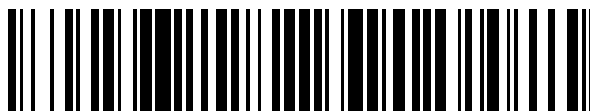


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 571**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08	(2006.01)	C08G 18/50	(2006.01)
C08G 18/62	(2006.01)	C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/69	(2006.01)	C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)	C08G 18/24	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)	C08G 18/34	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)	C08G 18/38	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)		
C09J 175/04	(2006.01)		
C08L 23/00	(2006.01)		
C08L 93/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2016 PCT/EP2016/055281**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142515**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2016 E 16711173 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3268404**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano**

30 Prioridad:

12.03.2015 EP 15158809

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

25.02.2020

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf , DE**

72 Inventor/es:

**ZHAO, LIGANG;
BERGES, CRISTINA;
SAUCA, SORIN N.;
VERA SAZ, FRANCISCO y
KOC, ECE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 744 571 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

Dispersiones acuosas de poliuretano

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano que se pueden usar como adhesivos o revestimientos, no contienen tensioactivos ni disolventes y tienen bajas emisiones de COV, son amigables con el medio ambiente y proporcionan adhesivos homogéneos y resistentes al envejecimiento después del secado. También se incluyen procesos para su producción, composiciones que los contienen y su uso como recubrimientos y adhesivos.

10 Las dispersiones a base de agua de poliuretano son materiales innovadores que proporcionan resistencia química, buenas propiedades de formación de película, robustez, flexibilidad y resistencia superior al impacto a baja temperatura. Por lo tanto, estos látex son candidatos adecuados para ser utilizados como adhesivos o recubrimientos para diversos sustratos, como madera, caucho, cuero o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

15 Sin embargo, la adhesión a superficies de baja energía, es decir, poliolefinas utilizadas en aplicaciones de laminación de automóviles, sigue siendo un desafío para sistemas basados exclusivamente en polímeros polares, tales como poliuretanos, poliacrilatos o cianoacrilatos, debido a la falta de interacción y compatibilidad de la película y el sustrato. Para superar este problema, generalmente se requiere el uso de cebadores o aditivos; sin embargo, esto comúnmente implica procedimientos costosos y que requieren mucho tiempo o la utilización de disolventes orgánicos.

20 Otros enfoques han usado poliolefinas modificadas, tales como polidienos que incluyen derivados de poliolefina maleados y/o halogenados, para mezclar con las dispersiones de poliuretano. Sin embargo, dado que ambos polímeros no son miscibles a nivel molecular, la mezcla generalmente da como resultado películas con baja calidad y separación de fases.

25 Otro enfoque se basa en dispersiones híbridas de poliuretano-acrilato a base de agua. El documento EP 2 348 061 A1, por ejemplo, describe sistemas híbridos de poliuretano-poliacrilato que se producen combinando un poliuretano con monómeros etilénicamente insaturados y posteriormente polimerizando los monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, el uso de sistemas híbridos es más complejo y difícil de ampliar. El documento FR 2 863 623 A1 describe composiciones que comprenden una dispersión acuosa de un poliuretano obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato con un polibutadieno hidroxitelequético, un compuesto que tiene un grupo aniónico y un grupo reactivo con isocianato y un extensor de cadena.

30 En consecuencia, todavía existe la necesidad en la técnica de sistemas adhesivos basados en poliuretano mejorados que superen al menos algunos de los inconvenientes de los sistemas conocidos.

35 La presente invención descrita en el presente documento resuelve algunos de los problemas conocidos, permitiendo la producción de dispersiones de poliuretano a base de agua que son adecuadas para unir sustratos con bajas energías superficiales en un proceso ecológico sin tensioactivos. La invención generalmente se refiere a un método para producir una dispersión de partículas de poliuretano en agua, sin usar ningún tensioactivo, aplicando fuerzas de corte. Para obtener dispersiones estables, se incorporan estabilizadores aniónicos en la cadena de poliuretano, sin afectar la resistencia al agua del producto final. Además, la cadena de poliuretano incluye bloques de construcción no polares que imparten compatibilidad con superficies no polares.

