

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 926**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/EP2012/070108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12770133 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2766405**

54 Título: **Adhesivos de contacto en frío**

30 Prioridad:

14.10.2011 EP 11185228

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

05.07.2018

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Str., 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUS, HARALD;
ARNDT, WOLFGANG y
WINTERMANTEL, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 674 926 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

Adhesivos de contacto en frío

5 La presente invención se refiere a una dispersión de poliuretano acuosa, adhesivos de contacto en frío que comprenden dicha dispersión de poliuretano, un procedimiento de creación de una unión adhesiva y al uso de dichos adhesivos de contacto en frío para crear una unión adhesiva.

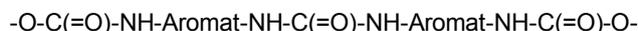
Los adhesivos basados en dispersiones de poliuretano acuosas se han establecido por todo el mundo en la demanda de aplicaciones industriales, por ejemplo en la producción de calzado, para la unión de partes en interiores de automóvil o sustratos textiles o en el laminado de películas. La producción de dispersiones acuosas de poliurea-poliuretano o poliuretano también se conoce de manera general en la técnica.

10 Cuando se usan dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea o poliuretano como adhesivos, se emplea con frecuencia un procedimiento de activación térmica. En el presente procedimiento, se aplica la dispersión a un sustrato y la posterior evaporación completa del agua de la capa adhesiva se activa por medio de calor, por ejemplo usando una lámpara de infra-rojos. Esto transfiere el adhesivo a un estado pegajoso. Normalmente, la temperatura necesaria se designa como la temperatura de activación.

15 Los adhesivos basados en dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea o poliuretano apropiados para el procedimiento de activación térmica se mencionan, a modo de ejemplo, en el documento US 4.870.129. Esta patente hace referencia a un adhesivo que consiste sustancialmente en una disolución acuosa o dispersión de poliuretano que contiene grupos sulfonato y/o carboxilato químicamente incorporados. El poliuretano se prepara a partir de una mezcla de al menos dos diisocianatos (ciclo)-alifáticos y dos poli(dioles de éster) seleccionados
20 basados en (i) ácido adípico y(ii) tetrametilendiol, hexametilendiol y mezclas de estos dioles. Se divulga el uso de dichas disoluciones acuosas para la formación de enlaces sobre cualesquiera sustratos, en particular sobre cuero, plásticos, materiales de caucho y/o poli(cloruro) de vinilo que contiene un plastificante, con el mismo material o con otros materiales.

25 Una desventaja de dichos adhesivos es que no se pueden usar para unir artículos a temperatura ambiente, resultando de este modo inapropiados para muchos sustratos.

El documento WO 2010/054761 A1 divulga una dispersión acuosa de urea y poliuretano que comprende un polímero de urea y poliuretano que comprende unidades estructurales de fórmula:



30 en la que Aromat representa un compuesto seleccionado entre el grupo que consisten en fenileno, tolileno, xilileno, tetrametilxilileno y difenilenmetano, y en la que la urea de poliuretano se obtiene a partir de componentes que comprenden a) al menos un diisocianato aromático, B) al menos un poli(poliol de éster) que tienen un peso molecular medio expresado en número de 300 g/mol a 1500 g/mol, C) al menos un compuesto que tiene uno o dos grupos reactivos-isocianato y al menos un grupo ionogénico, D) al menos un polioliol que tiene un peso molecular medio expresado en número de 60 g/mol a 499 g/mol, y E) agua, en el que la funcionalidad total de los compuestos B) a D) es de 1,85 a 2,2, y en el que la suma de la cantidad de grupos de urea y la cantidad de grupos uretano es de 2700 a 5000 mmol por kg de polímero de urea y poliuretano. El documento WO 2005/100427 A1 divulga composiciones
35 acuosas adhesivas que tienen baja temperatura de activación y elevado tiempo de apertura, en particular útiles para adhesivos para cuero, textiles, caucho, PVC, ABS y materiales plásticos en general (véase párrafo [0001]). Los ejemplos 4 y 5 describen dispersiones acuosas preparadas a partir de dos poli(poliol de éster) diferentes, dos diisocianatos alifáticos y un expansor de cadena amínica que tiene grupos sulfonato. La relación entre el primer poli(poliol de éster) y el segundo poli(poliol de éster) es de 0,5. Además, la temperatura de fusión del polímero de poliuretano en ambos ejemplos es de 49 °C. Los adhesivos basados en estos polímeros pueden usarse a temperatura ambiente pero no como adhesivos de contacto debido a que se requiere fijación mecánica durante el curado del adhesivo. Además, el envejecimiento fotolítico conduce a amarilleo, por ejemplo debido a luz fluorescente o UV.
45

