silano, aparte de agua u otros disolventes que se escapan durante el secado. Sin embargo, también puede contener otros aditivos, por ejemplo otros aglutinantes, materiales de carga, espesantes, adyuvantes de humectación, antiespumantes, reticulantes. Otros aditivos pueden adicionarse al poliuretano o a la dispersión acuosa del poliuretano de manera sencilla.

15 Otros aglutinantes que pueden usarse en mezcla con el poliuretano son principalmente polímeros polimerizados por radicales libres, de preferencia en forma de sus dispersiones acuosas.

20 Polímeros de este tipo se componen de preferencia en al menos 60 % en peso de los llamados monómeros principales, los cuales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{20} , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo que tiene hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Como polímeros pueden mencionarse principalmente aquellos que están compuestos en más del 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{20} (abreviado, poliacrilatos) o aquellos que se componen en más de 60 % en peso, por ejemplo incluso en 100 % en peso de ésteres de vinilo, principalmente acetato de vinilo y etileno (copolímeros de acetato de vinilo/etileno). Como componente de mezcla particularmente se prefieren dispersiones acuosas de copolímeros que se componen de 15-25 % en peso de etileno y 75-85 % en peso de acetato de vinilo.

25 En una forma particular de realización, el adhesivo no contiene otro aglutinante además del poliuretano.

Los otros componentes del adhesivo también pueden ser, por ejemplo, otros agentes de reticulación.

Por ejemplo, se toman en consideración isocianatos bloqueados químicamente, isocianatos encapsulados, uretdionas encapsuladas, biuretas o alofanatos o compuestos con grupos carbodiimida.

30 El agente de reticulación adicional puede enlazarse al poliuretano, pero también puede tratarse de un compuesto que se disuelve o se dispersa en el poliuretano.

El adhesivo no necesita para lograr las propiedades deseadas otros agentes de reticulación; por lo tanto, de preferencia, el adhesivo tampoco contiene otros agentes de reticulación.

35 El contenido de sólidos (todos los componentes aparte de agua u otros disolventes líquidos a 21 °C, 1 bar) se encuentra preferentemente entre 20 y 80 % en peso.

El uso

40 El adhesivo según la invención puede usarse como un adhesivo monocomponente (1K) o bicomponente (2K). En el caso de un adhesivo 2K, antes del uso se adiciona otro aditivo, en general un agente de reticulación, por ejemplo un compuesto de isocianato o de aziridina o, en el presente caso, el silano. Un adhesivo 1K contiene ya el agente de reticulación o no necesita otros aditivos o agentes de reticulación.

El adhesivo según la invención como adhesivo 1K o 2 K.

El adhesivo según la invención es particularmente adecuado como adhesivos de laminación, es decir para pegar de modo duradero películas poliméricas. Las películas poliméricas se pegan unas a otras o con otras piezas moldeadas, por ejemplo piezas moldeadas hechas de madera o de plástico.

45 Como películas poliméricas particularmente se prefieren, por ejemplo, películas de poliésteres como el tereftalato de polietileno, poliolefinas como el polietileno, polipropileno o poli(cloruro de vinilo), de poliacetato, principalmente de películas espumadas de PVC y películas de poliolefinas termoplásticas espumadas (TPO).

Las piezas moldeadas pueden ser piezas moldeadas que se han preparado a partir de fibras sintéticas o naturales o de astillas, que se han aglutinado por medio de un aglutinante para formar una pieza moldeada; también son adecuadas principalmente las piezas moldeadas hechas de plástico, por ejemplo ABS. Las piezas moldeadas pueden tener una forma cualquiera.

- 5 El sustrato o pieza moldeada que van a pegarse pueden tratarse previamente; por ejemplo, pueden recubrirse con promotores de adhesión.

El recubrimiento de los sustratos o las piezas moldeadas con el adhesivo puede efectuarse según procedimientos habituales de aplicación. Después del recubrimiento se efectúa un secado, de preferencia temperatura ambiente o a temperaturas hasta de 80 °C, para retirar agua u otros disolventes.

- 10 La cantidad aplicada de adhesivo es preferentemente de 0,5 a 100 g/m², de modo particularmente preferido de 2 a 80 g/m², de modo muy particularmente preferido de 10 a 70 g/m². Preferentemente se recubre solamente un sustrato (películas) que vaya a pegarse o solamente un lado de la pieza moldeada; sin embargo, también se considera un recubrimiento de ambos sustratos que vayan a pegarse (recubrimiento por ambos lados), o del sustrato y la pieza moldeada.

- 15 Al usar adhesivos 1K, el sustrato o pieza moldeada recubiertos con el adhesivo pueden almacenarse; los sustratos flexibles pueden enrollarse en rodillos, por ejemplo.

Al usar un adhesivo 2K, puede procederse de manera correspondiente, aunque preferiblemente la pieza moldeada se recubre pero la película no se recubre; después de un breve tiempo de almacenamiento (algunas horas), la película debe laminarse.

- 20 Para la pegadura, se unen las piezas que van a pegarse. Luego, el adhesivo se activa térmicamente. La temperatura en la capa de adhesivo es preferentemente de 20 a 200 °C, de modo particularmente preferido de 30 a 180 °C.

La pegadura se efectúa preferentemente bajo presión; para esto, las piezas que van a pegarse pueden prensarse conjuntamente, por ejemplo, con una presión de 0,005 a 5 N/mm².

