

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 400**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/06** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08J 3/03** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2015 PCT/EP2015/078370**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15805146 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3227372**

54 Título: **Dispersión acuosa de adhesivo que contiene poliuretanos y alcoholes grasos etoxilados**

30 Prioridad:

**05.12.2014 EP 14196561**

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

**22.01.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHUMACHER, KARL-HEINZ;  
SANDERS, GEMMA;  
SIMANCAS, KIMBERLY y  
HARTZ, OLIVER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 738 400 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

Dispersión acuosa de adhesivo que contiene poliuretanos y alcoholes grasos etoxilados

La invención se refiere a dispersiones adhesivas acuosas que contienen determinados poliuretanos dispersos, así como alcoholes grasos etoxilados como emulsificantes. Las dispersiones adhesivas pueden ser usadas como materiales de laminación, por ejemplo para la laminación de láminas compuestas.

La estabilidad coloidal de dispersiones acuosas de poliuretano es generada comúnmente mediante la copolimerización de compuestos con grupos ionógenos o mediante la incorporación de funciones que pueden ser transformadas en grupos ionógenos, por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos ácido sulfónico. Son ejemplos los agentes de alargamiento de cadena como la sal de sodio del ácido etilendiaminomonopropiónico o la sal de sodio del ácido etilendiaminomonosulfónico o la incorporación de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) con subsiguiente neutralización de la función carboxilo. Tales dispersiones acuosas de poliuretano son descritas por ejemplo en los documentos WO 2007/028760, WO 06/087348 o WO 06/087317. La estabilidad coloidal de las dispersiones que puede alcanzarse de esta forma es suficiente para muchas aplicaciones de adhesivos técnicos. Pero en algunos procesos de aplicación, en los cuales sobre la dispersión actúan elevadas fuerzas de cizallamiento, por ejemplo en procesos de aplicación con sistemas de rodillo o en procedimientos de bombeo con cizallamiento intenso, sin embargo frecuentemente debido a la insuficiente estabilidad coloidal, ocurre la formación de coágulos en dispersiones así estabilizadas, lo cual perjudica la aplicación industrial. Este problema ocurre de manera reforzada cuando la dispersión de poliuretano es abandonada adicionalmente a una elevada concentración de electrolitos, por ejemplo por dilución con agua dura o la formulación con aditivos ricos en iones.

El objetivo de la invención consistió en elevar de manera significativa la estabilidad frente al cizallamiento y/o la estabilidad a los electrolitos de dispersiones acuosas de poliuretano, en particular para aplicaciones de adhesivos, para evitar tanto como sea posible los problemas descritos en la aplicación. Al respecto, en tanto sea posible, no debería modificarse el resto de propiedades técnicas de aplicación deseadas de las dispersiones de adhesivos, en particular las propiedades de adhesión y el comportamiento de espuma. Una tendencia considerablemente elevada a la formación de espuma puede conducir a problemas de aplicación, por ejemplo alteraciones en el aspecto del recubrimiento por espuma seca, lo cual debería evitarse tanto como sea posible.

Como solución del problema se encontró que mediante adición de por ejemplo 0,5-2 % en peso (referida al contenido de sólidos) de por lo menos un etoxilato de alcohol graso, pueden mejorarse considerablemente tanto la estabilidad frente al cizallamiento como también la estabilidad a los electrolitos de la dispersión, sin elevar de manera digna de mencionarse la generación de espuma de la dispersión, debida al procesamiento y sin deteriorar de manera inaceptable las propiedades técnicas de adhesión.

Es objeto de la invención una dispersión adhesiva acuosa, que contiene

a) por lo menos un poliuretano disperso, constituido por

a1) por lo menos un diisocianato orgánico, elegido de entre diisocianatos de la fórmula  $X(NCO)_2$ , en la que X representa un radical hidrocarburo alifático no cíclico con 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 6 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono,

a2) por lo menos un compuesto dihidroxilo elegido de entre poliesterdioles y polieterdioles, en los que los poliesterdioles están formados por al menos un ácido dicarboxílico alifático y por lo menos un alcanodiol y los polieterdioles son elegidos de entre óxido de polipropileno y politetrahidrofurano,

a3) por lo menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que porta adicionalmente por lo menos un grupo iónico o un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico,

a4) de modo opcional otros compuestos diferentes de a1) a a3),

y

b) por lo menos un emulsificante no iónico, elegido de entre alcoholes grasos etoxilados.

Son diisocianatos a1) adecuados por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano

(HMDI) como el isómero trans/trans, el cis/cis y el cis/trans así como mezclas consistentes en estos compuestos. Tales diisocianatos son obtenibles en el mercado. De modo particular preferiblemente el diisocianato a1) es elegido de entre el grupo consistente en hexametilendiisocianato, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, 2,6-diisocianatotolueno y tetrametilxililendiisocianato y sus mezclas.