40 En un primer aspecto, la presente invención se refiere así a un proceso para fabricar una dispersión acuosa de poliuretano (DPU), cuyo proceso incluye:

50 (1) formar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO a partir de una mezcla de reacción que comprende:

55 (a) al menos un polioliol con un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de 400 a 10000 g/mol, preferiblemente de 500 g/mol a 4000 g/mol, más preferiblemente de 1000 g/mol a 3000 g/mol, en donde dicho al menos un polioliol comprende al menos un polioliol polibutadieno parcialmente hidrogenado;

(b) opcionalmente al menos un polioliol de poliéter modificado, preferiblemente un polioliol de poliéter halogenado;

60 (c) al menos un estabilizador aniónico, en el que el al menos un estabilizador aniónico comprende al menos dos grupos hidroxilo y al menos un grupo funcional cargado negativamente, preferiblemente un grupo carboxilo o ácido sulfónico;

65 (d) al menos dos poliisocianatos alifáticos, preferiblemente al menos dos di y/o triisocianatos alifáticos, en donde los al menos dos poliisocianatos alifáticos comprenden al menos un poliisocianato alifático lineal y al menos un poliisocianato alifático ramificado, y en donde los poliisocianatos se usan en una cantidad total que da como resultado un exceso molar de grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo de los otros componentes de la mezcla de reacción

para obtener un prepolímero de poliuretano terminado en NCO;

(2) dispersar el prepolímero en una fase acuosa continua bajo la aplicación de fuerzas de corte, preferiblemente mediante agitación mecánica, para obtener una emulsión;

(3) hacer reaccionar el prepolímero con al menos un agente de extensión de cadena para obtener una dispersión acuosa de poliuretano; y

(4) mezclar la dispersión acuosa de poliuretano con un promotor de adhesión no polar seleccionado del grupo que consiste en resinas a base de poliolefinas (modificadas), resinas poliacrílicas y resinas a base de colofonia, preferiblemente poliolefinas maleadas.

En otro aspecto, la invención se refiere a la dispersión acuosa de poliuretano que se puede obtener de acuerdo con el proceso descrito aquí.

Otros aspectos de la invención se refieren a composiciones adhesivas o de revestimiento que contienen la dispersión acuosa de poliuretano descrita en el presente documento y el uso de la dispersión acuosa de poliuretano en adhesivos y revestimientos.

"Uno o más", como se usa en este documento, se refiere a al menos uno y comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más de las especies referenciadas. Del mismo modo, "al menos uno" significa uno o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. "Al menos uno", como se usa en el presente documento en relación con cualquier componente, se refiere al número de moléculas químicamente diferentes, es decir, al número de diferentes tipos de especies referenciadas, pero no al número total de moléculas. Por ejemplo, "al menos un polioliol" significa que se usa al menos un tipo de molécula que cae dentro de la definición de un polioliol pero que también pueden estar presentes dos o más tipos diferentes de molécula que caen dentro de esta definición, pero no significa que solo una molécula de dicho polioliol está presente.

Si se hace referencia aquí a un peso molecular, esta referencia se refiere al peso molecular promedio en número M_n , si no se indica explícitamente lo contrario. El peso molecular promedio en número M_n puede calcularse en base al análisis del grupo final (números de OH según DIN 53240) o puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel según DIN 55672-1:2007-08 con THF como eluyente. Si no se indica lo contrario, todos los pesos moleculares dados son los determinados por análisis de grupo final. El peso molecular promedio en peso M_w puede determinarse por GPC, como se describe para M_n .

Todos los porcentajes dados en este documento en relación con las composiciones o formulaciones se refieren al % en peso con respecto al peso total de la composición o fórmula respectiva, si no se indica explícitamente lo contrario.

El al menos un polioliol (a) es un polioliol no funcionalizado, es decir, no contiene grupos funcionales además de los grupos hidroxilo. Específicamente, no contiene grupos halógeno para distinguirlo del polioliol (b). En diversas realizaciones, tampoco contiene grupos vinilo. El polioliol (a) comprende al menos un polioliol polibutadieno parcialmente hidrogenado y puede comprender adicionalmente al menos un polioliol de poliéster, al menos un polioliol policarbonato, al menos un polioliol poliéter, o una mezcla de dos o más de los polioles mencionados anteriormente. Particularmente preferidas son las mezclas de al menos un polioliol polibutadieno con uno o más polioles de poliéster. Si se usa una mezcla de polioles de poliéster y polioles polibutadieno, la relación en peso puede variar de aproximadamente de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 1:2 a 2:1.

