(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 651 930**

(51) Int. CI.:

C08G 18/48	(2006.01)	***C08L 29/04***	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08K 5/5415	(2006.01)		
C08L 75/06	(2006.01)		
C09J 175/08	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C09J 175/06	(2006.01)		
C08L 23/08	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/EP2010/054142**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO10118948**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10711399 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2419466**

(54) Título: **Adhesivo de polímeros con dominios cristalinos, poliuretano amorfo y compuestos de silano**

(30) Prioridad:

14.04.2009 EP 09157864

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HARTZ, OLIVER;
WEISS, AXEL;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
MEYER, AXEL y
AYDIN, ORAL

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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 polímeros con dominios cristalinos, poliuretano amorfo y compuestos de silano

La invención se refiere al uso de un adhesivo de dos componentes, en el que el primer componente contiene al menos dos polímeros, de los que al menos uno de los polímeros presenta grupos carboxilo y de los que un primer polímero se selecciona de polímeros que pueden formar dominios cristalinos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y su mezcla y un segundo polímero es un polímero amorfo y en el que el segundo componente contiene al menos un compuesto de silano reactivo frente a grupos carboxilo. El adhesivo puede usarse para la producción de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles con alta resistencia al cambio de las condiciones climáticas. La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles con el uso de adhesivos.

Para la producción de cuerpos compuestos para una instalación en vehículos, por ejemplo para la producción de piezas de revestimiento interior de automóviles, se aplican de manera permanente láminas de plástico adecuadas sobre los cuerpos conformados, por ejemplo de plástico, metal o materiales de fibra por medio de un adhesivo. Para ello pueden emplearse adhesivos de dispersión acuosa a base de poliuretanos. Para mejorar las propiedades técnicas de aplicación se emplearon con frecuencia isocianatos como reticulante. Se desean sistemas libres de isocianato. Por el documento WO 2008/006733 se conocen adhesivos acuosos de poliuretano con compuesto de silanos como aditivos. Las dispersiones de adhesivo conocidas no son óptimas en todos los sentidos, en particular en cuanto al comportamiento frente a la exposición a la intemperie y a la temperatura. El documento US 2002/0002232 A1 describe adhesivos acuosos de poliuretano que contienen un primer poliuretano a base de un poliéster (parcialmente) cristalino, un segundo poliuretano a base de hexanodiol, así como un silano como agente adherente. Los adhesivos pueden usarse para la producción de materiales laminados de lámina. Los cuerpos compuestos moldeados, empleados en automóviles, están expuestos con frecuencia a condiciones climáticas y temperaturas cambiantes. A este respecto, principalmente en el ámbito de flexiones o curvaturas de las piezas moldeadas, con el tiempo puede llevarse a un fallo prematuro del pegado y la lámina de polímero laminada puede desprenderse en algunos puntos de la pieza moldeada. Se desean por lo tanto adhesivos con una alta resistencia al cambio de las condiciones climáticas.

Era objetivo de la invención mejorar adicionalmente las propiedades técnicas de aplicación de dispersiones de poliuretano para la laminación técnica, en particular en cuanto a un buen comportamiento de exposición a la intemperie y a la temperatura de piezas de montaje en vehículos.

Es objeto de la invención el uso de un adhesivo de un primer componente acuoso y de un segundo componente, en el que el primer componente contiene al menos un primer polímero y al menos un segundo polímero distinto del mismo, en el que el primer polímero se selecciona de polímeros que pueden formar dominios cristalinos (en adelante denominados también polímeros cristalinos), copolímeros de etileno y acetato de vinilo y la mezcla de estos polímeros, y el segundo polímero es un polímero amorfo, y en el que al menos uno de los dos polímeros presenta grupos carboxilo, en el que la relación de cantidades en peso del primer polímero con respecto al segundo polímero asciende a de 2:8 a 8:2, y en el que el segundo componente al menos un compuesto de silano reactivo frente a grupos carboxilo. El primer polímero es en particular un polímero que, con respecto a un segundo polímero empleado solo, aumenta la resistencia al cambio de las condiciones climáticas de piezas moldeadas laminadas con lámina producidas con adhesivo.

Los dos componentes se mantienen separados preferentemente hasta la aplicación sobre un sustrato y se mezclan solo directamente antes de la aplicación.

Es objeto de la invención también el uso de un adhesivo de acuerdo con la invención para la producción de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles con alta resistencia al cambio de las condiciones climáticas o para aumentar la resistencia al cambio de las condiciones atmosféricas de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles.

Una alta resistencia al cambio de las condiciones atmosféricas significa que después de más de uno, preferentemente más de cinco o más como diez, de manera especialmente preferente más de 20 ciclos de ensayo de un ensayo de cambio de las condiciones atmosféricas (1 ciclo incluye 4 h de almacenamiento a 90 °C y un 80 % de humedad del aire, 2 h de enfriamiento hasta -30 °C, 4 h de almacenamiento a -30 °C y un 10 % de humedad relativa del aire y 2 h de calentamiento hasta 90 °C) por ejemplo según el ensayo BMW PR 308.2 (2006-04) "Klimatische Prüfung von Klebeverbindungen" (ensayo climático de compuestos adhesivos), no ha resultado ningún desprendimiento visible de una lámina de PVC blanda pegada sobre una probeta.

Un polímero que puede formar dominios cristalinos, es un polímero que presenta dominios cristalinos cuando se encuentra a temperatura ambiente (20 °C) en forma pura como película de polímero. La película de polímero puede componerse a este respecto por completo o en parte de dominios cristalinos, es decir no es completamente amorfa. La presencia de dominios cristalinos puede determinarse mediante mediciones de DSC, por ejemplo mediante determinación de la entalpía de fusión de las cristalitas.

Preferentemente, en el caso del primer polímero se trata de un polímero que presenta un calor de fusión de al

menos 20 J/g, cuando está presente como lámina de polímero. Preferentemente, el primer polímero es cristalino en estado puro y tiene un punto de fusión en el intervalo de 30 a 150 °C.

En una forma de realización, el primer polímero se selecciona del grupo que consiste en

(i) poliuretanos que forman dominios cristalinos, que presentan unidades derivadas de poliesterdioles y
(ii) copolímeros de etileno/acetato de vinilo,

en el que el segundo polímero es un polímero amorfo, que presenta unidades derivadas de polieterdioles.