Las dispersiones de policloropreno tales como Dispercoll® C (Bayer MaterialScience) se emplean frecuentemente como adhesivos de contacto en frío. Su ventaja es que antes de la unión, no se requiere evaporación de agua y se pueden usar en un procedimiento húmedo-en-húmedo. Las desventajas son que tienden al amarilleo bajo exposición de luz y tienen un bajo rendimiento sobre calidades de PVC blando.

50 La presente invención, por tanto, tiene el objetivo de proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano que sea apropiada para su uso como adhesivos de contacto en frío, que no muestre amarilleo bajo exposición prolongada a luz UV y que también se puede usar sobre sustratos tales como PVC blando.

Este objetivo se logra en la presente invención por medio de una dispersión acuosa que comprende al menos un polímero de poliuretano con una temperatura de fusión dentro del intervalo de 30 °C a 50 °C, tal y como se
55 determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 y una tasa de calentamiento de 20 K/min, obteniéndose el polímero de poliuretano a partir de una mezcla de reacción que comprende:

AI) al menos un poli(poliol de éster) con un peso molecular medio expresado en número dentro del intervalo de 400 g/mol a 5000 g/mol y una temperatura de fusión dentro del intervalo de 40 °C a 80 °C, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 y una tasa de calentamiento de 20 K/min;

5 AI) al menos un poli(poliol de éster) con un peso molecular medio expresado en número dentro del intervalo de 400 g/mol a 5000 g/mol y una temperatura de fusión dentro del intervalo de 5 °C a 35 °C, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 y una tasa de calentamiento de 20 K/min;

B) opcionalmente, al menos un componente de poliol difuncional;

10 C) al menos un diisocianato alifático; y

D) al menos un expansor de cadena amínico que comprende al menos un grupo iónico o potencialmente iónico;

en el que la relación molar de AI):AI) está dentro del intervalo de 7:3 a 3:7.

15 Sorprendentemente, se ha comprobado que dichas dispersiones de poliuretano son apropiadas para los adhesivos de contacto en frío en procedimientos en húmedo-en-húmedo y procedimientos de coagulación y resistente el amarilleo durante la exposición prolongada a la luz. Preferentemente, estos adhesivos no muestran amarilleo bajo exposición a la luz UV tras 300 días, más preferentemente 600 días y de forma especialmente preferida 900 días.

El contenido de sólidos de las dispersiones (DIN EN ISO 3251) puede estar dentro de un intervalo de un 20 % en peso a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 % en peso a un 65 % en peso y más preferentemente de un 32 % en peso a un 62 % en peso.

20 En el contexto de la presente invención, se comprende que la expresión "polímero de poliuretano" incluye polímeros de poliuretano-poliurea.

Estos poli(poliol de éster) AI) y AI) se pueden obtener por medio de policondensación de ácidos dicarboxílicos con poliols. Preferentemente, estos poliols tienen un peso molecular de 62 g/mol a 399 g/mol, tienen de 2 a 12 átomos de carbono, son ramificados o no ramificados, son difuncionales y tienen grupos OH primarios o secundarios.

