(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 676 747**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/10	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/44	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)
C09J 175/12	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2008** **PCT/EP2008/009005**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2009** **WO09059696**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008** **E 08846665 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018** **EP 2207829**

(54) Título: **Adhesivos I en dispersión**

(30) Prioridad:

07.11.2007 DE 102007052966
13.08.2008 DE 102008038899

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2018

(73) Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:

KRAUS, HARALD;
HENNING, WOLFGANG y
ARNDT, WOLFGANG

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 676 747 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 I en dispersión

La invención se refiere a adhesivos en dispersión acuosa a base de dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea, a un procedimiento para su preparación y al uso de adhesivos de dispersión en la producción de materiales compuestos adhesivos.

La preparación de dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea se conoce. Cuando las dispersiones de ese tipo se usan como adhesivos para la unión de sustratos, con frecuencia se usa el procedimiento de activación con calor. En este procedimiento, la dispersión se aplica al sustrato y, cuando el agua se ha evaporado completamente, la capa de adhesivo se activa por calentamiento, por ejemplo con un radiador de infrarrojos, y se lleva a un estado pegajoso. La temperatura a la que la película adhesiva se hace pegajosa se denomina temperatura de activación. Generalmente se desea una temperatura de activación tan baja como sea posible, porque en términos de energía se necesita de forma no ventajosa un gasto elevado a temperaturas de activación elevadas y la unión manual llega a ser de difícil a imposible.

Los adhesivos a base de dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea, que son adecuados para la aplicación del procedimiento de activación con calor, se describen en el documento US-A 4 870 129. De acuerdo con esa memoria descriptiva, es posible el uso de mezclas de diisocianatos específicas para obtener dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea mediante el procedimiento de acetona, y las películas que se pueden obtener a partir de las mismas se pueden activar fácilmente de 40 ºC a 80 ºC.

De forma análoga, el documento EP-A 0 304 718 describe la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea que permiten la producción de películas que se pueden activar fácilmente. Esto se consigue con el uso de compuestos amino, específicos como prolongadores de cadena. Los compuestos amino son compuestos de monoamino primario y/o secundario, opcionalmente en mezcla con compuestos de diamino primarios y/o con varios que tienen un promedio de grupos funcionales amino de 1 a 1,9. La proporción equivalente de grupos NCO en el prepolímero de NCO con respecto a la cantidad total de átomos de hidrógeno activo hacia isocianatos es de 0,5:1 a 0,98:1. Preferentemente se usan mezclas de compuestos de diamino y monoamino.

Una desventaja fundamental de estos adhesivos en dispersión descritos en la técnica anterior es su resistencia al calor inicial inadecuada. Además, presentan una resistencia al calor final inadecuada en el caso de unión adhesiva de un componente, un componente dentro del alcance de la presente invención significando que un compuesto de poliisocianato adicional no se añade como componente de reticulación antes de la aplicación.

Un procedimiento adicional para preparar dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea que son adecuadas como un adhesivo en particular de acuerdo con el procedimiento de activación con calor se desvela en el documento DE-A 101 52 405. En la presente memoria descriptiva, las dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea se pueden obtener usando poliéster polioles específicos que comprenden grupos de sulfonato metálico aromáticos. Las películas producidas a partir de los mismos por eliminación del agua se pueden activar fácilmente incluso de 50 a 60 ºC. Sin embargo, estos poliésteres que comprenden grupos de sulfonato metálico aromáticos solamente se pueden obtener con dificultad o tienen un coste elevado debido a los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos de sulfonato metálico o ácido sulfónico que necesariamente se van a usar como materiales de partida.

El documento DE-A 10 2004 023 768 desvela un procedimiento adicional de preparación de dispersiones de poliuretano-poliuretano urea que son adecuadas como adhesivos que tienen buena resistencia al calor inicial. Sin embargo, el contenido de hasta un 7,5 % en peso un agente emulsionante externo influye de forma adversa en los posibles usos de estos adhesivos, porque causan hidrofilia y sensibilidad elevadas de los productos al agua. Además, las fuerzas de adhesión y de unión se pueden ver afectadas de forma adversa por efectos de migración del agente emulsionante, que no se une por vía química.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención era proporcionar adhesivos en dispersión a base de dispersiones de poliuretano-poliuretano urea preparadas sin que fuera necesario el uso de un agente emulsionante, a partir de la que se puede obtener, por evaporación del agua o eliminándola de otra manera (por ejemplo, absorción del agua por el sustrato que es absorbente por sí mismo o mediante un agente auxiliar absorbente), películas que tienen un aumento de la resistencia al calor inicial y una resistencia al calor final elevada, mejorada en comparación con la técnica anterior.