- 5 Como mezclas de estos diisocianatos son importantes de modo particular las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de 80 % molar de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % molar de 2,6-diisocianatotolueno. Además son ventajosas de modo particular las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametilendiisocianato IPDI, en los que la relación preferida de  
10 mezcla de los isocianatos alifáticos a los aromáticos es 4:1 a 1:4.

Los compuestos a2) dihidroxilo tienen preferiblemente un promedio aritmético de peso molar de 500 a 5.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 3.000 g/mol. Preferiblemente los compuestos a2) dihidroxilo no contienen un grupo iónico o un grupo que pueda ser transformado en grupo iónico.

- 15 Los compuestos a2) dihidroxilo pueden ser poliesterdioles. Preferiblemente se usan poliesterdioles que son obtenidos mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, para la preparación de los poliesterdioles pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos dicarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes pequeños (alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono) o sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos son alifáticos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , en la que y es un número de 1 a 20,  
20 preferiblemente un número entero de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico. De modo particular preferiblemente es ácido adípico.

- 25 Como alcanodiolos entran en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2- diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodiolos, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren dialcoholes de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, dodecano-1,12-diol y neopentilglicol. De modo particular se prefieren butano-1,4-diol y hexano-1,6-diol.

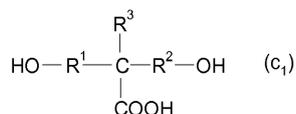
- 30 Los compuestos a2) dihidroxilo pueden ser polieterdioles, elegidos de entre óxido de polipropileno y politetrahidrofurano. Los polieterdioles son obtenibles en particular mediante polimerización de óxido de propileno o tetrahidrofurano consigo mismos, por ejemplo en presencia de  $\text{BF}_3$  o mediante adición de estos compuestos dado el caso en mezcla o sucesivamente, sobre componentes iniciadores con átomos de hidrógeno con capacidad para reaccionar, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Un politetrahidrofurano adecuado tiene por ejemplo un promedio aritmético de peso  
35 molecular de 240 a 5.000 g/mol o de 500 a 5.000 g/mol o de 500 a 4.500 g/mol.

- Preferiblemente el poliuretano está formado por al menos 50 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 85 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 95 % en peso o por 100 % en peso, referido a la totalidad de compuestos dihidroxilo, de los poliesterdioles o polieterdioles a2). También pueden usarse mezclas de los poliesterdioles y polieterdioles mencionados anteriormente. Son compuestos a2) dihidroxilo preferidos los poliesterdioles mencionados anteriormente. De modo particular se prefieren poliéster de ácido adípico-butanodiol y poliéster de ácido adípico-hexanodiol.  
40

- Para alcanzar la capacidad de dispersión en agua de los poliuretanos, los poliuretanos están constituidos por compuestos (a3), que tienen al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y además al menos un grupo aniónico. Se entienden como grupos aniónicos de acuerdo con la invención también grupos ácido, que mediante neutralización pueden ser transformados en un grupo aniónico. Los grupos aniónicos son en particular los grupos sulfonato, carboxilato y los grupos fosfato o los correspondientes grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y ácido fosfórico. El compuesto a3) es elegido preferiblemente de entre ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos. La proporción de los componentes con grupos aniónicos sobre la cantidad total de los componentes constituyentes del poliuretano es medida preferiblemente de modo que  
45 la cantidad molar de los grupos aniónicos, referida al peso total de todos los monómeros (a1) a (a4), es 30 a 1.000 mmol/kg, o 50 a 800 mmol/kg, o 50 a 500 mmol/kg y de modo particular preferiblemente 80 a 300 mmol/kg de poliuretano.  
50

- Como monómeros con grupos aniónicos, o con grupos ácido que por neutralización pueden ser transformados en un grupo aniónico, entran en consideración comúnmente ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que portan por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico o por lo menos un grupo amino primario o secundario.  
55

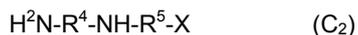
Se prefieren ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de carbono, como se describen también en el documento US-A 3 412 054. En particular son compuestos de la fórmula general (C1)



5 en la cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan una unidad alcanodiilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y R<sup>3</sup> representa una unidad alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y sobre todo preferiblemente ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Además son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxialquilsulfónicos y ácidos dihidroxialquilfosfónicos como por ejemplo ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico. Aparte de ellos son adecuados también los compuestos que tienen dos grupos hidroxilo, con un peso molecular de aproximadamente 500 a 10.000 g/mol con por lo menos 2 grupos carboxilato, que son conocidos a partir del documento DE-A 3 911 827. Son obtenibles mediante reacción de compuestos que tienen dos grupos hidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico 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 que tienen dos grupos hidroxilo son adecuados en particular los dioles mencionados aquí.