25 Preferentemente, los poli(poliol de éster) AI) son cristalinos y alifáticos. Dichos poli(poliol de éster) AI) incluyen poliols tales que están basados en ácidos dicarboxílicos lineales y/o sus derivados tales como anhídridos, ésteres o cloruros de ácido y poliols alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados. Los ácidos dicarboxílicos apropiados incluyen ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido dodecano dicarboxílico. Se prefiere ácido adípico. Estos ácidos se usan en una cantidad de al menos un 90 % en moles, preferentemente un 95 % en moles a un 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos. Si se desea, también se pueden emplear, otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y cicloalifáticos. Los ejemplos de dichos ácidos incluyen ácido glutárico, ácido azelaico, ácido 1,4-, 1,3- o 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido isoftálico. Estos se emplean en una cantidad total de no más de un 5 % en moles, preferentemente de un 0 % en moles a un 5 % en moles, con respecto a la cantidad total de ácidos carboxílicos.

35 Los componentes de poliol preferidos para los poli(poliol de éster) AI) son monoetilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol o 1,6-hexanodiol. Se prefieren 1,6-hexanodiol y 1,4-butanodiol, en particular se prefieren 1,4-butanodiol. Los poli(poliol de éster) AI) se pueden obtener a partir de uno o más poliols; prefiriéndose justo a partir de un poliol.

40 El peso molecular medio expresado en número M_n de los poli(poliol de éster) AI) está preferentemente dentro de un intervalo de 400 g/mol a 4000 g/mol, de forma particularmente preferida de 1000 g/mol a 3000 g/mol, de forma más particularmente preferida de 1500 g/mol a 2500 g/mol y lo más particularmente preferido de 1800 g/mol a 2400 g/mol.

45 Preferentemente, los poli(poliol de éster) AI) son cristalinos y alifáticos. Los poli(poliol de éster) AI) cristalinos o semicristalinos incluyen poliols tales que están basados en ácidos dicarboxílicos lineales y/o sus derivados tales como anhídridos, ésteres o cloruros de ácido y poliols alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados. Los ácidos dicarboxílicos apropiados incluyen ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido dodecano dicarboxílico. Se prefiere ácido adípico. Estos ácidos se usan en una cantidad de al menos un 90 % en moles, preferentemente un 95 % en moles a un 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos. Si se desea, también se pueden emplear, otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y cicloalifáticos. Los ejemplos de dichos ácidos incluyen ácido glutárico, ácido azelaico, ácido 1,4-, 1,3- o 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido isoftálico. Estos se emplean en una cantidad total de no más de un 5 % en moles, preferentemente de un 0 % en moles a un 5 % en moles, con respecto a la cantidad total de ácidos carboxílicos.

55 En términos generales, los mismos componentes de poliol que para el poli(poliol de éster) AI) también resultan apropiados para AI). Para AI), se prefieren al menos dos poliols. De forma particularmente preferida, son mezclas de 1,4-butanodiol y neopentil glicol, también de 1,6-hexanodiol y neopentil glicol. Las últimas mezclas son las más preferidas. Si se usa una mezcla de poliols, los componentes principales preferentemente constituyen al menos un 20 % en moles cada una, preferentemente al menos un 30 % en moles y más preferentemente al menos un 40 % en moles cada uno de la cantidad total de los poliols empleados.

El peso molecular medio expresado en número M_n de los poli(poliol de éster) AII) está preferentemente dentro de un intervalo de 400 g/mol a 4000 g/mol, de forma particularmente preferida de 1000 g/mol a 3000 g/mol, de forma más particularmente preferida de 1500 g/mol a 2300 g/mol y lo más particularmente preferido de 1500 g/mol a 1900 g/mol.