De forma sorprendente, ahora se ha encontrado que la dispersión acuosa de poliuretano-poliurea que se describe en lo sucesivo en el presente documento, que se prepara sin el uso de un agente emulsionante, es adecuada como un material de partida adhesivo, y que las películas que se pueden activar por vía térmica obtenidas a partir de la misma por evaporación del agua o eliminándola de otra manera tienen un aumento de la resistencia al calor inicial y una resistencia al calor final elevada, mejorada en comparación con la técnica anterior. La dispersión de acuerdo con la invención es estable como tal y no requiere ningún agente emulsionante externo.

Por consiguiente la presente invención proporciona dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea a base de

A) uno o más poliol(es) difuncionales o con funcionalidad más elevada que tienen un peso molecular medio de 400 a 5000 daltons,

B) opcionalmente uno o más componente(s) de poliol difuncionales o con funcionalidad más elevada que tienen un peso molecular de 62 a 399 daltons,

C) uno o más componente(s) de di- o poli-isocianato, y

D) una mezcla D) de compuestos de monoamino primario y/o secundario D1) y compuestos de diamino primario y/o secundario D2),

caracterizada porque al menos uno de los componentes D1) y/o D2) porta grupos sulfonato y/o carboxilato, y el promedio de grupos funcionales amino de la mezcla D) es de 1,65 a 1,95, y la proporción equivalente de grupos NCO en el prepolímero de NCO con respecto a la cantidad total de grupos amino e hidroxilo que reaccionan con isocianato de la mezcla D) es de 1,04 a 1,9, en la que el componente D1) es dietilamina, etanolamina o dietilamina. Los polioles difuncionales o con funcionalidad más elevada A) adecuados son compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos hacia isocianatos y un peso molecular medio de 400 a 5000 daltons. Los ejemplos de componentes básicos adecuados son poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polilactonas o poliamidas. Los polioles A) preferentes tienen de 2 a 4, de forma particularmente preferente de 2 a 3, grupos hidroxilo. También son adecuadas las mezclas de diferentes compuestos de este tipo.

Se tienen en cuenta como poliéster polioles en particular poliéster dioles lineales o también poliéster polioles débilmente ramificados, ya que se pueden preparar de una manera conocida a partir de ácidos di- o poli-carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido metilsuccínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido nonanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico o ácido trimelítico, así como anhídridos de ácido, tales como anhídrido o-ftálico, anhídrido trimelítico o anhídrido succínico o mezclas de los mismos con alcoholes polihídricos, tales como, por ejemplo, etanodiol, di-, tri-, tetra-etilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetra-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol o mezclas de los mismos, opcionalmente con el uso simultáneo de polioles de funcionalidad más elevada, tales como trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. Los alcoholes polihídricos adecuados para la preparación de los poliéster polioles son, por supuesto, también compuestos de di- y poli-hidroxilo cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar del ácido policarboxílico libre, para la preparación de los poliésteres también es posible usar los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos.

Los poliéster polioles también pueden ser, por supuesto, homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, que Se obtienen preferentemente por adición de lactonas o mezclas de lactona, tales como butirolactona, ε-caprolactona y/o metil-ε-caprolactona, a las moléculas de partida difuncionales y/o con funcionalidad más adecuadas, tales como, por ejemplo, los alcoholes polihídricos alcoholes de bajo peso molecular que se han mencionado anteriormente como componentes de prolongación de cadena para poliéster polioles. Los polímeros correspondientes de ε-caprolactona son preferentes.

Se da preferencia particular a poliéster polioles lineales que contienen ácido adípico y 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol como componentes básicos.

Los policarbonatos se contienen grupos hidroxilo también se tienen en cuenta como componentes de polihidroxilo, por ejemplo los que se pueden preparar mediante la reacción de dioles tales como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonatos de diarilo, tales como, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonatos de dialquilo, tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, o fosgeno. La estabilidad hidrolítica de los adhesivos de dispersión de acuerdo con la invención se puede mejorar mediante el uso a menos parcial de policarbonatos que contienen grupos hidroxilo.

Se da preferencia a los policarbonatos que se han preparado mediante reacción de 1,6-hexanodiol con carbonato de dimetilo.