En una forma de realización, el primer polímero es un poliuretano cristalino y presenta unidades derivadas de poliesterdioles y el segundo polímero es un poliuretano amorfo y presenta unidades derivadas de polieterdioles, en la que al menos uno de los dos poliuretanos presenta grupos carboxilo y la relación de cantidades de peso de la suma de todas las unidades derivadas de poliesterdioles con respecto a la suma de todas las unidades derivadas de polieterdioles asciende preferentemente de 2:9 a 7:2. Preferentemente, el primer componente del adhesivo contiene

(a) 20-80 partes en peso, preferentemente 40-70 partes en peso de al menos un primer polímero, seleccionado de (i) poliuretanos que forman dominios cristalinos con unidades derivadas de poliesterdioles y sin unidades derivadas de polieterdioles y (ii) copolímeros de etileno/acetato de vinilo o su mezcla,
(b) 20-80 partes en peso de al menos un poliuretano amorfo con unidades derivadas de polieterdioles y sin unidades derivadas de poliesterdioles y
(c) 0-50 partes en peso, preferentemente de 10 a 40 partes en peso de otros polímeros distintos de (a) y (b), por ejemplo poli(acetato de vinilo) o dispersiones de copolímero de poliacrilato o dispersiones de estireno/butadieno.

Preferentemente, el primer polímero es un poliuretano y está formado por

a) diisocianatos,
b) poliesterdioles con un peso molecular superior a de 500 a 5000 g/mol,
c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
d) opcionalmente otros compuestos mono- o polivalentes, distintos de a)-c) con grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primario, grupos amino secundario y grupos isocianato.

Se prefieren poliuretanos en los que las unidades de poliéster constituyen el 80-90 % en peso del polímero.

Preferentemente, el segundo polímero es un poliuretano, que está formado por

a) diisocianatos,
b) polieterdioles con un peso molecular de 240 a 5000 g/mol,
c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
d) opcionalmente otros compuestos mono- o polifuncionales, distintos de a)-c) con grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primario, grupos amino secundario y grupos isocianato.

Se prefieren poliuretanos, en los que las unidades de poliéter constituyen del 70-80 % en peso del polímero.

Se prefieren los polieterdioles del segundo polímero seleccionado de politetrahidrofurano y poli(óxido de propileno). Se prefieren los poliesterdioles del primer polímero seleccionado de productos de reacción de alcoholes dihidroxilados con ácidos carboxílicos divalentes y poliesterdioles a base de lactona.

Preferentemente los poliuretanos están formados en cada caso en al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente en al menos el 80 % en peso de diisocianatos, polieterdioles o poliesterdioles. Preferentemente el primer poliuretano contiene poliesterdioles en una cantidad de más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente superior al 30 % en peso, en particular superior al 40 % en peso o superior al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente superior al 60 % en peso, con respecto al primer poliuretano. Preferentemente, el segundo poliuretano contiene polieterdioles en una cantidad de más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente superior al 30 % en peso, en particular superior al 40 % en peso o superior al 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente superior al 60 % en peso, con respecto al segundo poliuretano.

En una forma de realización, el primer componente contiene al menos el 40 % en peso de poliuretanos (amorfos o una mezcla de amorfos y cristalinos), con respecto al contenido en sólidos. En una forma de realización adicional, el primer componente contiene, con respecto al contenido en sólidos, de 10 a 75 partes en peso de copolímeros de etileno/acetato de vinilo como primer polímero.

Preferentemente, al menos el primer poliuretano es cristalino en estado puro. El primer poliuretano tiene preferentemente un punto de fusión superior a 30 °C, en particular superior a 40 °C, de manera especialmente preferente superior a 50 °C o también superior a 60 o superior a 70 °C; en general, el punto de fusión no es superior a 150 °C, en particular no superior a 100 °C. El punto de fusión se encuentra por lo tanto en particular en un intervalo de 30 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 150, y de manera muy especialmente preferente de 50

a 100 °C y en particular de 50 a 80 °C. El segundo poliuretano es amorfo en estado puro. El primer poliuretano tiene preferentemente una entalpía de fusión de más de 20 J/g. La medición del punto de fusión y de la entalpía de fusión tiene lugar a este respecto según el método de calorimetría diferencial de barrido. La medición tiene lugar en películas de poliuretano de un grosor de 200 µm, que se secaron antes de la medición en una estufa de secado de ventilación forzada a 40 °C durante 72 horas. Para preparar la medición se cargan aproximadamente 13 mg del poliuretano en cazuelas. Las cazuelas se cierran, las muestras se calientan hasta 120 °C, se enfrían con 20 K/min y se templan durante 20 horas a 20 °C. Las muestras así preparadas se miden de acuerdo con el método de DSC según la norma DIN 53765, calentándose la muestra con 20 K/min. Como temperatura de fusión se evalúa la temperatura de pico de acuerdo con la norma DIN 53765, la entalpía de fusión se determina tal como en la imagen 4 de la norma DIN 53765.

Son diisocianatos adecuados por ejemplo aquellos de fórmula X(NCO)2, en la que X representa un resto hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de C o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos de este tipo son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-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'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (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 mezclas que consisten en estos compuestos. Los diisocianatos de este tipo se encuentran disponibles en el mercado.

Como mezclas de estos isocianatos son de especial importancia las mezclas de los isómeros estructurales respectivos de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de un 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y un 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además, son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como hexametilendiisocianato o IPDI, ascendiendo la relación de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos con respecto a aromáticos a de 1:9 a 9:1, en particular de 4:1 a 1:4.

Para la formación de los poliuretanos puede emplearse como compuestos, además de los mencionados anteriormente, también isocianatos que portan, además de los grupos isocianato libres otros grupos isocianato con extremos tapados, por ejemplo grupos uretdiona.

En cuanto a las adecuadas formación de película y elasticidad, como poliesterdioles y como polieterdioles se tienen en cuenta particularmente dioles de alto peso molecular, que tienen un peso molecular de más de 500 y hasta 5000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. Se trata en este sentido del peso molecular promedio en número Mn. Mn resulta mediante la determinación del número de grupos terminales (índice de OH).

Los poliesterdioles se conocen por ejemplo de Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 62 a 65. Preferentemente se emplean poliesterdioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes dihidroxilados con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la producción de los poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, opcionalmente, por ejemplo con átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ello se mencionan: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de fórmula general HOOC-(CH2)y-COOH, siendo y un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes dihidroxilados se tienen en cuenta por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodioles, así mismo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de fórmula general HO-(CH2)x-OH, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número entero de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

Además de los poliesterdioles o de los polieterdioles, pueden usarse conjuntamente de manera opcional también policarbonato-dioles, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliesterpolioles.