- 5 Los ejemplos del al menos un componente B) de polioli difuncional opcional que se comprende es distinto de A) y AII) incluyen etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol y sus isómeros posicionales, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, polietilen glicol de
10 baja masa molecular, poli-1,2-propilen glicol, poli-1,3-propanodiol o poli THF, y también poli(alcoholes hídricos) tales como trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentil glicol, neopentil glicol hidroxipivalato, pentaeritritol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, glicerol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3-, y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol o alcoholes de azúcar tales como sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalta. Se otorga preferencia al
15 uso de 1, ω -dihidroalcanos lineales, más preferentemente butano-1,4-diol y hexano-1,6-diol.

- Preferentemente, los diisocianatos alifáticos C) son isocianatos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos típicos son diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, 1,5-
20 diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados de diisocianato de lisina (por ejemplo, diisocianato de éster metílico de lisina, diisocianato de éster etílico de lisina), diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di-(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)-ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- o 2,6-
25 diisocianato-1-metilciclohexano y también mezclas isoméricas de 3 (o 4), 8 (o 9)-bis-(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

Los expansores D) de cadena amínicos son diaminas y monoaminas así como también sus mezclas. En el contexto de la presente invención, la expresión "expansor de cadena" también incluye monoaminas que conducen a la terminación de cadena.

- 30 Los ejemplos de monoaminas incluyen monoaminas secundarias y/o primarias alicíclicas y/o alifáticas tales como etilamina, dietilamina, propil- y butilaminas isoméricas, monoaminas alifáticas lineales superiores y monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina. Otros ejemplos incluyen aminoalcoholes, es decir, compuestos con un grupo hidroxil y un grupo amino en una molécula tal como etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina y 2-propanolamina. También se hace mención de compuestos monoamino que también comprenden ácido sulfónico y/o
35 grupos de ácido carboxílico tales como taurina, glicina o alanina.

Los ejemplos de compuestos diamino incluyen 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil ciclohexano (isoforonodiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano o bis-(4-aminociclohexil)-metano. También resultan apropiados hidrazida de ácido adípico, hidrazina o hidrato de hidrazina. Las poliaminas tales como dietilentriamina también se pueden usar, en lugar de un compuesto de diamino.

- 40 Los ejemplos adicionales incluyen diaminoalcoholes tales como 1,3-diamino-2-propanol, N-(2-hidroxi-etil)-etilendiamina o N,N-bis(2-hidroxi-etil)-etilendiamina.

- Los ejemplos de compuestos diamino con un grupo iónico o potencialmente iónico, en particular con sulfonato y/o grupos carboxilato, incluyen las sales de sodio y potasio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico, ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-2-
45 aminoetanocarboxílico, ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanocarboxílico, ácido N-(2-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico y ácido N-(2-aminopropil)-3-aminopropanocarboxílico. Se prefieren sales de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico, prefiriéndose el primero de forma particular.

- 50 Todos los procedimientos conocidos en la técnica anterior se pueden usar para la preparación de la dispersiones de acuerdo con la invención, tales como emulsionante/fuerza de cizalladura, acetona, mezcla de prepolímeros, emulsionado en masa fundida, cetimina y procedimientos de dispersión espontánea de sólidos o derivados de los mismos. Un resumen de estos procedimientos se puede encontrar en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Volumen E20, H. Bartl and J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, p. 1671-1682). Se prefiere un procedimiento de emulsionado en masa fundida y el procedimiento de acetona. El procedimiento de acetona es particularmente preferido. En este contexto, se otorga preferencia a los
55 documentos DE 1570 602 A1, DE 1570 615 A1 y DE 1694 062 A1.