Como poliéter polioles adecuados se pueden mencionar, por ejemplo, los productos de poliadición de los óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorohidrina, así como productos mixtos de adición y de injerto de los mismos, así como poliéter polioles obtenidos por condensación de alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos y poliéter polioles obtenidos por alcoxilación de alcoholes polihídricos, aminas y amino alcoholes. Los poliéter polioles adecuados como componentes A) son los homopolímeros, polímeros mixtos y polímeros de injerto de óxido de propileno y de óxido de etileno, que se pueden obtener mediante a adición de los epóxidos mencionados a dioles o trioles de bajo peso molecular, que se han mencionado anteriormente como componentes básicos para poliéster polioles, o a polioles de bajo peso molecular y de alta funcionalidad tales como, por ejemplo, pentaeritritol o azucares, o a agua.

Los polioles difuncionales o con funcionalidad más elevada particularmente preferentes A) son poliéster polioles, polilactonas o policarbonatos, los poliéster polioles del tipo que se ha mencionado anteriormente son los más particularmente preferentes.

Como componentes de prolongación de cadena B) son adecuados los componentes de poliol difuncionales o con funcionalidad más elevada que tienen un peso molecular de 62 a 399 daltons, tales como, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polilactonas o poliamidas, con la condición de que tengan un peso molecular de 62 a 399 daltons.

Además para la preparación de los poliéster polioles son adecuados los componentes polihídricos, en particular los alcoholes, dihídricos, mencionados en A), y también poliéster dioles de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, bis-(hidroxietil) éster de ácido adípico, o productos de adición homo- y mixtos de cadena corta de óxido de etileno u óxido de propileno iniciados con dioles aromáticos. Los ejemplos de dioles aromáticos que se pueden usar como iniciadores para homopolímeros y polímeros mixtos de cadena corta de óxido de etileno u óxido de propileno son, por ejemplo, 1,4-, 1,3-, 1,2-dihidroxibenceno o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Como componente C) es adecuado cualquier compuesto orgánico que contenga al menos dos grupos isocianato libres por molécula. Se da preferencia al uso de diisocianatos $Y(NCO)_2$, en los que Y representa un radical hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de los diisocianatos de ese tipo que se van a usar preferentemente son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de metilpentametileno, diisocianatos de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-isopropilideno, así como mezclas que consisten en estos compuestos.

Por supuesto, también es posible usar, de forma proporcionada, los poliisocianatos con funcionalidad elevada conocidos *per se* en química de poliuretano o también poliisocianatos modificados conocidos *per se,* por ejemplo poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos biuret.

Los diisocianatos C) preferentes son diisocianatos alifáticos y aralifáticos, tales como diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano o 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexilpropano, así como mezclas que consisten en estos compuestos.

Los componentes C) particularmente preferentes son mezclas de diisocianato de hexametileno y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.

El polímero en el que se basan las dispersiones de acuerdo con la invención contiene grupos iónicos o potencialmente iónicos para hidrofilización, grupos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica. Los grupos sulfonato y carboxilato son preferentes. Como alternativa, también se pueden usar grupos que se puedan convertir en los grupos iónicos que se han mencionado anteriormente mediante formación de sal (grupos potencialmente iónicos). Los grupos hidrófilos se introducen en el polímero a través de componentes D1) y/o D2).

Como el componente de prolongación de cadena D) es adecuada una mezcla de compuestos de monoamino primario y/o secundario D1) y compuestos de diamino primario y/o secundario D2), en la que al menos uno de los componentes D1) y/o D2) porta grupos ácido sulfónico y/o carboxilo.

Los ejemplos de D1) son etilamina, dietilamina, y etanolamina. Por supuesto también es posible usar mezclas de una pluralidad de compuestos de monoamino D1).

Los componentes de prolongación de cadena D1) particularmente preferentes son etanolamina o dietanolamina.

Los ejemplos de D2) son 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforonadiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano o bis-(4-aminociclohexil)-metano. También son adecuados dihidrazida de ácido adípico, hidrazina o hidrato de hidrazina. Las poliaminas tales como dietilentriamina también se pueden usar como el componente de prolongación de cadena D2) en lugar de un compuesto de diamino.

Los ejemplos adicionales de D2) son amino alcoholes, es decir, compuestos que contienen grupos amino e hidroxilo en una molécula, tales como, por ejemplo, 1,3-diamino-2-propanol, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina o N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina.

Los compuestos D2) que también son adecuados son compuestos de diamino que portan adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato, tales como, por ejemplo, las sales de sodio o de potasio de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, de ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, de ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico, de ácido N-(2-aminoetil)-3-aminopropanosulfónico o de los ácidos carboxílicos análogos.

También es posible usar mezclas de una pluralidad de compuestos de diamino D2).

Los componentes de prolongación de cadena D2) preferentes son 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforonadiamina), piperazina, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina, la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o la sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano-carboxílico.