10 Como compuestos a3) con grupos amino reactivos frente a los isocianatos entran en consideración ácidos aminocarboxílicos como lisina, β-alanina o los productos de adición mencionados en el documento DE-A 2034479, de diaminas diprimarias alifáticas con ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos con insaturación α,β. Tales compuestos cumplen por ejemplo la fórmula (C2)



20 en la cual R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente de otro una unidad alcanodiilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferiblemente representan etileno y X representa COOH o SO<sub>3</sub>H. Son compuestos preferidos de modo particular de la fórmula c2 el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetancarboxílico, o el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico.

Además, se prefieren los productos de adición de las diaminas diprimarias alifáticas mencionadas sobre el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, como se describen por ejemplo en el documento DE 1 954 090. Así mismo, son compuestos a3 bien adecuados los productos de adición de diaminas alifáticas, por ejemplo etilendiamina, o propilendiamina sobre acrilatos o metacrilatos.

25 Los grupos aniónicos del poliuretano son neutralizados en por lo menos 10 % molar, preferiblemente en por lo menos 40 % molar, de modo particular preferiblemente en por lo menos 70 % molar, de modo muy particular preferiblemente en por lo menos 90 % molar y en particular completamente (100 % molar) con un agente adecuado de neutralización, es decir están presentes como sal, en la que el grupo ácido es el anión y el agente de neutralización está presente como catión. Son agentes de neutralización por ejemplo amoníaco, hidróxidos alcalinos como NaOH o KOH o alcanolaminas.

Opcionalmente, el poliuretano puede estar constituido por otros compuestos a4), diferentes de los compuestos a1) a a3). Los compuestos a4) sirven por ejemplo al entrecruzamiento o el alargamiento de cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más que divalentes, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos que, aparte de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, portan o varios grupos amino primarios y/o secundarios.

30 Los compuestos a4) son por ejemplo dioles no poliméricos, que exhiben por ejemplo un peso molecular de 60 a 500 g/mol, preferiblemente de 62 a 200 g/mol. Pueden usarse por ejemplo los componentes constituyentes de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la preparación de poliesterdioles, en los que se prefieren dioles con 2 a 12 átomos de carbono, dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de carbono y un número par de átomos de carbono así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol. Preferiblemente la proporción de los compuestos a2) dihidroxilo, referida a la cantidad total de los dioles, es de 10 a 100 % molar y la proporción de los dioles no poliméricos, referida a la cantidad total de los dioles, es de 0 a 90 % molar. De modo particular preferiblemente la relación molar de los compuestos a2) dihidroxilo a los dioles no poliméricos es de 0,1:1 a 5:1, de modo particular preferiblemente 0,2:1 a 2:1.

Los compuestos a4) son por ejemplo también isocianatos que, aparte de los grupos isocianato libres, portan otros grupos isocianato enmascarados, por ejemplo grupos uretdiona o grupos carbodiimida.

Los alcoholes con una valencia mayor a 2, que pueden servir para el ajuste del grado de ramificación o de entrecruzamiento, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar.

Las poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios son usadas entonces sobre todo cuando debería tener lugar el alargamiento de cadena o entrecruzamiento en presencia de agua, puesto que por regla general las aminas reaccionan con isocianatos más rápidamente que los alcoholes o el agua. Frecuentemente esto es necesario entonces cuando se deseen dispersiones acuosas de poliuretanos entrecruzados o poliuretanos con alto peso molar. En tales casos se procede de modo que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan estos rápidamente en agua y a continuación se produce el alargamiento de cadena o entrecruzamiento por adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a los isocianatos. Los poliuretanos pueden contener, como monómero a4), por ejemplo 1 a 30 % molar, de modo particular preferiblemente 4 a 25 % molar, referido a la cantidad total de los grupos reactivos frente a los isocianatos, de por lo menos una poliamina con por lo menos 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos.

Son aminas adecuadas para ello en general aminas polifuncionales del intervalo de peso molar de 32 a 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 300 g/mol, que contienen por lo menos dos grupos amino, elegidos de entre los grupos amino primarios y secundarios. Son ejemplos de ello las diaminas como diaminoetano, diamino-propanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodicio-hexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilanolamina, hidracina, hidrato de hidracina o triaminas como dietiltriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano. Las aminas pueden ser usadas también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de la correspondiente cetimina (véase por ejemplo CA-A 1.129.128), cetazina (véase por ejemplo el documento US-A 4.269.748) o sales de amina (véase el documento US-A 4.292.226). También las oxazolidinas, como se usan por ejemplo en el documento US-A 4.192.937, representan poliaminas enmascaradas, que pueden ser usadas para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención, para el alargamiento de cadena de los prepolímeros. En el uso de tales poliaminas enmascaradas se mezclan éstas en general con los prepolímeros en ausencia de agua y a continuación se mezcla esta mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de modo que por hidrólisis se liberan las correspondientes poliaminas. Preferiblemente se usan mezclas de di- y triaminas, de modo particular preferiblemente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietiltriamina (DETA).