Opcionalmente, pueden usarse también poliesterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición que presentan grupos hidroxilo de lactonas en moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se tienen en cuenta preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de fórmula general HO-(CH_2)z-COOH, siendo z un número de 1 a 20 y un átomo de H de

una unidad de metileno puede estar sustituido también por un resto alquilo C_1 a C_4. Son ejemplos e-caprolactona, β-propiolactona, g-butirolactona y/o metil-e-caprolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son por ejemplo los alcoholes dihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente estructural para los poliesterpolioles. Los polímeros correspondientes de la e-caprolactona se prefieren especialmente. También los poliesterdioles o polieterdioles inferiores pueden emplease como iniciadores para la producción de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas pueden emplearse también los policondensados químicamente equivalentes correspondientes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Los polieterdioles pueden obtenerse en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo en presencia de BF3 o mediante adición de estos compuestos opcionalmente en mezcla o uno tras otro, 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. Especialmente se prefieren poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y principalmente de 500 a 4500. Se prefieren polieterdioles que se componen en menos del 20 % en peso de óxido de etileno.

Opcionalmente, pueden usarse conjuntamente también polihidroxiolefinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,-ω-dihidroxipolibutadieno, éster α,-ω-dihidroxipolimetacrílico o éster de ácido α,-ω-dihidroxipoliacrílico como monómeros (c1). Los compuestos de este tipo se conocen por ejemplo por el documento EP-A 622 378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse, si es necesario, cuando como dioles se emplean, además de los poliesterdioles o además de los polieterdioles también dioles monoméricos, de bajo peso molecular, distintos de los mismos, con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol. Como dioles monoméricos de bajo peso molecular se emplean principalmente los componentes estructurales de los alcanodioles de cadena corta mencionados para la producción de poliesterpolioles, prefiriéndose los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol. Son ejemplos 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, metilpentanodioles, así mismo se tienen en cuenta dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de fórmula general $HO-(CH_2)x-OH$, en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número entero 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. Se prefiere además neopentilglicol.

Preferentemente, el porcentaje de los poliesterdioles o de los polieterdioles, con respecto a la cantidad total de todos los dioles, asciende a del 10 al 100 % en moles y el porcentaje de los dioles monoméricos, de bajo peso molecular, con respecto a la cantidad total de todos los dioles, asciende a del 0 al 90 % en moles. De manera especialmente preferente, la relación de los dioles poliméricos con respecto a los dioles monoméricos asciende a de 0,1:1 a 5:1, de manera especialmente preferente de 0,2:1 a 2:1.

Para conseguir una dispersabilidad en agua de los poliuretanos, los poliuretanos pueden contener adicionalmente monómeros como componente estructural, que portan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y además al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede convertirse en un grupo hidrófilo. En el siguiente texto, la expresión "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se abrevia con "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos de manera esencialmente más lenta que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para formar la cadena de polímero. El porcentaje de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos de la cantidad total de todos los componentes estructurales de los poliuretanos se calcula en general de manera que la cantidad molar de grupos (potencialmente) hidrófilos, con respecto a la cantidad de peso de todos los monómeros, asciende a de 30 a 1000, preferentemente de 50 a 500 y de manera especialmente preferente de 80 a 300 mmol/kg.

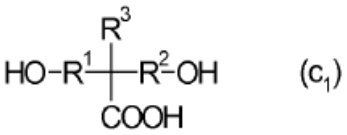
En el caso de los grupos (potencialmente) hidrófilos, puede tratarse de grupos no iónicos o preferentemente de grupos (potencialmente) iónicos. Como grupos hidrófilos no iónicos se tienen en cuenta en particular polietilenglicoléteres de preferentemente 5 a 100, preferentemente de 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido en unidades de poli(óxido de etileno) asciende en general a del 0 al 10, preferentemente del 0 al 6 % en peso, con respecto a la cantidad en peso de todos los monómeros. Monómeros preferidos con grupos hidrófilos no iónicos son poli(óxido de etileno)dioles con al menos el 20 % en peso de óxido de etileno, poli(óxido de etileno)monooles así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que portan un resto polietilenglicol eterificado de forma terminal. Los diisocianatos de este tipo así como procedimientos para su producción se indican en los documentos de patente US-A 3.905.929 y US-A 3.920.598.

Los grupos hidrófilos iónicos son principalmente grupos aniónicos tales como el grupo sulfonato, el grupo carboxilato y el grupo fosfato en forma de sus sales alcalinas o de amonio así como grupos catiónicos tales como grupos amonio, en particular grupos amonio terciario protonados o grupos amonio cuaternario. Grupos hidrófilos potencialmente iónicos son principalmente aquellos que, mediante reacciones sencillas de neutralización, hidrólisis o

cuaternización, pueden convertirse en los grupos hidrófilos iónicos mencionados anteriormente, es decir, por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos amino terciario. Monómeros (potencialmente) iónicos se describen en detalle por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 311-313 y por ejemplo en el documento DE-A 1 495 745.

Como monómeros (potencialmente) catiónicos son de especial importancia práctica principalmente monómeros con grupos amino terciario, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquil-dialquilaminas, componiéndose los restos alquilo y las unidades alcanodiílo de estas aminas terciarias independientemente entre sí de 1 a 6 átomos de C. Además, se tienen en cuenta poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios de nitrógeno con preferentemente dos grupos hidroxilo terminales, tal como son accesibles de manera en sí conocida, por ejemplo mediante alcoxilación de dos aminas que presentan átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de amina, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Los poliéteres de este tipo presentan en general un peso molecular entre 500 y 6000 g/mol. Estas aminas terciarias se convierten, o bien con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos halohídricos o ácidos orgánicos fuertes o mediante reacción con agentes de cuaternización adecuados tales como haluros de alquilo C_1 a C_6 o haluros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros, en las sales de amonio.

Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos se tienen en cuenta habitualmente ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y ácidos sulfónicos que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, principalmente con 3 a 10 átomos de C, tal como se describen también el documento US-A 3.412.054. En particular se prefieren compuestos de fórmula general (c1)



(c1)

en la que R^1 y R^2 representa un (una unidad) alcanodiílo C_1 a C_4 y R^3 representa un (una unidad) alquilo C_1 a C_4 y principalmente ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Además son adecuados los ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos correspondientes tales como ácido 2,3-dihidroxipropanofosfónico.

Por lo demás, son adecuados compuestos de dihidroxilo con un peso molecular de más de 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, que se conocen por el documento DE-A 39 11 827. Estos pueden obtenerse mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico tales como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico en la relación molar 2:1 a 1,05:1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de dihidroxilo son adecuados en particular los monómeros (b2) expuestos como extensores de cadena así como los dioles (b1).

Al menos uno de los poliuretanos, preferentemente tanto el primer como el segundo poliuretano, presentan grupos carboxilo. Los grupos carboxilo pueden introducirse en los poliuretanos mediante los ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos mencionados anteriormente, que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, principalmente con 3 a 10 átomos de C, en particular ácido dimetilolpropiónico.