Los componentes de prolongación de cadena D2) particularmente preferentes son N-(2-hidroxietil)-etilendiamina o la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico.

El promedio de grupos funcionales amino de la mezcla D) es de 1,65 a 1,95, preferentemente de 1,70 a 1,90, de forma particularmente preferente de 1,73 a 1,88.

La proporción equivalente de grupos NCO en el prepolímero de NCO con respecto a la cantidad total de grupos amino e hidroxilo en la mezcla D) que son reactivos hacia el isocianato es de 1,04 a 1,9, preferentemente de 1,05 a 1,70, de la forma más particularmente preferente de 1,06 a 1,62.

La mezcla D) contiene preferentemente compuestos de monoamino D1), compuestos de diamino D2) que tienen grupos hidroxilo, y compuestos de diamino D2) que tienen grupos sulfonato o carboxilato. De forma particularmente preferente, la mezcla D) contiene monoamino alcoholes D1), diamino alcoholes D2) y compuestos de diamino D2) que tienen grupos sulfonato. De la forma más particularmente preferente, la mezcla D) contiene dietanolamina, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina y la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico.

El contenido de grupos iónicos es de 10 a 600 mmol por kg de sólido, preferentemente de 20 a 300 mmol, de forma particularmente preferente de 30 a 150 mmol por kg de sólido.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la invención, caracterizado porque, en una primera etapa, algunos o todos los componentes A), B) y C), opcionalmente en presencia de un disolvente que es miscible con agua pero inerte hacia grupos isocianato, se colocan en un reactor y se calientan a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 ºC, y a continuación se dosifica cualquiera de los componentes A), B) o C) que no se añadieron al comienzo de la reacción y, en una segunda etapa, la prolongación de la cadena con la mezcla D) se realiza a temperaturas de 15 a 60 ºC y, antes, durante o después de la prolongación de la cadena, la conversión en la fase acuosa se realiza y el disolvente usando opcionalmente se retira.

La preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea de acuerdo con la invención se puede realizar en una o más etapas en fase homogénea o, en el caso de una reacción de múltiples etapas, parcialmente en fase dispersa. Cuando la poliadición se ha realizado de forma parcial o total, se produce una etapa de dispersión, emulsión o disolución. Después de esto existe opcionalmente una poliadición o una modificación adicionales en fase dispersa. Para la preparación se pueden usar todos los procedimientos conocidos a partir de la técnica anterior. Preferentemente se usa el procedimiento de acetona.

Los disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dipropilenglicol dimetil éter y 1-metil-2-pirrolidona; se da preferencia a butanona o acetona, la acetona es particularmente preferente. Los disolventes se pueden añadir no solamente al comienzo de la preparación sino también después de forma opcional parcialmente. Es posible realizar la reacción a presión normal o presión elevada.

Para la preparación del prepolímero, las cantidades de los componentes individuales A) a C) que se usan son tales que se obtiene un índice de isocianato de 1,05 a 2,5, preferentemente de 1,1 a 1,5. El contenido de isocianato de los prepolímeros es de un 0,3 a un 3,0 %, preferentemente de un 0,7 a un 1,5 %, de forma particularmente preferente de una 0,9 a un 1,5 %.

Se usan de 50 a 96 partes en peso, preferentemente de 75 a 96 partes en peso, de componente A), de 0 a 10 partes en peso, preferentemente de 0 a 5 partes en peso, de componente B) y de 3 a 30 partes en peso, preferentemente de 5 a 18 partes en peso, de componente C), con la condición de que la suma de los componentes sea 100.

La reacción de los componentes A) y B) con C) se produce de forma parcial o completa, pero preferentemente de forma completa, basándose en la cantidad total de grupos reactivos con isocianatos. El grado de reacción normalmente se monitorizar siguiendo el contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para este fin, se pueden realizar tanto mediciones espectroscópicas, por ejemplo espectros de infrarrojos o del infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción, así como análisis clínicos, tales como valoraciones de muestras retiradas.

Para acelerar la reacción de adición de isocianato es posible usar catalizadores convencionales tales como los conocidos por la persona con experiencia en la materia para acelerar la reacción de NCO-OH. Los ejemplos son trietilamina, 1,4-diazabiciclo-[2.2.2]-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos.

La prolongación de la cadena con la mezcla D) se puede realizar antes de la dispersión, durante la dispersión o después de la dispersión. La prolongación de la cadena se realiza preferentemente antes de la dispersión.

La prolongación de la cadena se realiza a temperaturas de 15 a 60 ºC, preferentemente de 25 a 55 ºC, de forma particularmente preferente de 40 a 50 ºC.