Alcoholes con una valencia mayor a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o entrecruzamiento, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar. Para el mismo propósito pueden usarse también como compuestos a4), isocianatos con más de dos valencias. Los compuestos comunes en el mercado son por ejemplo el isocianurato o el biuret del hexametildiisocianato.

Como compuestos a4) entran en consideración además monoalcoholes que, aparte de los grupos hidroxilo, portan otro grupo reactivo frente a los isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

Los compuestos a4), que pueden ser usados opcionalmente, son también monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimerias y monosecundarias. En general su proporción es de máximo 10 % molar, referida a la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan comúnmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, que hacen posible la dispersión o el entrecruzamiento u otra reacción análoga de polímeros, del poliuretano. Para ello entran en consideración monómeros como isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico como hidroxietilacrilato o hidroxietilmetacrilato.

Los compuestos a4) son también aquellos que tienen por lo menos un grupo isocianato o un grupo reactivo con isocianato y otro grupo hidrofílico, por ejemplo un grupo no iónico o uno catiónico. Como grupos hidrofílicos no iónicos entran en consideración en particular polietilenglicoléter de preferiblemente 5 a 100, preferiblemente 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno puede ser de 0 a 10, preferiblemente 0 a 6 % en peso, referida a la cantidad en peso de todos los compuestos a1) a a4). Los monómeros preferidos con grupos hidrofílicos no iónicos son dioles de óxido de polietileno, monooles de óxido de polietileno así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que portan un radical polietilenglicol terminal que forma éter. En los documentos US-A 3.905.929 y US-A 3.920.598 se indican tales diisocianatos así como procedimientos para su preparación.

En el ámbito de la química de los poliuretanos se conoce en general cómo se puede ajustar el peso molecular de los poliuretanos, mediante elección de la proporción de los monómeros mutuamente reactivos, así como el promedio aritmético del número de grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, los componentes constituyentes así como sus respectivas cantidades molares son elegidas de modo que la relación A:B, con

A) la cantidad molar de grupos isocianato y

B) la suma de las cantidades molares de grupos hidroxilo y las cantidades molares de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,

## ES 2 738 400 T3

es de 0,5:1 a 2:1, preferiblemente 0,8:1 a 1,5, de modo particular preferiblemente 0,9:1 a 1,2:1. De modo muy particular preferiblemente, la relación A:B está tan cerca como sea posible a 1:1.

5 Los componentes constituyentes del poliuretano usados portan en promedio comúnmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particular preferiblemente 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

Preferiblemente el poliuretano consiste en por lo menos 50 % en peso, de modo particular preferiblemente en por lo menos 80 % en peso, de modo muy particular preferiblemente en por lo menos 90 % en peso o en 100 % en peso, de los compuestos a1) a a3).

10 El contenido de compuestos a4) es preferiblemente inferior a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 5 o 2 % en peso, de modo muy particular preferiblemente inferior a 1 % en peso, referido en cada caso a la suma de todos los componentes constituyentes del poliuretano. En una forma de realización preferida de modo particular, el poliuretano está constituido exclusivamente por los compuestos a1) a a3).

15 La poliadición de los componentes constituyentes para la preparación del poliuretano presente en las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención, puede ocurrir a temperaturas de reacción de 20 a 180 °C, preferiblemente 70 a 150 °C bajo presión normal o bajo presión autógena. Los tiempos de reacción necesarios están comúnmente en el intervalo de 1 a 20 horas, en particular en el intervalo de 1,5 a 10 horas. En el campo de la química de los poliuretanos es conocido como influir en el tiempo de reacción, mediante parámetros como la temperatura, concentración de los monómeros, reactividad de los monómeros.

20 La reacción, es decir la poliadición de los componentes constituyentes para la preparación de los poliuretanos puede ser catalizada con ayuda de compuestos orgánicos u organometálicos. Son catalizadores adecuados entre otros dibutylestanoilaurato (DBTL), octoato de estaño-II, tetrabutoxititanio (TBOT) o diazabicyclo-(2,2,2)-octano. Son catalizadores adecuados también sales de cesio, en particular carboxilatos de cesio como por ejemplo el formiato, acetato, propionato, hexanoato o el 2-etilhexanoato.

25 Como equipos de polimerización para la ejecución de la poliadición, es decir la reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e) entran en consideración recipientes con agitación, en particular entonces cuando mediante el uso de solventes se cuida por una baja viscosidad y una buena disipación del calor. Los solventes preferidos son ilimitadamente miscibles con agua, exhiben un punto de ebullición a presión normal de 40 a 100 °C y no reaccionan, o lo hacen sólo lentamente, con los monómeros.