Los polioles de poliéster que son útiles en los procesos descritos en el presente documento incluyen los que se pueden obtener haciendo reaccionar, en una reacción de policondensación, ácidos dicarboxílicos con polioles. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y/o sus derivados tales como anhídridos, ésteres o cloruros de ácido. Ejemplos específicos de estos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico o ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico y tereftalato de dimetilo. Ejemplos de polioles adecuados son monoetilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-otane-glicol, ciclohexanodimetanol, 2-metilpropano-1,3-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol y dibutilenglicol, polibutilenglicol y dibutilenglicol. Alternativamente, se pueden obtener por polimerización de apertura de anillo de ésteres cíclicos, preferiblemente ϵ -caprolactona.

En diversas realizaciones, el polioliol de poliéster tiene una temperatura de fusión $T_m > 0^\circ\text{C}$, preferiblemente $> 40^\circ\text{C}$ y/o tiene un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de 400 a 5000, preferiblemente 500 a 3000 g/mol, más preferiblemente 800-2500 g/mol, lo más preferiblemente 1000 a 2000 g/mol.

El polioliol de poliéter puede ser un homo o copolímero de polialquilenglicol, preferiblemente un copolímero de polipropilenglicol, un homo o copolímero de polietilenglicol, un homo o copolímero de politetrametilenglicol o un

copolímero de bloques de polipropilenglicol/polietilenglicol. En diversas realizaciones, el poliol de poliéter tiene un peso molecular promedio en número M_n de 400 a 4000, preferiblemente de 400 a 3000 g/mol.

Los polioles de polibutadieno están parcialmente hidrogenados, es decir, esencialmente no contienen ningún grupo etilénicamente insaturado. La velocidad de hidrogenación de los polioles de polibutadieno parcialmente hidrogenados es al menos 95%, preferiblemente al menos 96%, más preferiblemente al menos 97%. El poliol de polibutadieno es preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo, hidrogenado, no ramificado, es decir, un diol de polibutadieno, con bajo peso molecular, preferiblemente con un peso molecular promedio en peso, M_w , de aproximadamente 1000 a 20.000, más preferiblemente de aproximadamente 1000 a 5.000, y un contenido de 1,2-vinilo de aproximadamente 5 por ciento en moles o menos, con una funcionalidad hidroxilo promedio menor o igual a 2 por molécula. Estos polibutadienos no ramificados se derivan preferiblemente de polimerización aniónica y los grupos hidroxilo pueden ser primarios o secundarios. En realizaciones preferidas, el poliol de polibutadieno se combina con al menos otro poliol (a), preferiblemente un poliol de poliéster, como se definió anteriormente.

Se pueden obtener policarbonatos adecuados por reacción de derivados de ácido de carbono, por ejemplo, difenil carbonato, dimetil carbonato o fosgeno con dioles. Ejemplos adecuados de tales dioles incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A y dioles modificados con lactona. El componente de diol contiene preferiblemente de 40 a 100% en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Más preferiblemente, el componente diol incluye ejemplos que además de los grupos OH terminales muestran grupos éter o éster.

Los hidroxipolicarbonatos deberían ser sustancialmente lineales. Sin embargo, opcionalmente pueden ramificarse ligeramente mediante la incorporación de componentes polifuncionales, en particular polioles de bajo peso molecular. Ejemplos adecuados incluyen glicerol, trimetilol propano, hexantriol-1,2,6, butantriol-1,2,4, trimetilol propano, pentaeritritol, quinitol, manitol y sorbitol, metilglicósido, 1,3,4,6-dianhidrohexitos.

Los polioles de policarbonato adecuados son, sin limitación, los que se pueden obtener con los nombres comerciales Desmophen® C3200 (Bayer) y Kuraray® C2050 (Poli(3-metil-1,5-pentanodiol,1,6-hexanodiol)carbonato; Kuraray)

La mezcla de reacción puede comprender además dioles monoméricos, tales como 1,4-butanodiol.