La prolongación de la cadena de expresión dentro del alcance de la presente invención también incluye las reacciones de los compuestos de monoamino D1) que, debido a su monofuncionalidad, actúan como terminales de cadena y en consecuencia no dan como resultado un aumento sino una disminución del peso molecular. Esto es cierto en particular también para los amino alcoholes D1), porque sus grupos hidroxilo no reaccionan, o reaccionan solamente en un grado muy pequeño, con los grupos isocianato en el intervalo de temperaturas elegido.

El componente D) se puede añadir a la mezcla de reacción en una forma diluida con disolventes orgánicos y/o con agua. Los compuestos amínicos D1) y D2) se pueden añadir en sucesión en cualquier secuencia deseada o de forma simultánea mediante la adición de una mezcla.

Para los fines de la preparación de la dispersión de acuerdo con la invención, el prepolímero, opcionalmente con fuerte cizallamiento, tal como, por ejemplo, agitación vigorosa, se introduce el agua de dispersión o, por el contrario, el agua de dispersión se añade al prepolímero. A continuación la prolongación de la cadena se puede realizar, si no se ha producido, en la fase homogénea.

Después de la dispersión, el disolvente orgánico que se ha usado opcionalmente, por ejemplo acetona, se retira por destilación.

En el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente no se usan agentes emulsionantes externos.

Las dispersiones tienen un contenido de sólidos de un 10 a un 70 % en peso, preferentemente de un 25 a un 60 % en peso y de forma particularmente preferente de un 35 a un 60 % en peso.

Los adhesivos de dispersión de acuerdo con la invención se pueden usar por sí mismos o con aglutinantes, sustancias auxiliares y aditivos conocidos en tecnología de revestimientos y adhesivos, en particular agentes emulsionantes o estabilizantes de luz, tales como absorbentes de UV o aminas estéricamente impedidas (HALS), también antioxidantes, cargas o agentes auxiliares, por ejemplo agentes antiapelmazamiento, agentes antiespumantes y/o agentes humectantes, agentes de flujo, diluyentes reactivos, agentes plastificantes, catalizadores, disolventes y/o agentes espesantes auxiliares y aditivos, tales como, por ejemplo, pigmentos, agentes colorantes o de matizado. También se pueden añadir agentes de adhesión (pegamentos).

Los aditivos se pueden añadir al sistema de revestimiento de acuerdo con la invención inmediatamente antes de su procesamiento. Sin embargo, también es posible añadir al menos alguno de los aditivos antes, durante o después de la dispersión del aglutinante.

La presente invención también proporciona composiciones adhesivas que comprenden las dispersiones de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la invención y compuestos de poliisocianato que tienen al menos dos grupos isocianato por molécula. Los agentes de reticulación se pueden añadir antes de su uso (procesamiento 2K). En este caso, se da preferencia a los compuestos de poliisocianato que se pueden emulsionar en agua. Estos son, por ejemplo, los compuestos que se describen en los documentos EP-A 0 206 059, DE-A 31 12 117 o DE-A 100 24 624. Los compuestos de poliisocianato se usan en una cantidad de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, de forma particularmente preferente de un 1,5 a un 6 % en peso, basándose en la dispersión acuosa.

Las películas obtenidas a partir de las dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la invención se distinguen por temperaturas de activación bajas en el intervalo de 40 ºC a 80 ºC, resistencias al calor muy buenas de ≤ 2 mm/min, preferentemente ≤ 1,5 mm/min, y resistencias al calor finales elevadas ≥ 90 ºC, preferentemente ≥ 100 ºC, de forma particularmente preferente ≥ 110 ºC. Además, presentan una adhesión excelente para una diversidad muy amplia de sustratos tales como, por ejemplo, madera, cuero, textiles, diversas calidades de cloruro de polivinilo (PVC rígido, plastificado), cauchos o acetato de polietil vinilo.

Las composiciones adhesivas que comprenden las dispersiones de acuerdo con la invención son adecuadas para unir cualquier sustrato deseado, tal como, por ejemplo, papel, cartón, madera, textiles, metal, cuero o materiales minerales. Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la unión de materiales de caucho, tales como, por ejemplo, cauchos naturales y sintéticos, diversos materiales de plástico tales como poliuretanos, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, en particular cloruro de polivinilo plastificado. De forma particularmente preferente se usan para unir suelas preparadas a partir de estos materiales, preferentemente a base de cloruro de polivinilo, de forma particularmente preferente cloruro de polivinilo clasificado, o a base de acetato de polietilvinilo o espuma de poliuretano elastomérica, a capelladas de zapatos de piel o piel sintética. Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención también son particularmente adecuadas para unir películas a base de cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilo plastificado a madera.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención también son adecuadas para uso como imprimaciones.