Las realizaciones particulares y otros aspectos de la presente invención se describen a continuación. Las realizaciones se pueden combinar de forma libre, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

- 5 En una realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el polímero de poliuretano tiene una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo de -60 °C a -10 °C, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min. Preferentemente, la temperatura de transición vítrea está dentro del intervalo de -50 °C a -20 °C.
- 10 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el polímero de poliuretano tiene una temperatura de fusión dentro del intervalo de 30 °C a 50 °C, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min. Preferentemente, la temperatura de fusión está dentro del intervalo de 40 °C a 45 °C.
- En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el poli(poliol de éster) AI) tiene una temperatura de fusión dentro del intervalo de 40 °C a 60 °C, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min. Preferentemente, la temperatura de fusión está dentro del intervalo de 45 °C a 55 °C.
- 15 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el poli(poliol de éster) AII) tiene una temperatura de fusión dentro del intervalo de 15 °C a 30 °C, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min. Preferentemente, la temperatura de fusión está dentro del intervalo de 20 °C a 28 °C.
- 20 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, la relación molar de AI):AII) está dentro del intervalo de 6:4 a 4:6. Preferentemente, la relación molar de está dentro del intervalo de 1,1:1 a 1:1,1.
- En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el poli(poliol de éster) AI) tiene una entalpía de fusión dentro del intervalo de 65 J/g 90 J/g, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min. Preferentemente, la entalpía de fusión está dentro del intervalo de 75 J/g a 85 J/g.
- 25 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el poli(poliol de éster) AII) tiene una entalpía de fusión dentro del intervalo de 30 J/g 70 J/g, tal y como se determina por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min. Preferentemente, la entalpía de fusión está dentro del intervalo de 40 J/g a 60 J/g.
- En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, los poli(poliol de éster) AI) y AII) son alifáticos.
- 30 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el poli(poliol de éster) AI) se puede obtener a partir de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico y 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol. Los poli(poliol de éster) AI) que son particularmente preferido son poliésteres basados en ácido adípico y 1,4-butanodiol.
- En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el poli(poliol de éster) AII) se puede obtener a partir de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol o partir de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico, 1,4-butanodiol y neopentil glicol. La primera mezcla se prefiere de forma particular.
- 35 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el diisocianato alifático C) comprende 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y/o 4,4'- o 2,4'-di(isocianato-ciclohexil)metano.
- 40 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, el expansor D) de cadena amínico comprende una mezcla de sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y dietanolamina o comprende una mezcla de sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, dietanolamina y N-(2-hidroxietil)-etilendiamina.
- 45 Las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden usar solas o con aglutinantes, sustancias auxiliares y aditivos conocidos en la tecnología de revestimiento y adhesivos, en particular emulsionantes y estabilizadores de luz tales como absorbedores UV y aminas con impedimento estérico (HASLS), también antioxidantes, cargas y agentes auxiliares, por ejemplo agentes anti-sedimentación, desespumantes y/o agentes humectantes, agentes de control de flujo, agentes de afinado reactivos, plastificantes, agentes de neutralización, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes, y aditivos tales como por ejemplo pigmentos, colorantes o agentes de mateado. También se pueden añadir adherentes.
- 50 Los aditivos se pueden añadir al producto de acuerdo con la invención, inmediatamente antes del procesado. También es posible, no obstante, añadir al menos parte de los aditivos antes o durante la dispersión del prepolímero.

La selección y cantidades a usar de estas sustancias, que se pueden añadir a los componentes individuales y/o a la mezcla completa, se conoce en principio por parte de la persona experta y se puede determinar por medio de experimentos preliminares simples adaptados a la aplicación específica, sin coste indebido.

5 De acuerdo con lo anterior, otro aspecto de la invención es un adhesivo que comprende al menos una dispersión de acuerdo con la presente invención. En una realización, el adhesivo es un adhesivo de contacto en frío. Un adhesivo de contacto en frío en el contexto de la presente invención se comprende como un adhesivo que se puede usar en procedimientos de unión por contacto sin calentamiento adicional.

10 El contenido de sólidos de los adhesivos (DIN EN ISO 3251) puede estar dentro de un intervalo de un 20 % en peso a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 % en peso a un 65 % en peso y más preferentemente de un 32 % en peso a un 62 % en peso.