Las dispersiones pueden ser fabricadas por ejemplo de acuerdo con uno de los siguientes procedimientos:

30 De acuerdo con el denominado "procedimiento de acetona" se prepara un poliuretano iónico a partir de los componentes constituyentes, en un solvente miscible con agua y con un punto de ebullición a presión normal inferior a 100 °C. Se añade tanta agua, hasta que se forma una dispersión, en la cual el agua representa la fase coherente.

35 El "procedimiento de mezcla de prepolímero" se diferencia del procedimiento de acetona en que no se prepara un poliuretano iónico que reacciona (potencialmente), sino que se prepara primero un prepolímero, el cual porta grupos isocianato. Los componentes son elegidos para ello de modo que la relación A:B de acuerdo con la definición es mayor a 1,0 y a 3, preferiblemente de 1,05 a 1,5. Primero se dispersa el prepolímero en agua y a continuación se realiza entrecruzamiento, dado el caso por reacción de los grupos isocianato con aminas que portan más de 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos, o se realiza alargamiento de cadena con aminas, que portan 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos. Entonces, tiene lugar un alargamiento de cadena también cuando no se añade amina. En este caso se hidrolizan los grupos isocianato hasta grupos amino, que reaccionan con alargamiento de cadena, con grupos aún remanentes de isocianato de los prepolímeros.

45 Usualmente, en caso de que en la preparación del poliuretano se haya usado un solvente, se elimina la mayor parte del solvente de la dispersión, por ejemplo mediante destilación a presión reducida. Preferiblemente las dispersiones exhiben un contenido de solvente inferior a 10 % en peso y de modo particular preferiblemente están libres de solventes. Se entiende por solventes, solventes orgánicos.

Las dispersiones acuosas de poliuretano obtenidas tienen preferiblemente un contenido de sólidos de 10 a 70, preferiblemente de 30 a 55 % en peso.

50 Los poliuretanos exhiben en N,N-dimetilformamida (DMF, 21 °C) preferiblemente un valor K de 20 a 60. El valor K es un número de viscosidad relativa, que es determinado de manera análoga a DIN 53 726 a 25°. El mismo contiene la velocidad de flujo de una solución al 1 % en peso del poliuretano en DMF, respecto a la velocidad de flujo de DMF puro y caracteriza el promedio de peso molecular del poliuretano.

## ES 2 738 400 T3

La dispersión adhesiva acuosa contiene por lo menos un emulsificante no iónico, elegido de entre alcoholes grasos etoxilados. El contenido de alcoholes grasos etoxilados en la dispersión es preferiblemente de 0,5 a 3% de modo particular preferiblemente de 0,5 a 2 % en peso, referido a los componentes sólidos en la dispersión.

5 Los alcoholes grasos adecuados son por ejemplo aquellos con 4 a 30, preferiblemente 10 a 18, en particular 16 a 18 átomos de carbono en la cadena grasa. El grado de etoxilación es preferiblemente de 8 a 50. Los alcoholes grasos etoxilados son por ejemplo aquellos de la fórmula

10  $Z(\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_m\text{-OH}$ , en la que Z representa un grupo alquilo con 4 a 30, preferiblemente 10 a 18, en particular 16 a 18 átomos de carbono y m es un número de 1 a 50, preferiblemente de 8 a 50. Son adecuados por ejemplo los etoxilatos de butanol, isobutanol, hexanol, octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol, eicosanol, docosanol, tetracosanol, y triacontanol. De modo particular se prefieren alcoholes grasos con 16 a 18 átomos de carbono en la cadena grasa y un grado de etoxilación de 8 a 50.

La dispersión adhesiva acuosa contiene preferiblemente el poliuretano a) en una cantidad de 30 a 55% % en peso, referida a la dispersión de adhesivo, y el emulsificante b) no iónico en una cantidad de 0,5 a 2 % en peso, referida a la cantidad total de sólidos.

15 Una dispersión adhesiva acuosa preferida está caracterizada porque el poliuretano a) está constituido por

a1) por lo menos un diisocianato orgánico, elegido de entre el grupo consistente en hexametildiisocianato, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, 2,6-diisocianatotolueno, 2,4-diisocianatotolueno y tetrametilxilildiisocianato o su mezcla,

20 a2) por lo menos un compuesto dihidroxilo elegido de entre poliéster de ácido adípico-butanodiol y poliéster de ácido adípico-hexanodiol,

a3) por lo menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que portan adicionalmente por lo menos un grupo iónico o un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, elegido de entre ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos,

a4) de modo opcional otros compuestos diferentes de a1) a a3),

25 y la dispersión contiene

b) de 0,5 a 2 % en peso, referida a la cantidad total de sólidos, de por lo menos un emulsificante no iónico, elegido de entre alcoholes grasos  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{18}$  con un grado de etoxilación de 8 a 50.