La presente solicitud también proporciona materiales compuestos adhesivos que contienen sustratos que se unen de forma adhesiva usando las dispersiones de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la invención.

Las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención se procesan mediante los procedimientos conocidos de tecnología de adhesivos con respecto al procesamiento de adhesivos de dispersión acuosa.

Ejemplos

La invención se explica con detalle en lo sucesivo en el presente documento por medio de los ejemplos. La resistencia al calor inicial y la resistencia al calor final se pueden determinar con los siguientes procedimientos:

A) Determinación de la resistencia al calor inicial

El ensayo de resistencia al calor inicial se realiza en forma de un componente (sin un agente de reticulación).

Material de ensayo/Muestra de ensayo

a) Película de Renolit (32052096 Strukton; Rhenolit AG, 67547 Worms / Alemania)
Dimensiones: 50 x 300 x 0,2 mm
b) Madera de haya (plana)
Dimensiones: 50 x 140 x 4,0 mm

Unión y medición

La dispersión adhesiva se aplica a la muestra de ensayo de madera usando un cuchillo de 200 µm. El área de unión es de 50 x 110 mm. El tiempo de secado del adhesivo aplicado es de al menos 3 horas a temperatura ambiente. Las dos muestras de ensayo se colocan a continuación una encima de la otra y se unen durante 10 segundos a 77 ºC con una presión de 400 kPa. Inmediatamente después, la muestra de ensayo se templa durante 3 minutos a 80 ºC sin un peso, y a continuación se aplica una carga de 2,5 kg perpendicularmente a la unión pegada durante 5 minutos a 80 ºC (180º de pelado). La cantidad con la que se ha desprendido la unión se mide en milímetros. La resistencia al calor inicial se proporciona en mm/minuto.

B) Determinación de la resistencia al calor final

Adhesión 1K: adhesivo sin agente de reticulación
Adhesión 2K: adhesivo con un agente de reticulación de isocianato emulsionable
3 partes de Desmodur® DN con respecto a 100 partes de adhesivo se homogeneizan intensamente.
Porción pesada recomendada: 25 g de adhesivo y 0,75 g de agente de reticulación.

Material de ensayo/Muestra de ensayo

a) Película de revestimiento de PVC rígido (Benelitfolie, Benecke-Kaliko AG, Hanover/Alemania) Dimensiones: 50 x 210 x 0,4 mm
b) Madera de haya (plana) Dimensiones: 50 x 140 x 4,0 mm.

Unión y medición

La dispersión adhesiva (1K) o la mezcla de agente de dispersión y de reticulación de isocianato (2K) adhesiva se aplica a la muestra de ensayo de madera de haya usando un cepillo. El área de unión es de 50 x 110 mm. Después de un tiempo de secado de 30 minutos a temperatura ambiente, una segunda capa de adhesivo se aplica sobre la primera y a continuación el secado se realiza durante 60 minutos a temperatura ambiente. A continuación las dos muestras de ensayo se colocan una encima de la otra y se unen durante 10 segundos a 90 ºC con una presión de 400 kPa.

Después de almacenar las muestras de ensayo durante tres días a temperatura ambiente, se aplica una carga de 0,5 kg a las muestras de ensayo con un ángulo de 180º con respecto a la junta unida. La temperatura de partida es de 50 ºC; después de 60 minutos la temperatura se eleva en 10 ºC por hora hasta un máximo de 120 ºC. En cada caso se mide la temperatura a la que una unión adhesiva se separa completamente.

Materiales usados

Poliéster I:	poliadipato diol de 1,4-butanodiol de índice de OH = 50
Poliéster II:	poliéster diol de 1,6-hexanodiol, neopentil glicol y ácido adípico de índice de OH = 66
Desmophen® C2200:	policarbonato diol alifático de hexanodiol y carbonato de dimetilo de índice de OH = 56 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Alemania)

Desmodur® H: 1,6-diisocianato de hexametileno (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Alemania)

Desmodur® I: diisocianato de isoforona (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Alemania)

Desmodur® DN: poliisocianato alifático, hidrófilo a base de diisocianato de hexametileno (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/ Alemania)

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

450 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 30,24 g de Desmodur® H y a continuación 19,98 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,15 % (que corresponde a 5,8 g de NCO o 0,14 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 1000 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 6,49 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,034 mol), 1,12 g de dietanolamina (0,011 mol) y 1,12 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,011 mol) en 85 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 700 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 40,1 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 128 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,80