- 25 Los ensamblajes obtenidos se caracterizan por una resistencia mecánica alta incluso a temperaturas elevadas (resistencia térmica) o en condiciones climáticas muy variadas (resistencia al clima).

El procedimiento según la invención tiene importancia particular en la industria automotriz, de muebles o de calzado, por ejemplo al pegar sustratos flexibles sobre piezas internas de un coche, tales como tableros de mandos, revestimientos interno de las puertas y repisas traseras, o para la fabricación de muebles recubiertos de películas, por ejemplo puertas de cocina o pegadura de piezas de un zapato entre sí.

30 Ejemplos

Materiales usados:

Silanos:

3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano, que puede obtenerse como Geniosil® GF 80 de la compañía Wacker-Chemie GmbH.

3-Glicidoxipropiltriethoxisilano, que puede obtenerse como Geniosil® GF 82 de la compañía Wacker-Chemie GmbH.

- 35 Otros agentes de reticulación (para comparación):

Basonat® F 200 WD, un isocianato auto-emulsionante, mercadeado por la compañía BASF AG para la reticulación de dispersiones acuosas.

Dispersión de poliuretano:

- 40 Luphen® D 200 A, una dispersión acuosa de un poliéster-poliuretano que es mercadeada por la compañía BASF para la laminación industrial.

Preparación de los adhesivos

12,5 partes en peso del agente de reticulación (sólido, sin agua, disolvente) por 100 en peso de poliuretano (sólido, sin agua) se incorporaron agitando a la dispersión de poliuretano Luphen D 200 A.

Ensayo de laminación industrial de muebles:

ES 2 650 725 T3

- 5 38-40 g /m² (sólidos) del adhesivo fueron rociados sobre una pieza moldeada de fibras que tenía una superficie tridimensional, tal como se usa para la fabricación de piezas moldeadas de muebles, se secaron. En una prensa de embutición al vacío usual en el comercio (Bürkle Thermoformer) se laminó una película de PVC (Roxan Tip 5371744 Buche Taunus). La laminación se efectuó a una temperatura de placas de calentamiento de 121 °C, y una presión de 4,5 bares; la presión se mantuvo durante 45 segundos. El tiempo de vacío fue de aproximadamente 6 s.

La pieza moldeada obtenida es laminada hasta el borde con la película.

- 10 El laminado de la pieza moldeada y la película fue almacenado, primero durante 7 días a temperatura ambiente. Después se efectuó un almacenamiento a 75 °C a 90 °C, en cuyo caso la temperatura de almacenamiento fue elevada en 5 °C cada hora, comenzando a 75 °C. Después de cada hora, en los bordes de la pieza moldeada se midió si la película laminada se había encogido, y en cuánto; es decir en cuántos milímetros se había movido el borde de la película desde el borde de la pieza moldeada en dirección hacia el centro del espécimen de ensayo. Mientras más bajo sea este valor, mejor es la resistencia térmica.

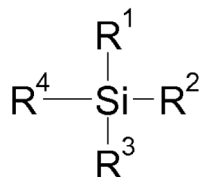
Tabla: Encogimiento de la película en milímetros

Agente de reticulación	75 °C	80 °C	85 °C	90 °C
Sin	1	2	2	3
Basonat F 200 WD	0,3	0,4	0,6	0,7
Silano 1	0,4	0,5	0,6	0,7
Silano 2	0,5	0,7	0,8	0,8

- 15 La tabla muestra que los resultados logrados con los silanos son comparables a aquellos con los agentes reticuladores de isocianato.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un adhesivo acuoso de laminación que contiene un poliuretano y un silano de la fórmula



- 5 en la cual R¹ a R⁴, independientemente entre sí, representan un residuo orgánico, con la condición de que al menos dos de los grupos R¹ a R⁴ representa un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi, para mejorar la resistencia térmica de pegaduras realizadas por medio de dispersiones de poliuretano de películas poliméricas, representando al menos uno de los demás grupos R¹ a R⁴ un residuo orgánico que contiene al menos un grupo epoxi, y pegándose las películas poliméricas unas con otras o con otras piezas moldeadas, por ejemplo piezas moldeadas hechas de madera o de plástico, y estando el poliuretano disperso en agua, es decir, se trata de una dispersión acuosa de poliuretano.
- 10
2. Uso según la reivindicación 1, **que se caracteriza porque** dos o tres de los grupos R¹ a R⁴ representan un grupo alcoxi.
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, **que se caracteriza porque** la composición contiene 1 a 30 partes en peso del silano por 100 partes en peso del poliuretano.
- 15 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **que se caracteriza porque** el poliuretano se compone en al menos un 60 % en peso de diisocianatos, polieterdioles y/o poliesterdioles.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **que se caracteriza porque** el poliuretano contiene grupos aniónicos, principalmente grupos sulfonato o grupos carboxilato.
- 20 6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **que se caracteriza porque** el poliuretano tiene un punto de fusión en el intervalo de -50 a 150 °C, preferentemente de 0 a 100 °C.
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **que se caracteriza porque** el adhesivo se compone en al menos un 40 % en peso del poliuretano, respecto del contenido de sólidos (es decir, sin agua ni disolventes).
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **que se caracteriza porque** el adhesivo es un adhesivo monocomponente (1 K).