30 Las dispersiones acuosas de poliuretano pueden ser usadas como adhesivos, sin otras adiciones. Sin embargo, opcionalmente pueden contener otras sustancias auxiliares y aditivos. como otros componentes, se mencionan por ejemplo agentes de entrecruzamiento, agentes propelentes, agentes antiespumantes, otros emulsificantes diferentes del emulsificante b), agentes espesantes, agentes de tixotropía, agentes que dan color como colorantes y pigmentos, plastificantes o resinas que dan adherencia como por ejemplo resinas naturales o resinas modificadas como éster de colofonia o resinas sintéticas como resinas de ftalato. La composición acuosa puede contener agentes de entrecruzamiento deseados para la respectiva aplicación, por ejemplo carbodiimidias o aziridinas.

40 Las composiciones acuosas o dispersiones de poliuretano son adecuadas para el recubrimiento de objetos sólidos o láminas flexibles o pistas de metal, plástico, papel, textil, cuero o madera. Ellas pueden ser aplicadas sobre estos objetos y secadas de acuerdo con el procedimiento general común, por consiguiente por ejemplo mediante atomización o aplicación con rasqueta en forma de una película. El secado puede ocurrir a temperatura ambiente o también a temperatura elevada.

45 Las dispersiones de adhesivo pueden ser usadas en particular como adhesivos de contacto (aplicación de adhesivo por ambos lados), adhesivos en espuma (el adhesivo contiene agentes que forman espuma) o como adhesivos para laminación, por ejemplo para partes interiores de automóviles o para la laminación de muebles o para la laminación de láminas compuestas. Como sustratos que van a ser adheridos entran en consideración por ejemplo los de madera, plástico, metal, partes moldeadas de fibras, por ejemplo placas de MDF o papel.

50 En particular las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención son adecuadas como adhesivos o como aglutinantes para adhesivos, de modo particular se prefieren adhesivos para laminación. Al respecto debe diferenciarse entre los sistemas 1K y 2K. Las composiciones acuosas son adecuadas como sistemas 1K o sistemas 2K. Los sistemas 1K pueden contener un agente de entrecruzamiento y son estables al almacenamiento. Para sistemas 2K se añade el agente de entrecruzamiento justo antes de la aplicación. Las dispersiones de adhesivo pueden también estar libres de compuestos que reaccionan con entrecruzamiento con el poliuretano. Las

dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención pueden ser usadas entonces preferiblemente como adhesivos de un componente (1K), en particular adhesivos 1K para laminación.

5 Los objetos de metal, plástico, papel, cuero, madera o partes moldeadas de fibra, como por ejemplo placas de MDF, se dejan adherir así mismo con otros objetos, preferiblemente los objetos mencionados anteriormente, en lo cual se aplica la dispersión acuosa de adhesivo con la invención, en forma de una película sobre por lo menos uno de estos objetos y se le ensambla antes o después del secado de la película con otro objeto. Al respecto, preferiblemente se calienta la película a temperaturas de 50 a 150 °C.

10 Para el uso como adhesivo de laminación para el acabado de superficie de un soporte sólido con una lámina decorativa, se adhieren en general láminas de polímero, papel, en particular papel de decoración, las cuales están recubiertas o empapadas con un polímero, o cuero, en particular con objetos de madera, bajo los cuales se entienden también materiales de fibra de madera aglutinada como cartón madera u otras placas de materiales de celulosa, con objetos de metal o con objetos de plástico. Por ejemplo se laminan muebles, o partes de muebles, con papel o láminas de polímero o se laminan partes interiores de automóviles con láminas de polímero de PVC o TPO.

15 De modo particular son adecuadas las dispersiones de poliuretano, como adhesivos para la laminación de cuerpos moldeados rígidos, con láminas flexibles de decoración o para la fabricación de láminas compuestas. Los materiales de láminas que son usados esencialmente, son polietileno, polipropileno, en particular polipropileno (OPP) orientado de modo biaxial, poliamida, poliéster, PVC, acetato de celulosa, celofán y metales como estaño y aluminio, en particular también láminas de polímero metalizadas, por ejemplo láminas de poliolefina metalizadas o  
20 láminas de poliéster metalizadas. Las láminas de polímero, en particular láminas de poliolefina, pueden recibir previamente dado el caso tratamiento Corona.

25 Para los sistemas 1K también es posible aplicar la composición de acuerdo con la invención primero sobre la lámina de polímero que va a ser laminada o el papel que va a ser laminado, y almacenar la lámina de polímero recubierta o el papel recubierto, hasta un momento posterior en que debiera ocurrir la laminación, por ejemplo de la parte del mueble o la parte interior del automóvil.

El adhesivo de laminación es aplicado preferiblemente sobre por lo menos un, en general sólo sobre uno de los sustratos que va a ser adherido. En general los sustratos recubiertos son secados brevemente y entonces comprimidos preferiblemente a una temperatura de 30 a 80 °C, mutuamente o con sustratos no recubiertos.