15 También es posible que el adhesivo de acuerdo con la presente invención además comprenda un compuesto de poliisocianato. El presente poliisocianato actúa posteriormente como un agente de reticulación. Los agentes de reticulación se pueden añadir antes de uso (procesado 2K). En este caso, se otorga preferencia a los compuestos de poliisocianato que son emulsionables en agua. Estos son, por ejemplo, los compuestos descritos en los documentos EP 0 206 059 A1, DE 31 12 117 A1 o DE 100 24 624 A1. Los compuestos de poliisocianato se usan en cantidades de un 0,1 % en peso a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,5 % en peso a un 10 % en peso, de forma particularmente preferida de un 1,5 % en peso a un 6 % en peso, basado en la dispersión acuosa.

20 Las composiciones adhesivas de acuerdo con la presente invención también resultan apropiadas para procedimientos de húmedo-en-húmedo que usan coagulantes tales como disoluciones salinas de CaCl_2 . Con respecto a los procedimientos de húmedo-en-húmedo, se contempla de forma expresa un procedimiento de pulverización-mezcla y un procedimiento de dos vías. Se pueden unir sustratos porosos o permeables al vapor de agua tales como textiles, cuero, lanas o espumas antes del secado. Alternativamente, la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención también se puede usar en procedimientos de activación térmica.

25 Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención son apropiadas para unir una amplia diversidad de sustratos, tales como, por ejemplo, papel, cartón, madera, textiles, metal, materiales de cuero o minerales. Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención son apropiadas en particular para unir materiales de caucho, tales como, por ejemplo, cauchos naturales y sintéticos, materiales de plásticos diversos tales como poliuretanos, poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), en particular poli(cloruro de vinilo) plastificado. Preferentemente, se usan particularmente para la unión de suelas formadas por estos materiales, preferentemente basándose en poli(cloruro de vinilo), de forma particularmente preferida poli(cloruro de vinilo) plastificado, o basado en poli(acetato de etilvinilo) o espuma elastomérica de poliuretano, a varillas de calzado o cuero o cuero sintético. Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención también son particularmente apropiadas para unir películas basadas en poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilo) plastificado a madera.

35 Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención también son apropiadas para su uso como imprimaciones.

La presente solicitud también proporciona materiales compuestos adhesivos que contienen sustratos unidos de forma adhesiva usando las dispersiones de acuerdo con la invención.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención se procesan por medio de procedimientos conocidos de tecnología de adhesivos con respecto al procesado de adhesivos de dispersión acuosa.

40 La presente invención se describe de forma adicional con referencia a los siguientes ejemplos sin pretender limitación alguna de los mismos.

Ejemplos

Procedimientos

45 Se determinaron las temperaturas de transición vítrea de acuerdo con DIN 65467 usando un dispositivo Perkin Elmer DSC-7 que se calibró usando el comienzo de fusión de indio y plomo. En cada caso, se midieron 10 mg de material sólido en el intervalo de temperatura de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $+150\text{ }^\circ\text{C}$. La tasa de calentamiento fue de 20 K/min . Se llevaron a cabo un total de tres ciclos de calentamiento. En el diagrama DSC (DIN 51005) se evaluó la temperatura de transición vítrea usando el procedimiento de tangente (procedimiento A en DIN 65467). Se usó la temperatura a la mitad de altura de la transición vítrea en el tercer calentamiento. La temperatura de fusión de los polímeros corresponde a la temperatura pico (temperatura al máximo de la curva) y la entalpía de fusión (entalpía de fusión) con respecto a la integral entre la curva y la línea base. En caso de que la cristalización sea tan lenta que no comience a una tasa de enfriamiento de 20 K/min , entonces se usan los datos correspondientes al primer calentamiento.

55 El contenido de sólidos de las dispersiones se determinó de acuerdo con DIN EN ISO 3251 y se calculó el peso molecular medio expresado en número M_n en base a al análisis del grupo terminal (números de OH de acuerdo con

DIN 53240).

Se determinaron las resistencias de enlace y la resistencia al despegado en el ensayo de solicitud de acuerdo con DIN EN 1392.