En las realizaciones preferidas, la mezcla de reacción comprende además al menos un poliol de poliéter modificado (b), en particular un poliol de poliéter halogenado, tal como polioles de poliéter clorados, bromados y/o fluorados. El poliol de poliéter modificado también puede ser maleado o maleado y halogenado. "Maleado", como se usa en este contexto, significa que el poliéter está injertado con anhídrido maleico. Estos polioles de poliéter modificados proporcionan una mayor adhesión a superficies con baja energía superficial debido a sus propiedades no polares. El poliol de poliéter modificado se basa preferiblemente en los polioles de poliéter descritos anteriormente, tales como polietilenglicol o polipropilenglicol o sus copolímeros. Si se usa una mezcla de un poliol de poliéter modificado con poliéster y polioles de polibutadieno, la relación en peso puede variar de aproximadamente de 10:1:1 a 1:10:1 a 1:1:10, preferiblemente de 1:2:1 a 2:1:1 a 1:1:2.

Aunque se prefiere que esté presente el poliol de poliéter modificado como se definió anteriormente, en algunas realizaciones no está incluido. En tales realizaciones, el al menos un poliol de polibutadieno solo proporciona la compatibilidad deseada con superficies de baja energía superficial.

La mezcla de reacción comprende además al menos un estabilizador aniónico, en donde el al menos un estabilizador aniónico comprende al menos dos grupos hidroxilo y al menos un grupo funcional cargado negativamente, preferiblemente un grupo carboxilo o ácido sulfónico.

El término "estabilizador", como se usa en el presente documento en el contexto de estabilizadores aniónicos y no iónicos, se refiere a una clase de moléculas que pueden estabilizar las gotitas en una dispersión o emulsión, es decir, prevenir la coagulación o coalescencia. En diversas realizaciones, las moléculas estabilizadoras comprenden una parte hidrófila y una parte hidrófoba, con la parte hidrófoba interactuando con la gotita y la parte hidrófila expuesta al disolvente. Si bien los estabilizadores utilizados comúnmente son tensioactivos y pueden tener una carga eléctrica, por ejemplo pueden ser tensioactivos aniónicos o tensioactivos catiónicos, o pueden ser, alternativamente, no iónicos, la presente invención evita el uso de tensioactivos, pero utiliza compuestos estabilizadores incorporados al polímero de poliuretano durante la formación del (pre)polímero que proporciona poliuretanos autoemulsionables que espontáneamente forman dispersiones estables en agua sin la ayuda de emulsionantes externos y presentan una mayor estabilidad.

Los estabilizadores usados en el presente documento comprenden grupos aniónicos. La presencia de tales grupos cargados aumenta la estabilidad de las gotitas o partículas de polímero dispersas. Los grupos aniónicos adecuados incluyen, pero sin limitación, grupos ácidos, tales como grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico y sus correspondientes sales. Los compuestos adecuados concretos como estabilizadores aniónicos en el sentido de la

presente invención son ácidos monocarboxílicos de 2,2-bis(hidroxialquil)alcano, en particular ácidos monocarboxílicos de 2,2-bis(hidroximetil)alcano con un número total de átomos de carbono de 5-8, tales como ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilolpropiónico; DMPA). También son adecuados los polidíoles sulfonados con un peso molecular M_w en el intervalo de hasta 1000 g/mol, preferiblemente hasta 500 g/mol. Dichos polidíoles sulfonados, por ejemplo 1-metil-2-metilol-3-hidroxi-1-propanosulfonato propoxilado con un peso molecular M_w de aproximadamente 430 g/mol, están disponibles comercialmente bajo el nombre GS-7Q (Yedang G & Co. Ltd)