30 La dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención tiene una baja viscosidad. En el uso de la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención o composiciones de acuerdo con la invención como adhesivo o adhesivo de laminación, se obtienen materiales compuestos con elevada resistencia, en particular también elevada estabilidad frente al calor, es decir resistencia a elevada temperatura. Las composiciones de acuerdo con la invención son estables al almacenamiento como sistemas 1K (agente de entrecruzamiento con grupos reactivos bloqueados) y pueden ser aplicados sobre la lámina de polímero o papel que van a ser laminados y almacenarse  
35 así.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Dispersión acuosa que contiene

- (a) 40 partes en peso de poliuretano, formadas por
- 40 4 partes en peso de diisocianatotolueno (2,4- o 2,6-diisocianatotolueno),
- 4 partes en peso de hexametildiisocianato
- 87 partes en peso de poliéster de ácido adípico/butanodiol con peso molecular Mn de 2.400
- 5 partes en peso de la sal de sodio de ácido etilendiaminomonopropiónico
- (b) 1 % en peso (referido al poliuretano) de Lutensol® AT 18 (alcohol graso C<sub>16-18</sub>, etoxilado con 18  
45 unidades de óxido de etileno)

### Ejemplo 2

Dispersión acuosa que contiene

- (a) 40 partes en peso de poliuretano, formadas por

- 4 partes en peso de diisocianatotolueno (2,4- o 2,6-diisocianatotolueno),  
4 partes en peso de hexametildiisocianato  
87 partes en peso de poliéster de ácido adípico/butanodiol con peso molecular Mn de 2.400  
5 partes en peso de la sal de sodio de ácido etilendiaminomonopropiónico
- 5 (b) 1 % en peso (referido al poliuretano) de Lutensol® AT 25 (alcohol graso C<sub>16-18</sub>, etoxilado con 25 unidades de óxido de etileno)

**Ejemplo 3 (comparación; sin aditivo)**

Dispersión acuosa que contiene

- 40 partes en peso de poliuretano, formadas por
- 10 4 partes en peso de diisocianatotolueno (2,4- o 2,6-diisocianatotolueno),  
4 partes en peso de hexametildiisocianato  
87 partes en peso de poliéster de ácido adípico/butanodiol con peso molecular Mn de 2.400  
5 partes en peso de la sal de sodio de ácido etilendiaminomonopropiónico

**Ejemplo 4 (comparación)**

- 15 Dispersión acuosa que contiene

- (a) 40 partes en peso de poliuretano, formadas por  
4 partes en peso de diisocianatotolueno (2,4- o 2,6-diisocianatotolueno),  
4 partes en peso de hexametildiisocianato  
87 partes en peso de poliéster de ácido adípico/butanodiol con peso molecular Mn de 2.400
- 20 5 partes en peso de la sal de sodio de ácido etilendiaminomonopropiónico
- (b) 1 % en peso (referido al poliuretano) de Pluronic® PE 6800 (copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno no iónico (80:20); Mw 1.750)

**Ejemplo 5 (comparación)**

Dispersión acuosa que contiene

- 25 (a) 40 partes en peso de poliuretano, formadas por  
4 partes en peso de diisocianatotolueno (2,4- o 2,6-diisocianatotolueno),  
4 partes en peso de hexametildiisocianato  
87 partes en peso de poliéster de ácido adípico/butanodiol con peso molecular Mn de 2.400  
5 partes en peso de la sal de sodio de ácido etilendiaminomonopropiónico
- 30 (b) 1 % en peso (referido al poliuretano) de Pluronic® PE 10500 (copolímero de bloque óxido de etileno/óxido de propileno no iónico (50:60); Mw 3250)

**Mediciones**

Prueba de estabilidad al cizallamiento

- 35 Se somete a cizallamiento una muestra de la dispersión que va a ser probada, con disco de dispersión por 10 min a 10.000 rpm. Se mide el valor LD antes y después del cizallamiento. Una inestabilidad al cizallamiento se expresa en un descenso del valor LD (formación de microcoágulo). Cuanto menor es el descenso, tanto más estable al cizallamiento es la dispersión.

Valor LD

Transparencia; variable medida, para determinar tamaño de partículas en sistemas dispersos. Para ello se diluye la dispersión de polímero a un contenido de sólidos de 0,01% y se mide la transparencia en %, en comparación con agua pura.

5 Prueba de producción de espuma

Se determina la elevación de la cantidad de espuma (aumento del volumen de espuma en %) en la prueba de estabilidad frente al cizallamiento.