Materiales de Poli(poliol de éster) 1

5 Este poli(poliol de éster) corresponde a AI) en el contexto de la presente invención. Se puede describir como un poli(poliol de éster) difuncional, parcialmente cristalino basado en ácido adípico y 1,4-butanodiol con un peso molecular medio expresado en número de M_n of 2250 g/mol (número de H de 50 mg de KOH/g). La temperatura de transición vítrea fue de -61 °C, la temperatura de fusión de 49 °C y la entalpía de fusión de 80 J/g.

Poli(poliol de éster) 2

10 Este poli(poliol de éster) corresponde a AII) en el contexto de la presente invención. Se puede describir como un poli(poliol de éster) difuncional, parcialmente cristalino basado en ácido adípico, 1,6-hexanodiol y neopentil glicol (relación molar d 1,6-hexanodiol con respecto a neopentil glicol = 3:2) con un peso molecular medio expresado en número M_n de 1700 g/mol (número de OH de 66 mg KOH/g). La temperatura de transición vítrea fue de -63 °C, la temperatura de fusión de 26 °C y la entalpía de fusión de 55 J/g.

15 **Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)**

Se secó una mezcla de 196 g de poli(poliol de éster) 1 (0,087 mol) y 148 g de poli(poliol de éster) 2 (0,087 mol) durante 1 hora a 100 °C y 15 mbares de presión. Se añadieron a continuación 6,62 g de 1,4-butanodiol seguido de 77,1 g de diisocianato de isoforona (IPDI) a 60 °C. Se agitó la mezcla a 90 °C hasta alcanzar un contenido constante de isocianato de un 1,89 %. Tras el enfriamiento a 60 °C, se agitó la mezcla durante otros 20 minutos y posteriormente se disolvió en 642 g de acetona con enfriamiento a 50 °C. A la disolución homogénea, se añadió una disolución de 7,79 g de Diaminosulfonato de Na ($H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3Na$) y 3,79 g de dietanolamina en 100 g de agua bajo agitación intensa. Trascorridos 15 minutos, se preparó una dispersión mediante la adición de 715 g de agua. La retirada de acetona por medio de destilación tuvo como resultado una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente con un contenido de sólidos de un 35,1 % en peso.

25 La temperatura de transición vítrea de la dispersión seca fue de -41 °C, la temperatura de fusión de 43 °C y la entalpía de fusión de 25 J/g.

Ejemplo de Aplicación 2

Se sometió a ensayo un adhesivo basado en la dispersión del ejemplo 1 en forma de adhesivo de contacto en frío de dos componentes con un 3 % en peso adicional de poliisocianato alifático hidrófilo basado en HDI (Desmodur® DN, Bayer MaterialScience) sobre diversos sustratos. Se secaron las muestras a 23 °C durante una hora y se unieron durante 30 segundos a una presión de 4 bares. Los resultados se resumen a continuación.

| Sustrato | Resistencia de enlace inicial [N/mm] | Resistencia de enlace final [N/mm] |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| PVC-blando (30 % plastificante) | 1,3 | 5,0 |
| PVC-Blando/Satra-Cuero | 2,4 | 4,1 |
| PVC-Blando/Canvas | 2,1 | 3,9 |
| Caucho-SBR | 1,2 | 7,5 |
| Caucho-SBR/Satra-Cuero | 1,9 | 5,5 |

Ejemplo 3

Se sometieron a ensayo adhesivos basados en la dispersión del ejemplo 1 y, en el caso de dos componentes, adicionalmente un 3 % en peso de un poliisocianato alifático hidrófilo basado en HDI (Desmodur® DN, Bayer Material Science) en una unión de activación térmica de uno y dos componentes. Los resultados se resumen a continuación.

| Adhesivo de un componente | | |
|---------------------------------|---|---------------------------------------|
| Sustrato | Resistencia de despegado inicial [N/mm] | Resistencia de despegado final [N/mm] |
| PVC-blando (30 % plastificante) | 3,9 | 8,3 |
| Adhesivo de dos componentes | | |
| Sustrato | Resistencia de despegado inicial [N/mm] | Resistencia de despegado final [N/mm] |
| PVC-blando (30 % plastificante) | 2,6 | 7,8 |

Ejemplo 4

Se sometieron a ensayo adhesivos basados en la dispersión del ejemplo 1 y, en el caso de dos componentes, adicionalmente un 3 % en peso de un poliisocianato alifático hidrófilo basado en HDI (Desmodur® DN, Bayer Material Science) en una unión de activación térmica de uno y dos componentes. Los resultados se resumen a continuación.