En diversas realizaciones, los estabilizadores aniónicos descritos anteriormente se combinan con otros compuestos que pueden actuar como estabilizadores, en particular estabilizadores no iónicos. En diversas realizaciones, tales estabilizadores no iónicos comprenden polioles, preferiblemente dioles, o una mezcla de diferentes polioles y/o dioles, que incluyen los dioles monoméricos y ciertos polioles de poliéter que se han descrito anteriormente en relación con el poliol (a). Dichos estabilizadores no iónicos tienen valores de HLB (equilibrio hidrófilo lipófilo) entre 6 y 19. Los valores de HLB se calculan calculando el peso molecular de la porción hidrófila de la molécula y dividiendo dicho peso molecular de la parte hidrófila de la molécula por el peso molecular total de la molécula y luego dividiendo el porcentaje obtenido por 5. Los estabilizadores no iónicos típicos para las emulsiones de aceite en agua tienen valores de HLB de 8-18. Los dioles monoméricos preferidos son glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol y similares y (como poliol de poliéteres) polímeros de los mismos, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol y copolímeros de etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, preferiblemente de etilenglicol y propilenglicol. El peso molecular promedio M_w de tales estabilizadores poliméricos está preferiblemente en el intervalo de hasta aproximadamente 4000 g/mol, preferiblemente hasta aproximadamente 3000 g/mol, más preferiblemente hasta aproximadamente 2000 g/mol. Los estabilizadores de etilenglicol/propilenglicol no iónicos adecuados son, por ejemplo, los disponibles comercialmente con el nombre de marca comercial Pluronic® de BASF, por ejemplo Pluronic PE3500.

En realizaciones preferidas de la invención, el al menos un estabilizador aniónico, tal como DMPA y/o un polidíol sulfonado, se combina con un estabilizador de poliol no iónico, preferiblemente un estabilizador de diol, como se definió anteriormente. En una realización específica, la mezcla comprende al menos un copolímero de etilenglicol/propilenglicol con un peso molecular M_w de hasta 3000 g/mol y al menos un estabilizador de diol aniónico, preferiblemente DMPA o un polidíol sulfonado o ambos.

En tales mezclas, la relación en peso de estabilizador no iónico a aniónico generalmente varía de aproximadamente 0:1 a aproximadamente 20:1, preferiblemente de aproximadamente 2:1 a 1:3.

El término "mezcla de reacción", como se usa en el presente documento, se refiere a la mezcla de los polioles, que incluye el (los) estabilizador(es) y el (los) poliisocianato(s). "Mezcla de poliol", como se usa en el presente documento en relación con la mezcla que comprende los polioles, se refiere a una mezcla que comprende al menos un poliol (a), opcionalmente al menos un poliol de poliéter modificado, el al menos un estabilizador y, opcionalmente, cualquier poliol adicional que pueda estar presente.

Se prefiere que la mezcla de poliol no contenga disolventes orgánicos o tensioactivos ni aditivos adicionales, es decir, que consista en polioles, preferiblemente los definidos anteriormente, y los estabilizadores y opcionalmente las poliolefinas (modificadas), resinas poliacrílicas, a base de colofonia resinas o derivados de las mismas definidas a continuación.

En diversas realizaciones, la mezcla de poliol comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 99% en peso, preferiblemente de 30 a 85% en peso, de al menos un poliol (a), preferiblemente una mezcla de diferentes polioles, por ejemplo de polioles de poliéster, polioles de polibutadieno y polioles de poliéter, en relación con el peso de la mezcla de polioles. El al menos un poliol (a) puede comprender un poliol estabilizador no iónico como se definió anteriormente.

El poliol de poliéter modificado, si está presente, en diversas realizaciones, se usa en cantidades de hasta 15% en peso, en relación con el peso de la mezcla de poliol, preferiblemente 4-10% en peso.

En diversas realizaciones, los polioles no polares, es decir, polioles de polibutadieno y, opcionalmente, los polioles de poliéter modificados, tales como polioles de poliéter halogenados, se usan en cantidades de hasta 35, preferiblemente hasta 30, más preferiblemente hasta 25% en peso en relación al peso total de la mezcla de poliol. El límite inferior es, en algunas realizaciones, 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso. En general, se prefiere que estos polioles no polares se mezclen con polioles polares, tales como los polioles de poliéster y poliéter definidos anteriormente, conteniendo los polioles no polares en cantidades de hasta 35, preferiblemente hasta 30, más preferiblemente hasta 25% en peso en relación al peso total de la mezcla de poliol y el resto son polioles polares y estabilizadores.