Como monómeros adicionales con grupos amino reactivos frente a isocianatos se tienen en cuenta ácidos aminocarboxílicos tales como lisina, β-alanina o los aductos mencionados en el documento DE-A 20 34 479 de diaminas diprimarias alifáticas en ácidos carboxílicos o sulfónicos a,β-insaturados. Los compuestos de este tipo obedecen por ejemplo a la fórmula (c2)

H2N-R4-NH-R5-X (c2)

en la que R^4 y R^5 representan independientemente entre sí una unidad alcanodiílo C_1 a C_6, preferentemente etileno y X representa COOH o SO_3H. Compuestos especialmente preferidos de fórmula (c2) son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las sales alcalinas correspondientes, prefiriéndose especialmente Na como contraión. Además se prefieren especialmente los aductos de las diaminas diprimarias alifáticas mencionadas anteriormente en ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-B 1 954 090.

Siempre que se empleen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión en la forma iónica puede tener lugar antes, durante, sin embargo preferentemente después de la poliadición de isocianato, dado que los monómeros iónicos con frecuencia solo se disuelven con dificultad en la mezcla de reacción. Son agentes de neutralización por ejemplo amoniaco, NaOH, trietanolamina (TEA) triisopropilamina (TIPA) o morfolina, o sus derivados. De manera especialmente preferente, los grupos sulfonato o carboxilato se encuentran en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contraión.

Monómeros polifuncionales, que son opcionalmente también constituyentes del poliuretano, sirven en general para la reticulación o la extensión de cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más de dihidroxilados, aminas con 2 o grupos amino más de primarios y/o secundarios así como compuestos que además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios. Los alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o reticulación, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerol o azúcar. Así mismo se tienen en cuenta monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo portan un grupo adicional reactivo frente a isocianatos tales como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primario y/o secundario, por ejemplo monoetanolamina. Poliaminas con 2 o más grupos amino primario y/o secundario se emplean principalmente cuando la extensión de cadena o reticulación tendrá lugar en presencia de agua dado que las aminas reaccionan, por regla general, más rápido que los alcoholes o agua con isocianatos. Esto es con frecuencia necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molecular. En tales casos se procede de modo que se producen prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan estos rápidamente en agua y a continuación se extiende la cadena o se reticulan mediante adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a isocianatos. Aminas adecuadas para ello son en general aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino seleccionados del grupo de los grupos amino primario y secundario. Ejemplos de ello son diaminas tales como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, 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 tales como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano. Las aminas pueden emplearse también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las quetiminas correspondientes (véase por ejemplo el documento CA-A 1 129 128), quetazinas (véase por ejemplo el documento US-A 4.269.748) o sales de amina (véase el documento US-A 4.292.226). También oxazolidinas, tal como se usan por ejemplo en el documento US-A 4.192.937, representan poliaminas con extremos tapados, que pueden emplearse para la producción de los poliuretanos de acuerdo con la invención para la extensión de cadena de los prepolímeros. En el caso del uso de poliaminas tapadas en los extremos de este tipo, estas se mezclan en general con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla se mezcla a continuación con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de modo que se liberan hidrolíticamente las poliaminas correspondientes. Preferentemente, se usan mezclas de di- y triaminas, de manera especialmente preferente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA). Los poliuretanos contienen preferentemente del 1 al 30, de manera especialmente preferente del 4 al 25 % en moles, con respecto a la cantidad total de todos los componentes estructurales de una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos. Para el mismo fin, pueden emplearse también isocianatos más de difuncionales. Son compuestos comercialmente disponibles por ejemplo el isocianurato o el biuret del hexametilendiisocianato.

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

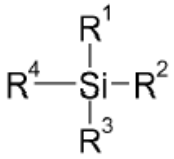
En el campo de la química del poliuretano se conoce en general cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante la elección de los porcentajes de los monómeros reactivos entre sí así como de la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, los componentes así como sus cantidades molares respectivas se seleccionan de modo que la relación A : B con

A la cantidad molar de grupos isocianato y
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,
asciende a de 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente de 0,8 : 1 a 1,5, de manera especialmente preferente de 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De manera muy especialmente preferente, la relación A : B se encuentra lo más cerca posible de 1 : 1. Los monómeros empleados portan, de media, habitualmente de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, de manera especialmente preferente 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar isocianatos en una reacción de adición.

La poliadición de los componentes estructurales para la producción del poliuretano tiene lugar preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente hasta 150 °C a presión normal o a presión autógena. La producción de poliuretanos, o de dispersiones acuosas de poliuretano es conocida por el experto. Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo en el sentido de la invención son copolímeros que están formados, principalmente, es decir en más del 50 % en peso, preferentemente en al menos el 60 % en peso o también en el 100 % en peso de monómeros de etileno y acetato de vinilo. La relación en peso de etileno/acetato de vinilo es a este respecto preferentemente inferior o igual a 1, en particular inferior a 0,66 o inferior a 0,4. Otros monómeros pueden ser por ejemplo éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico en cantidades del 0 a menos del 50 % en peso, en particular del 1 a menos del 35 % en peso.

Los poliuretanos y los copolímeros de etileno/acetato de vinilo se encuentran preferentemente como dispersión acuosa y se usan en esta forma.

El compuesto de silano empleado en el adhesivo que va a usarse de acuerdo con la invención tiene preferentemente la fórmula



en la que R^1 a R^4 independientemente entre sí representan un resto orgánico o representan un grupo hidroxilo, con la condición de que al menos dos de los grupos R^1 a R^4 representan grupos seleccionados de grupos hidroxilo y grupos alcoxi y al menos uno de los grupos restantes R^1 a R^4 representa un resto orgánico, que contiene al menos un grupo funcional, seleccionado de grupos amino primario, grupos amino secundario, grupos ácido, grupos anhídrido de ácido, grupos carbamato, grupos isocianato, grupos hidroxilo y grupos epoxi.

Preferentemente, dos o tres, de manera especialmente preferente tres de los grupos R^1 a R^4 representan un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. En general se trata de grupos alcoxi, en el uso posterior, los grupos alcoxi hidrolizan para dar grupos hidroxi, que entonces reaccionan adicionalmente o reticulan. En particular se trata de un grupo alcoxi C_1 a C_9, preferentemente de un grupo alcoxi C_1 a C_6, de manera especialmente preferente de un grupo alcoxi C_1 a C_3, de manera muy especialmente preferente se trata de un grupo metoxi o etoxi, en particular de un grupo metoxi.