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}14 / (0{,}101 + 0{,}033) = 1{,}06$$

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

Una mezcla de 292,5 g de poliéster I, 55,3 g de poliéster II y 260,0 g de Desmophen® C2200 se deshidrata durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 2,93 g de 1,4-butanodiol, 48,79 g de Desmodur® H y a continuación 32,24 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,28 % (que corresponde a 8,9 g de NCO o 0,21 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 955 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 8,08 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,043 mol), 1,60 g de dietanolamina (0,015 mol) y 1,59 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,015 mol) en 110 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 610 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 49,9 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 204 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,79

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}21 / (0{,}131 + 0{,}045) = 1{,}19$$

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

Una mezcla de 292,5 g de poliéster I, 55,3 g de poliéster II y 260,0 g de Desmophen® C2200 se deshidrata durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 2,93 g de 1,4-butanodiol, 48,79 g de Desmodur® H y a continuación 32,24 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,28 % (que corresponde a 8,9 g de NCO o 0,21 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 955 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 8,08 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,043 mol), 0,96 g de dietanolamina (0,009 mol) y 2,22 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,021 mol) en 110 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 610 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 50,7 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 196 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,88

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}21 / (0{,}137 + 0{,}039) = 1{,}19$$

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

450 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 30,24 g de Desmodur® H y a continuación 19,98 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido

constante de isocianato de un 1,13 % (que corresponde a 5,65 g de NCO o 0,13 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 1000 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 6,44 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,034 mol), 0,65 g de etanolamina (0,011 mol) y 1,11 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,011 mol) en 85 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 650 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 40,6 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 133 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,80

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}13 / (0{,}101 + 0{,}022) = 1{,}06$$

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención):

450 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 30,58 g de Desmodur® H y a continuación 20,20 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,19 % (que corresponde a 5,96 g de NCO o 0,14 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 750 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 4,76 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,025 mol), 1,17 g de dietilamina (0,016 mol) y 1,98 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,019 mol) en 90 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 450 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 49,8 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 223 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,73

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}14 / (0{,}104 + 0{,}019) = 1{,}14$$

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención):

Una mezcla de 450 g de poliéster I y 42,5 g de poliéster II se deshidrata durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 6,76 g de 1,4-butanodiol, 45,38 g de Desmodur® H y a continuación 29,98 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,47 % (que corresponde a 8,45 g de NCO o 0,20 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 800 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 6,25 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,033 mol), 0,86 g de etanolamina (0,014 mol) y 1,04 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,010 mol) en 100 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 580 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 50,3 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 285 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,75

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}20 / (0{,}100 + 0{,}024) = 1{,}61$$

Ejemplo 7 (comparación, de acuerdo con el documento EP 0 304 718, Ejemplo 1):

360 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 23,4 g de Desmodur® H y a continuación 15,3 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 0,95 % (que corresponde a 3,8 g de NCO o 0,09 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 800 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 5,8 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,031 mol) y 2,1 g de dietanolamina (0,02 mol) en 55 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 7 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 565 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 40,1 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 115 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,61

$$\textbf{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}09 / (0{,}082 + 0{,}04) = 0{,}74$$

Ejemplo 8 (comparación):

450 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 30,11 g de Desmodur® H y a continuación 20,14 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,02 % (que corresponde a 5,1 g de NCO o 0,12 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 750 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 4,7 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,025 mol), 2,6 g de dietanolamina (0,025 mol) y 0,65 g de N-(2-hidroxietil)-etilendiamina (0,006 mol) en 75 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 560 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 50,6 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 197 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,55

$$\text{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}12 / (0{,}087 + 0{,}056) = 0{,}84$$

Ejemplo 9 (comparación):

450 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 30,11 g de Desmodur® H y a continuación 20,14 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,12 % (que corresponde a 5,60 g de NCO o 0,13 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 750 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 5,9 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,031 mol), 1,58 g de dietanolamina (0,015 mol) y 0,66 g de etilendiamina (0,011 mol) en 85 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 650 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 40,2 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 148 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,74

$$\text{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}13 / (0{,}099 + 0{,}030) = 1{,}01$$

Ejemplo 10 (comparación):

450 g de poliéster I se deshidratan durante 1 hora a 110 ºC y 2 kPa. A 80 ºC, se añaden 30,24 g de Desmodur® H y a continuación 19,98 g de Desmodur® I. La mezcla se agita de 80 a 90 ºC hasta que se consigue un contenido constante de isocianato de un 1,09 % (que corresponde a 5,45 g de NCO o 0,13 moles de NCO). La mezcla de reacción se disuelve en 1000 g de acetona y de esa manera se enfría a 50 ºC. Una solución de 6,44 g de sal sódica de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (0,034 mol) y 1,31 g de etanolamina (0,021 mol) en 85 g de agua se añade a la solución homogénea con agitación vigorosa. Después de 15 minutos, la dispersión se realiza mediante la adición de 650 g de agua. Después de separar la acetona por destilación, se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano-poliurea sin disolvente que tiene un contenido de sólidos de un 39,6 % en peso y un tamaño de partícula medio de la fase dispersa, determinado mediante correlación láser, de 173 nm.