5

| Adhesivo de un componente | | |
|------------------------------------|--|--|
| Sustrato | Resistencia de despegado inicial [N/mm] | Resistencia de despegado final [N/mm] |
| PVC Duro/Madera de haya | 1,0 | 4,5 |
| Adhesivo de dos componentes | | |
| Sustrato | Resistencia de despegado inicial [N/mm] | Resistencia de despegado final [N/mm] |
| PVC Duro/Madera de haya | 0,4 | 4,1 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión acuosa que comprende al menos un polímero de poliuretano con una temperatura de fusión dentro del intervalo de 30 °C a 50 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min, obteniéndose el polímero de poliuretano a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- AI) al menos un poli(poliol de éster) con un peso molecular promedio en número dentro del intervalo de 400 g/mol a 5000 g/mol y una temperatura de fusión dentro del intervalo de 40 °C a 80 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 y una tasa de calentamiento de 20 K/min;
- 10 AII) al menos un poli(poliol de éster) con un peso molecular medio expresado en número dentro del intervalo de 400 g/mol a 5000 g/mol y una temperatura de fusión dentro del intervalo de 5 °C a 35 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 y una tasa de calentamiento de 20 K/min;
- B) opcionalmente, al menos un componente de poliol difuncional;
- C) al menos un diisocianato alifático; y
- D) al menos un expansor de cadena amínico que comprende al menos un grupo iónico o potencialmente iónico;
- 15 **caracterizada porque**
la relación molar de AI):AII) está dentro del intervalo de 7:3 a 3:7.
2. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de poliuretano tiene una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo de -60 °C a -10 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.
- 20 3. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(poliol de éster) AI) tiene una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo de 40 °C a 60 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.
4. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(poliol de éster) AII) tiene una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo de 15 °C a 30 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.
- 25 5. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de AI):AII) está dentro del intervalo de 6:4 a 4:6.
6. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(poliol de éster) AI) tiene una entalpía de fusión dentro del intervalo de 65 J/g a 90 J/g, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.
- 30 7. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(poliol de éster) AII) tiene una entalpía de fusión dentro del intervalo de 30 J/g a 70 J/g, determinada por medio de calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.
8. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los poli(polioles de éster) AI) y AII) son alifáticos.
- 35 9. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(poliol de éster) AI) se obtiene a partir de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico y 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol.
10. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(poliol de éster) AII) se obtiene a partir de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol o partir de una mezcla de reacción que comprende ácido adípico, 1,4-butanodiol y neopentil glicol.
- 40 11. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el diisocianato alifático C) comprende 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y/o 4,4'- o 2,4'-di(isocianato-ciclohexil)metano.
12. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el expansor de cadena amínico D) comprende una mezcla de sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico y dietanolamina o comprende una mezcla de sal de sodio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, dietanolamina y N-(2-hidroxietil)-etilendiamina.
- 45 13. Un adhesivo que comprende al menos una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 12.
14. El adhesivo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el adhesivo es un adhesivo de contacto en frío.
15. El uso de la dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, para unir materiales de caucho seleccionados entre el grupo que consiste en cauchos naturales y sintéticos, poliuretanos, poli(acetato de vinilo) y poli(cloruro de vinilo).
- 50 16. El uso de la dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, para unir sustratos porosos o permeables al vapor de agua por medio de procedimientos de húmedo-en-húmedo usando coagulantes.