Los grupos R^1 a R^4 restantes representan un resto orgánico, cuyo peso molecular es en general inferior a 500 g/mol, en particular inferior a 200 g/mol, de manera especialmente preferente inferior a 150 o inferior a 100 g/mol. En el caso de los grupos R^1 a R^4 restantes, puede tratarse por ejemplo de grupos hidrocarburo alifáticos o aromáticos o grupos hidrocarburo con constituyentes tanto alifáticos, cicloalifáticos, como aromáticos. Al menos uno de los grupos restantes R^1 a R^4 representa un resto orgánico que contiene al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo amino primario o secundario, un grupo ácido, grupo anhídrido de ácido, grupo carbamato, grupo hidroxilo, grupo isocianato o un grupo epoxi. Como grupo funcional, se prefieren de manera especialmente preferente el grupo amino primario o secundario, grupo epoxi, en particular grupo glicidilo o el grupo carbamato. Se prefiere especialmente el grupo epoxi, en particular el grupo glicidilo. Los grupos R^1 a R^4 restantes pueden contener también varios grupos funcionales, por ejemplo dos grupos amino primario, dos grupos amino secundario o un grupo amino primario y un grupo amino secundario.

En el caso de los silanos preferidos, tres de los restos R^1 a R^4 representan un grupo hidroxi o alcoxi (preferentemente grupo alcoxi, véase anteriormente) y el resto restante representa un resto orgánico con al menos un grupo funcional. Así mismo se prefieren silanos en los que dos de los restos R^1 a R^4 representan un grupo hidroxi o alcoxi (preferentemente grupo alcoxi, véase anteriormente) y los dos restos restantes representan en cada caso un resto orgánico con al menos un grupo funcional. Especialmente se prefieren glicidoxialquiltrialcoxisilanos con en cada caso 1 a 5 átomos de C en los grupos alquilo y alcoxi. Como silanos se tienen en cuenta por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, anhídrido de ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo.

Los silanos adecuados son en particular de bajo peso molecular y tienen un peso molecular inferior a 5000, en particular inferior a 2000, de manera especialmente preferente inferior a 1000 y de manera muy especialmente preferente inferior a 500 g/mol; el peso molecular se encuentra en general por encima de 50, en particular por encima de 100 o 150 g/mol.

Los compuestos de silano se emplean preferentemente en cantidades de más de 0,2, en particular más de 1 o más de 2 partes en peso sobre 100 partes en peso de poliuretano, y preferentemente como máximo 30, en particular como máximo 20, de manera especialmente preferente como máximo 10 partes en peso sobre 100 partes en peso de poliuretano.

Un constituyente principal del primer componente de adhesivo es la mezcla de los polímeros primero y segundo como aglutinante. El primer componente de adhesivo se compone preferentemente en al menos el 20 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente en al menos el 40 % en peso y en particular en al menos el 50 % en peso, o en al menos el 70 % en peso de la mezcla de los polímeros primero y segundo, con respecto al contenido en sólidos, es decir, sin agua u otros disolventes líquidos a 21 °C y 1 bar. El primer componente de adhesivo es acuoso, es decir, contiene agua como principal o único disolvente o agente de dispersión.

El primer componente de adhesivo puede componerse únicamente de la mezcla de los polímeros primero y segundo, aparte de agua u otros disolventes, que escapan durante el secado. Este puede contener también otros aditivos, por ejemplo otros aglutinantes, estabilizadores, materiales de relleno, espesantes, agentes auxiliares de humectación, antiespumantes, reticulantes, agentes antienvejecimiento, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles,

agentes de mateado y agentes de neutralización. Otros aditivos pueden añadirse de manera sencilla a la mezcla de los polímeros primero y segundo, o a su dispersión acuosa. Como estabilizadores son adecuados en principio aquellos estabilizadores tal como se usan habitualmente en dispersiones acuosas. A composiciones de dispersión de polímero muy estables en almacenamiento llevan los estabilizadores seleccionados del grupo que comprende agentes humectantes, celulosa, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona así como mezclas de los mismos. Es objeto de la invención por lo tanto también, un adhesivo tal como se describió anteriormente, caracterizado porque este contiene al menos un aditivo adicional que se selecciona de aglutinantes adicionales, estabilizadores, materiales de relleno, espesantes, agentes auxiliares de humectación, antiespumantes, reticulantes, agentes antienvejecimiento, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles, agentes de mateado y agentes de neutralización.

Como aglutinantes adicionales, que pueden usarse en mezcla con los polímeros primero y segundo, se tienen en cuenta en particular polímeros polimerizados por radicales, preferentemente en forma de sus dispersiones acuosas. Los polímeros de este tipo se componen preferentemente en al menos el 60 % en peso de los denominados monómeros principales, seleccionados de (met)acrilatos de alquilo C_1 a C_{20}, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Como polímeros pueden mencionarse en particular aquellos que están construidos en más del 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo C_1-C_{20} (poliacrilatos), o aquellos que se componen en más del 60 % en peso de estireno y 1,3-butadieno (copolímeros de estireno/butadieno, en particular copolímeros de estireno/butadieno carboxilados). Los copolímeros de estireno/butadieno carboxilados están formados por estireno, butadieno y al menos un monómero etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales, con al menos un grupo carboxilo, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico etc., preferentemente ácido acrílico.

En una forma de realización particular, el adhesivo no contiene, además de los polímeros primero y segundo, ningún tipo adicional de aglutinantes. En otra forma de realización, el adhesivo contiene de 10 a 50 partes en peso, o de 20 a 50 partes en peso, o de 30 a 50 partes en peso, con respecto a la suma de todos los polímeros de adhesivo, de los polímeros primero y segundo, distintos aglutinantes adicionales, preferentemente poliacrilatos y/o copolímeros de estireno/butadieno.

En el caso de los constituyentes adicionales del adhesivo puede tratarse por ejemplo también de reticulantes adicionales. Se tienen en cuenta por ejemplo isocianatos bloqueados químicamente, isocianatos encapsulados, uretdionas encapsuladas, biurets o alofanatos o compuestos con grupos carbodiimida. El reticulante adicional puede estar unido al poliuretano, pero puede tratarse también de un compuesto que está disuelto o distribuido en el poliuretano. El adhesivo no necesita, para alcanzar las propiedades deseadas, ningún reticulante adicional, preferentemente el adhesivo no contiene por lo tanto tampoco ningún reticulante adicional.

Son especialmente ventajosas composiciones que están libres de disolventes orgánicos, en particular libres de los denominados VOC (*Volatile Organic Compounds*) y/o libres de plastificantes. Tanto los plastificantes como los disolventes orgánicos son desventajosos desde el punto de vista ecotoxicológico y de la higiene en el trabajo. Los plastificantes pueden migrar a la superficie y llevar al fallo de un pegado o llevar a que la superficie sea pegajosa, lo que lleva a que se ensucien las juntas de pegado. También los disolventes son indeseados, dado que, por su parte, pueden conllevar un potencial de riesgo adicional al calentarse y al aplicarse el adhesivo y porque migran así mismo por otra parte y pueden emitirse durante un largo tiempo al medio ambiente y a materiales que se encuentran en contacto con el adhesivo, y puede influirse en estos negativamente, o llevar al fallo del pegado. Por lo tanto, en el caso del primer componente de adhesivo se trata preferentemente de un sistema acuoso con agua como único disolvente o como único medio de dispersión. El contenido en sólidos, es decir, el contenido de todos los constituyentes excepto agua u otras sustancias líquidas a 21 °C y 1 bar, se encuentra preferentemente entre el 20 y el 80 % en peso.