Promedio de grupos funcionales amino: 1,62

$$\text{Grupos NCO / (grupos amino + hidroxilo)} = 0{,}13 / (0{,}089 + 0{,}021) = 1{,}18$$

Tabla 1

	Resistencia al calor inicial [mm/min]	Resistencia al calor final 1K [ºC]	Resistencia al calor final 2K [ºC]
Ejemplo 1 de acuerdo con la invención	0,3	110	> 120
Ejemplo 2 de acuerdo con la invención	0,9	> 120	> 120

(continuación)

	Resistencia al calor inicial [mm/min]	Resistencia al calor final 1K [ºC]	Resistencia al calor final 2K [ºC]
Ejemplo 3 de acuerdo con la invención	0,6	> 120	> 120
Ejemplo 4 de acuerdo con la invención	0,1	110	> 120
Ejemplo 5 de acuerdo con la invención	0,8	110	> 120
Ejemplo 6 de acuerdo con la invención	0,6	110	> 120
Ejemplo 7 comparación	14,5	65	> 120
Ejemplo 8 comparación	13,4	90	> 120
Ejemplo 9 comparación	2,1	100	> 120
Ejemplo 10 comparación	2,6	100	> 120

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de poliuretano-poliuretano urea a base de

A) uno o más poliol(es) difuncionales o con funcionalidad elevada que tienen un peso molecular medio de 400 a 5000 daltons,
B) opcionalmente uno o más componente(s) de poliol difuncionales o con funcionalidad elevada que tienen un peso molecular de 62 a 399 daltons,
C) uno o más componente(s) de di- o poli-isocianato, y
D) una mezcla D) de compuestos de monoamino primario y/o secundario D1) y compuestos de diamino primario y/o secundario D2),

caracterizada porque al menos uno de los componentes D1) y/o D2) porta grupos sulfonato y/o carboxilato, y el promedio de grupos funcionales amino de la mezcla D) es de 1,65 a 1,95, y la proporción equivalente de grupos NCO en el prepolímero de NCO con respecto a la cantidad total de grupos amino e hidroxilo que reaccionan con isocianato de la mezcla D) es de 1,04 a 1,9, en la que el componente D1) es dietilamina, etanolamina o dietanolamina.

2. Dispersión acuosa de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente C) es una mezcla de diisocianato de hexametileno y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.

3. Dispersión acuosa de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente D2) es 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforonadiamina), piperazina, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-etilendiamina, la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico.

4. Procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en una primera etapa, algunos o todos los componentes A), B) y C), opcionalmente en presencia de un disolvente que es miscible en agua pero inerte hacia grupos isocianato, se colocan en un reactor y se calientan a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 ºC, y a continuación se dosifica cualquiera de los componentes A), B) o C) que no se añadieron al comienzo de la reacción, en una segunda etapa, la prolongación de la cadena con la mezcla D) se realiza a temperaturas de 15 a 60 ºC y, antes, durante o después de la prolongación de la cadena, se realiza la conversión en la fase acuosa y el disolvente usado se retira opcionalmente.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** en la preparación del prepolímero las cantidades de los componentes individuales A) a C) que se usan son tales que se obtiene un índice de isocianato de 1,05 a 2,5.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el contenido de isocianato de los prepolímeros es de un 0,3 a un 3,0 %.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** no se añaden emulsionantes externos.

8. Composiciones adhesivas que comprenden las dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1 así como compuestos de poliisocianato que tienen al menos dos grupos isocianato por molécula.

9. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano-poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1 en la producción de materiales compuestos adhesivos.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** los materiales compuestos adhesivos comprenden caucho y/o materiales plásticos como sustratos.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** los materiales compuestos adhesivos comprenden una suela de zapato y una capellada de zapato.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** los materiales compuestos adhesivos comprenden películas y madera.

13. Material compuesto adhesivo que contiene sustratos unidos por adhesión con dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea de acuerdo con la reivindicación 1.