Prueba de estabilidad a los electrolitos

10 Se hacen gotear gotas de la dispersión que va a ser estudiada, en una solución de cloruro de calcio de una concentración determinada, y se agita. Si las gotas se disuelven en la solución, sin formar coágulo visible, esta concentración de cloruro de calcio es válida como compatible. Cuanto más alta es la concentración máxima compatible de cloruro de calcio, tanto más estable frente a los electrolitos es la dispersión.

**Ejemplos:**

15 PUD: dispersión de poliéster poliuretano consistente en sal de TDI/HDI/ácido adípico butanodiol/PUD (Luphen D 200 A)

	Aditivo (1 % en peso sólido sobre sólido)	Estabilidad al cizallamiento (descenso de LD)	Estabilidad frente a los electrolitos (% CaCl <sub>2</sub> )	Generación de espuma [%]
Ejemplo 1	Lutensol® AT 18	2	0,4	100
Ejemplo 2	Lutensol® AT 25	2	0,4	100
Ejemplo 3 (comparación)	-	30	0,01	80
Ejemplo 4 (comparación)	Pluronic® PE6800	1	0,03	150
Ejemplo 5 (comparación)	Pluronic® PE10500	2	0,03	150

20 La adición del aditivo de Lutensol® en los Ejemplos 1 y 2 no conduce a una modificación de las propiedades de adhesión respecto al Ejemplo 3. Las propiedades relevantes de adhesión son específicas de la aplicación e incluyen, en el caso de aplicaciones de laminación, resistencias al pelado, que son determinadas a temperatura ambiente o a 90 °C inmediatamente después de la fabricación del laminado, así como 24 h después de la fabricación del laminado.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de adhesivo, que contiene

a) por lo menos un poliuretano disperso, constituido por

5 a1) por lo menos un diisocianato orgánico, elegido de entre diisocianatos de la fórmula  $X(NCO)_2$ , en la que X representa un radical hidrocarburo alifático no cíclico con 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 6 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono,

10 a2) por lo menos un compuesto dihidroxilo elegido de entre poliesterdioles y polieterdioles, en donde los poliesterdioles están formados por al menos un ácido dicarboxílico alifático y por lo menos un alcanodiol y los polieterdioles son elegidos de entre óxido de polipropileno y politetrahidrofurano,

a3) por lo menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que porta adicionalmente por lo menos un grupo iónico o un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico,

15 a4) de modo opcional otros compuestos diferentes de a1) a a3),

y

b) por lo menos un emulsificante no iónico, elegido de entre alcoholes grasos etoxilados.

2. Dispersión acuosa de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto a2) dihidroxilo exhibe un promedio aritmético de peso molecular de 500 a 5.000 g/mol y no contiene grupos iónicos o grupos que pueden ser transformados en grupos iónicos.

20 3. Dispersión acuosa de adhesivo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el poliuretano a) está contenido en una cantidad del 30 al 55 % en peso referida a la dispersión de adhesivo y el emulsificante b) no iónico está contenido en una cantidad del 0,5 al 2 % en peso, referida a la cantidad total de sólidos.

25 4. Dispersión acuosa de adhesivo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el diisocianato a1) es elegido de entre el grupo consistente en hexametildiisocianato, 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, 2,6-diisocianatotolueno, 2,4-diisocianatotolueno y tetrametilxililendiisocianato o su mezcla.

5. Dispersión acuosa de adhesivo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el compuesto a2) dihidroxilo es elegido de entre poliéster de ácido adípico-butanodiol y poliéster de ácido adípico-hexanodiol.

6. Dispersión acuosa de adhesivo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el compuesto a3) es elegido de entre ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos.

30 7. Dispersión acuosa de adhesivo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el alcohol graso etoxilado b) es elegido de entre alcoholes grasos  $C_{16}$  a  $C_{18}$  con un grado de etoxilación de 8 a 50.

8. Dispersión acuosa de adhesivo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliuretano a) está constituido por

35 a1) por lo menos un diisocianato orgánico, elegido de entre el grupo consistente en hexametildiisocianato, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,6-diisocianatotolueno, 2,4-diisocianatotolueno y tetrametilxililendiisocianato o su mezcla,

a2) por lo menos un compuesto dihidroxilo elegido de entre poliéster de ácido adípico-butanodiol y poliéster de ácido adípico-hexanodiol,

40 a3) por lo menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que porta adicionalmente por lo menos un grupo iónico o un grupo que puede ser transformado en un grupo iónico, elegido de entre ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos,

a4) opcionalmente otros compuestos diferentes de a1) a a3),

y la dispersión contiene

45 b) del 0,5 al 2 % en peso, referido a la cantidad total de sólidos, de por lo menos un emulsificante no iónico, elegido de entre alcoholes grasos  $C_{16}$  a  $C_{18}$  con un grado de etoxilación de 8 a 50.

9. Uso de la dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores como adhesivo de laminación, en particular para la laminación de láminas compuestas o para la laminación de cuerpos moldeados rígidos, con láminas decorativas flexibles.