Es objeto de la invención también el uso de una composición que contiene al menos un primer polímero y al menos un segundo polímero distinto del mismo, en el que el primer polímero se selecciona de polímeros que pueden formar dominios cristalinos y copolímeros de etileno y acetato de vinilo, y el segundo polímero es un polímero amorfo, y en el que al menos uno de los dos polímeros presenta grupos carboxilo, en el que la relación de cantidades en peso del primer polímero con respecto al segundo polímero asciende a de 2:8 a 8:2, para la producción de un adhesivo descrito anteriormente. Es objeto de la invención también el uso de un adhesivo descrito anteriormente para la producción de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles con alta resistencia al cambio de las condiciones climáticas.

El adhesivo puede usarse como adhesivo de dos componentes (2C). En el caso de un adhesivo 2C, antes del uso de un aditivo adicional, se añade en general un reticulante, en el presente caso, el silano. El adhesivo es especialmente adecuado como aditivo de laminación, en particular para la producción de cuerpos compuestos mediante pegado permanente de primeros sustratos flexibles, de gran superficie, sobre cuerpos moldeados sólidos como segundo sustrato. Los primeros sustratos de gran superficie se seleccionan en particular de láminas de polímero, papel, láminas de metal, chapas de madera y velos de fibra de fibras naturales o sintéticas. Estos se pegan entre sí o preferentemente con cuerpos moldeados sólidos, por ejemplo piezas moldeadas de metal, metal lacado, madera, materiales derivados de la madera, materiales de fibra o plástico.

Es objeto de la invención también un procedimiento para la producción de piezas moldeadas laminadas con lámina , en particular para la construcción de automóviles, en el que

a) se proporciona un primer componente de adhesivo descrito anteriormente y un segundo componente de adhesivo descrito anteriormente, una lámina de polímero y una pieza moldeada prevista por ejemplo para la instalación en un automóvil,
b) los componentes de adhesivo se mezclan y se aplican sobre la lámina de polímero y/o sobre la pieza moldeada y
c) a continuación la lámina de polímero se pega bajo presión y/o aumento de temperatura con la pieza moldeada.

Los cuerpos compuestos producidos de acuerdo con la invención pueden presentar entre el primer sustrato y la capa de adhesivo y/o entre el segundo sustrato y la capa de adhesivo, adicionalmente capas de polímero para mejorar la adherencia. Los sustratos o piezas moldeadas que van a pegarse pueden estar pretratados con agentes adherentes. Debido a las propiedades de adherencia ya adecuadas del adhesivo, no es obligatoriamente necesaria la aplicación de imprimaciones.

Se prefieren especialmente como primer sustrato láminas de polímero. Como lámina de polímero se entienden en particular plásticos planos flexibles con un grosor de 0,05 milímetros a 5 milímetros, que puede enrollarse. Por lo tanto, además de "láminas" en el sentido estricto de grosores inferiores a 1 mm, también cintas de sellado, tal como se usan normalmente para el sellado de túneles, tejados o bañeras en un grosor de normalmente 1 a 3 mm, en casos especiales incluso en un grosor de hasta como máximo 5 mm. Las láminas de plástico de este tipo se producen habitualmente mediante extensión, colada, calandrado o extrusión y normalmente se encuentran comercialmente disponibles en rollos o se producen in situ. Estas pueden formarse en una sola capa o en varias capas. El plástico de las láminas de polímero es preferentemente un plástico termoplástico, por ejemplo poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas termoplásticas (TPO) tales como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), en particular PVC blando, poliacetatos, copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), ASA (acrilonitrilo/estireno/éster de ácido acrílico), PUR (poliuretano), PA (poliamida), poli(met)acrilatos, policarbonatos, o sus aleaciones de plástico, en particular también láminas de PVC espumadas y láminas de poliolefina termoplásticas espumadas (TPO). Se prefieren especialmente PVC y poliolefinas termoplásticas (TPO).

En el caso de las piezas moldeadas, puede tratarse también de piezas moldeadas que están formadas por fibras sintéticas o naturales o virutas, que están unidas por un aglutinante para formar una pieza moldeada; en particular son adecuadas también piezas moldeadas de plástico, por ejemplo ABS. Las piezas moldeadas pueden tener cualquier forma.

El recubrimiento de los sustratos o piezas moldeadas con el adhesivo puede tener lugar de acuerdo con procedimientos de aplicación habituales, por ejemplo mediante un procedimiento de aplicación por pulverización, extensión, con rasqueta, con troquel, con cilindro o colada. Se prefiere una aplicación por pulverización.

La cantidad de plástico aplicada asciende preferentemente a de 0,5 a 100 g/m2, de manera especialmente preferente de 2 a 80 g/m2, de manera muy especialmente preferente de 10 a 70 g/m2, con respecto a adhesivo. Preferentemente se recubre o bien solo un sustrato que va a pegarse, por ejemplo solo la lámina o solo la pieza moldeada por un lado. Se tiene en cuenta sin embargo también un recubrimiento de ambos sustratos que van a pegarse, o de lámina y pieza moldeada. Después del recubrimiento tiene lugar habitualmente un secado, preferentemente a temperatura ambiente o temperaturas hasta 80 °C, para retirar el agua u otros disolventes.

El sustrato recubierto con uno o dos componentes de adhesivo o pieza moldeada puede almacenarse antes del pegado. Pueden enrollarse sustratos flexibles por ejemplo sobre rollos. Para el pegado se juntan las partes que van a pegarse. El adhesivo se activa térmicamente. La temperatura en la capa de adhesivo asciende preferentemente a al menos 30 °C o al menos 50 °C, por ejemplo de 30 a 200 °C, o de 50 a 180 °C o de 60 a 80 °C. El pegado tiene lugar preferentemente bajo presión. Para ello pueden prensarse entre sí por ejemplo las piezas que van a pegarse con una presión de al menos 0,005 o al menos 0,01 o al menos 0,08 N/mm2, por ejemplo de 0,005 a 5 N/mm2 o de 0,01 a 0,8 N/mm2. La presión de compresión puede generarse por ejemplo mediante la aplicación de una subpresión entre lámina y sustrato o mediante presión atmosférica.

Los cuerpos compuestos obtenidos se caracterizan por alta resistencia mecánica también a temperaturas elevadas (resistencia térmica) o en condiciones climáticas que cambian considerablemente (resistencia a las condiciones climáticas).

Tiene especial importancia el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de piezas de montaje para vehículos. Se prefiere especialmente el uso del adhesivo para la producción de piezas de revestimiento interior para automóviles. Son ejemplos de piezas de revestimiento interior de este tipo revestimientos interiores de puertas, cuadros de mando, tableros de instrumentos, percheros, revestimiento interior de techo acabados, revestimiento interior de techo deslizante, consolas centrales, guanteras, parasoles, columnas, tiradores y manillares, grupos espaciales de suelo, plataformas de carga y maleteros así como paredes de camarotes y puertas traseras de camionetas de reparto y camiones. Para ello se usa en particular un procedimiento de embutición profunda a vacío o una laminación a presión en el procedimiento de sellado. En el procedimiento de embutición profunda a vacío se

aplica el adhesivo sobre el cuerpo moldeado. A continuación tiene lugar opcionalmente una ventilación, por ejemplo a temperatura ambiente o en el canal de secado a preferentemente como máximo 40 °C. Normalmente, la lámina que va a pegarse, por ejemplo una lámina decorativa de material impermeable al aire, se sujeta en un bastidor de manera hermética al aire. Por debajo de la lámina se encuentra un semimolde inferior sobre el que se coloca el cuerpo moldeado. El semimolde inferior y el cuerpo moldeado son perforados o permeables al aire. El aparato está terminado hacia abajo adicionalmente de manera estanca al aire. Al aspirar el aire de este dispositivo se ajusta ahora la lámina a la presión atmosférica que pesa sobre su superficie exactamente al cuerpo moldeado. La lámina se calienta antes de la aplicación del vacío, o subpresión. La lámina es impermeable al aire debido al vacío o subpresión generados. En el procedimiento de laminación a presión, el adhesivo se aplica así mismo al cuerpo moldeado y opcionalmente a la lámina que va a pegarse, al menos sin embargo al cuerpo moldeado. A continuación tiene lugar opcionalmente una ventilación, normalmente a temperatura ambiente o en el canal de secado a preferentemente como máximo 40 °C. El pegado de cuerpos moldeados con la lámina tiene lugar tras activación con calor con ensamblaje y presión. Las láminas usadas en este caso son con frecuencia láminas decorativas de plástico y presentan una estructura de superficie. Esta estructura de superficie sobre la lámina de plástico puede estamparse por ejemplo antes, durante o después del pegado.

Ejemplos

Todos los datos de porcentaje son datos en peso, cuando no se indica lo contrario. El dato de un contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa. La determinación de la viscosidad puede tener lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219 a una temperatura de 23 °C con un viscosímetro de rotación.

Sustancias empleadas:

Silano: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, que puede obtenerse como Geniosil® GF 80 (Wacker-Chemie GmbH)

Poliuretano cristalino:

Luphen® D 207 E; dispersión acuosa de un elastómero de poliéster-poliuretano con unidades derivadas de poliesterdioles, que se comercializan por BASF SE como materia prima adhesiva para laminaciones técnicas. Tras la formación de película de la dispersión se genera una película de polímero que contiene dominios cristalinos.
Contenido en sólidos 45 % en peso; pH 6,5-8,5; viscosidad 50-180 mPa s (23 °C, 250 s^{-1}).

Poliuretano amorfo, PU-1:

Dispersión de un poliuretano producido a partir de poli(tetrahidrofurano) con peso molecular Mn aproximadamente 2000, ácido dimetilolpropiónico, isoforondiisocianato y isoforondiamina, neutralizada con trietilamina. Tras la formación de película de la dispersión se genera una película de polímero, que no contiene ningún dominio cristalino.
Contenido en sólidos 50 % en peso, valor K 40, viscosidad 68 mPas, pH 6,8 (23 °C).

Poliuretano amorfo, PU-2:

Dispersión de un poliuretano producido a partir de poli(óxido de propileno) con peso molecular Mn aproximadamente 2000, ácido dimetilolpropiónico, neopentilglicol, toluilendiisocianato, neutralizada con NaOH. Tras la formación de película de la dispersión se genera una película de polímero, que no contiene ningún dominio cristalino.
Contenido en sólidos 40 % en peso, valor K 47, viscosidad 167 mPas, pH 7,6.

Copolímero de etileno/acetato de vinilo:

Airflex® EP 17; dispersión al 60 % en peso de un copolímero de etileno/acetato de vinilo; viscosidad 3800 +/- 1000 mPa s (Brookfield RVT, husillo 3, 20 rpm); pH 4-5 (23 °C)

Producción de los adhesivos:

Los componentes de dispersión (véase la Tabla 1) se disponen previamente en un recipiente agitado y a continuación se añadió el silano. Los adhesivos caracterizados con V son composiciones comparativas no de acuerdo con la invención.

Tabla 1:

Adhesivo	Primer polímero 1)	Segundo polímero 1)	Silano
K1	52,1 % de Luphen® D 207E	46,9 % de PU-1	1,0 %
K2	45,0 % de Airflex ® EP 17	54,0 % de PU-1	1,0 %
K3	43,3 % de Airflex ® EP 17	51,7 % de PU-2	5,0 %
V1	-	99,0 % de PU-1	1,0 %
V2	-	95,0 % de PU-1	5,0 %
V3	52,7 % de Luphen® D 207E	47,3 % de PU-1	-
V4	45,5 % de Airflex ® EP 17	54,5 % de PU-1	-

(continuación)

Adhesivo	Primer polímero [1)]	Segundo polímero [1)]	Silano
V5	52,7 % de Luphen® D 207E	47,3 % de PU-2	-
V6	45,5 % de Airflex ® EP 17	54,5 % de PU-2	-
[1)] Datos de cantidades en % en peso, con respecto a contenido en sólidos			

Ensayo de la resistencia en la prueba de cambio de las condiciones climáticas

Se secaron 100-110 g /m^2 del adhesivo (húmedo) sobre una pieza moldeada (Rocholl GmbH, Narbung: Ford Flour Grain 89/030, 40 µm) compuesto por ABS (Sabic, Cycolac G360 Standardschwarz), que se usa para la producción de piezas interiores de automóviles, se aplicó con ayuda de un pulverizador de aire comprimido (Krautzberger GmbH, HS-25 HVLP) y se secó durante 90 minutos a temperatura ambiente. La pieza moldeada tiene forma de V en sección transversal. La longitud del canto exterior asciende a 200 mm, la de la anchura a 145 mm. El ángulo en el centro del canto superior asciende a 105°. Una lámina de PVC blando (Benecke Kaliko, Yorn", n.º de material V3569838Z1750A, color: netro, grosor: 1,2 mm, longitud 160 mm) se laminó sobre el sustrato de ABS. La laminación termoactivada tuvo lugar con ayuda de una prensa de plato inferior móvil Thermoform (Bürkle, modelo Lamp 0909/60) en un proceso de laminación por embutición profunda a vacío. Después de un tiempo de precalentamiento de 80 s y aplicación de vacío en el plazo de 60 s, se laminó a 4,5 bar durante 45 segundos a una temperatura de prensa de 121 °C.

La pieza moldeada laminada se expuso en una estufa de ensayo de condiciones climáticas (Weiss Umwelttechnik GmbH, SB/22/300/40) al siguiente ciclo de pruebas:

1) 4 horas de almacenamiento a 90 °C (80 % de humedad relativa del aire)
2) 2 horas de enfriamiento a -30 °C
3) 4 horas de almacenamiento a -30 °C (10 % de humedad relativa del aire)
4) 2 horas de calentamiento a 90 °C

Tras ejecutarse un ciclo de prueba completo, se examina el cuerpo compuesto en cuanto al desprendimiento de la lámina de PVC blando del sustrato. El ciclo de prueba se repite hasta que se hacían visibles los primeros desprendimientos. Para la evaluación se establece el número máximo de ciclos de ensayo que resiste un cuerpo compuesto sin desprendimientos. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Tabla 2:

Adhesivo	Número de ciclos sin desprendimiento
K1	24
K2	18
K3	14
V1	0
V2	0
V3	0
V4	0
V5	0
V6	0

La tabla 2 muestra claramente las ventajas del uso de acuerdo con la invención, presentando los cuerpos compuestos un comportamiento claramente mejor con respecto a la resistencia al cambio de las condiciones atmosféricas que las composiciones comparativas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de un primer componente acuoso y de un segundo componente como adhesivo, en el que el primer componente contiene al menos un primer polímero y al menos un segundo polímero distinto del mismo,
en el que el primer polímero se selecciona de polímeros que pueden formar dominios cristalinos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y su mezcla,
y el segundo polímero es un poliuretano amorfo,
y en el que al menos uno de los dos polímeros presenta grupos carboxilo, en donde la relación de cantidades en peso del primer polímero con respecto al segundo polímero asciende a de 2:8 a 8:2, y
en el que el segundo componente contiene al menos un compuesto de silano reactivo frente a grupos carboxilo y
en el que el segundo polímero es un poliuretano amorfo, que presenta unidades derivadas de polieterdioles.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el primer polímero presenta un calor de fusión de al menos 20 J/g medido de acuerdo con la norma DIN 53765, cuando está presente como lámina de polímero.

3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el primer polímero se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos que forman dominios cristalinos, que presentan unidades derivadas de poliesterdioles y copolímeros de etileno/acetato de vinilo.

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el primer polímero es un poliuretano y presenta unidades derivadas de poliesterdioles y el segundo polímero es un poliuretano y presenta unidades derivadas de polieterdioles,
y en el que al menos uno de los dos poliuretanos presenta grupos carboxilo, en donde la relación de cantidades en peso de la suma de todas las unidades derivadas de poliesterdioles con respecto a la suma de todas las unidades derivadas de polieterdioles asciende a de 2:9 a 7:2.

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el primer componente contiene

(a) 20-80 partes en peso de al menos un primer polímero, seleccionado de (i) poliuretanos que forman dominios cristalinos con unidades derivadas de poliesterdioles y sin unidades derivadas de polieterdioles y (ii) copolímeros de etileno/acetato de vinilo o su mezcla,
(b) 20-80 partes en peso de al menos un poliuretano amorfo con unidades derivadas de polieterdioles y sin unidades derivadas de poliesterdioles y
(c) 0-50 partes en peso de otros polímeros distintos de (a) y (b).

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el primer polímero es un poliuretano, formado por

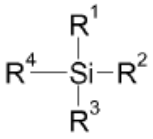
a) diisocianatos,
b) poliesterdioles con un peso molecular superior a de 500 a 5000 g/mol,
c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
d) opcionalmente otros compuestos mono- o polifuncionales, distintos de a)-c) con grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primario, grupos amino secundario y grupos isocianato,

y el segundo polímero está formado por

a) diisocianatos,
b) polieterdioles con un peso molecular de 240 a 5000 g/mol,
c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
d) opcionalmente otros compuestos mono- o polifuncionales, distintos de a)-c) con grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primario, grupos amino secundario y grupos isocianato.

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el segundo polímero es un poliuretano, que presenta unidades derivadas de polieterdioles y los polieterdioles se seleccionan de politetrahidrofurano y poli(óxido de propileno) y porque el primer polímero es un poliuretano y presenta unidades derivadas de poliesterdioles y los poliesterdioles se seleccionan de productos de reacción de alcoholes dihidroxilados con ácidos carboxílicos divalentes y poliesterdioles a base de lactona.

8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de silano presenta la fórmula



,

en la que R^1 a R^4 independientemente entre sí representan un resto orgánico o representan un grupo hidroxilo, con la condición de que al menos dos de los grupos R^1 a R^4 representan grupos seleccionados de grupos hidroxilo y grupos alcoxi y al menos uno de los grupos restantes R^1 a R^4 representa un resto orgánico, que contiene al menos un grupo funcional, seleccionado de grupos amino primario, grupos amino secundario, grupos ácido, grupos anhídrido de ácido, grupos carbamato, grupos isocianato, grupos hidroxilo y grupos epoxi.

9. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** dos o tres de los grupos R^1 a R^4 representan un grupo alcoxi.

10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de silano es un glicidoxialquiltrialcoxisilano con en cada caso 1 a 5 átomos de C en los grupos alquilo y en los grupos alcoxi.

11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se emplean más de 0,2 y como máximo 30 partes en peso del silano sobre 100 partes en peso de polímeros.

12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** contiene al menos un aditivo adicional que se selecciona de aglutinantes adicionales, estabilizadores, cargas, espesantes, agentes auxiliares de humectación, antiespumantes, reticulantes, agentes antienvejecimiento, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles, agentes de mateado y agentes de neutralización adicionales.

13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los poliuretanos están dispersados en agua, es decir, se trata de una dispersión acuosa de poliuretano.

14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el primer polímero es un poliuretano cristalino en estado puro y tiene un punto de fusión en el intervalo de 30 a 150 °C.

15. Uso de un adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para la producción de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles con alta resistencia al cambio de las condiciones climáticas.

16. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas laminadas con lámina para la construcción de automóviles, en el que

a) se proporcionan un primer componente de adhesivo y un segundo componente de adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, una lámina de polímero y una pieza moldeada prevista para la instalación en un automóvil,
b) los componentes de adhesivo se mezclan y se aplican sobre la lámina de polímero y/o sobre la pieza moldeada y
c) a continuación la lámina de polímero se pega bajo presión y/o aumento de temperatura con la pieza moldeada.

17. Cuerpo compuesto a partir de un cuerpo moldeado sólido sobre el que está pegada una lámina flexible con un adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.