El estabilizador aniónico generalmente está contenido en cantidades de aproximadamente 1 a 20% en peso, preferiblemente de 2 a 5% en peso, más preferiblemente de 2 a 4,5% en peso con relación al peso de la mezcla de poliol. Si se emplea una mezcla de compuestos estabilizantes, los estabilizadores aniónicos como se definieron anteriormente, pueden usarse en cantidades de 1 a 15% en peso y estabilizadores no iónicos en cantidades de 1 a

30% en peso con respecto a la mezcla de polioli. En diversas realizaciones, los estabilizadores aniónicos como se definieron anteriormente, se pueden usar en cantidades de 2 a 5% en peso, preferiblemente de 2 a 4,5% en peso, y estabilizadores no iónicos en cantidades de 2 a 4% en peso, preferiblemente 2 a 3% en peso, con respecto a la mezcla de polioli.

El reactivo final empleado en la formación del prepolímero de poliuretano es una mezcla de al menos dos poliisocianatos alifáticos, en donde los al menos dos poliisocianatos alifáticos comprenden al menos un poliisocianato alifático lineal y al menos un poliisocianato alifático ramificado. Cualquier compuesto que incluya al menos dos grupos isocianato está contemplado en la presente invención. Sin embargo, es preferible que el poliisocianato sea un diisocianato. La incorporación de pequeñas cantidades de isocianato con una funcionalidad superior a dos, en particular un triisocianato, también se contempla y, en determinadas circunstancias, incluso puede ser ventajoso. Tales poliisocianatos pueden actuar como reticuladores. En este caso donde el poliisocianato actúa como un reticulador, se prefieren los poliisocianatos basados en hexametildiisocianato. Los diisocianatos adecuados incluyen, sin limitación, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), metilen-4,4-bis(ciclohexil) diisocianato (H12MDI) y mezclas de los mismos. Además de los poliisocianatos alifáticos, también pueden estar presentes poliisocianatos aromáticos, en particular metilendifenil diisocianato (MDI), tolueno-2,4-diisocianato (TDI), diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI) y mezclas de los mismos. En una realización particularmente preferida, solo están presentes poliisocianatos alifáticos, en particular solo diisocianatos alifáticos. Entre los diisocianatos alifáticos particularmente preferidos se encuentran el diisocianato de isofozona, el diisocianato de hexametileno y mezclas de los mismos. Los poliisocianatos adecuados están, por ejemplo, disponibles comercialmente con el nombre comercial Desmodur® de Bayer AG (DE).

En realizaciones preferidas, los al menos dos poliisocianatos alifáticos comprenden al menos un poliisocianato alifático lineal y al menos un poliisocianato alifático ramificado en una relación en peso de 2:1 a 1,2:1, más preferiblemente aproximadamente 1,5:1.

Los poliisocianatos se usan en una cantidad total para dar como resultado un exceso molar de grupos isocianato de todos los poliisocianatos en relación con los grupos OH de todos los polioles presentes en la mezcla de reacción, es decir, en una concentración en exceso de la concentración estequiométrica requerida para reaccionar completamente con los grupos hidroxilo, la relación equivalente de OH/NCO es preferiblemente de 1:1,1 a 1:4, más preferiblemente de 1:1,2 a 1:1,3. En caso de que además de los poliisocianatos alifáticos también esté presente uno o más poliisocianatos aromáticos, la cantidad total de poliisocianatos se refiere a la cantidad de ambos, todos los poliisocianatos alifáticos y todos los poliisocianatos aromáticos presentes en la mezcla de reacción.

Preferentemente, la cantidad de poliisocianatos es del 20% al 150% en exceso de la concentración estequiométrica requerida para reaccionar completamente con los grupos hidroxilo. La cantidad de poliisocianatos en la mezcla de reacción está típicamente en el intervalo de 10 a 30% en peso con respecto a la mezcla de reacción. El resto de la mezcla de reacción puede estar constituido por la mezcla de polioli, como se definió anteriormente.

El suministro de la mezcla de polioli puede incluir la etapa de mezclar los polioles (a) y, opcionalmente, (b) y los estabilizadores y calentar la mezcla. El calentamiento puede ser necesario en caso de que los polioles empleados sean sólidos a temperatura ambiente y necesiten fundirse para formar la mezcla de polioli. En realizaciones preferidas, los polioles y el al menos un estabilizador se combinan y se calientan a aproximadamente 70 a 95 °C, por ejemplo aproximadamente 75 °C, mientras se agita la mezcla a vacío para secar. Después de la mezcla, la mezcla se puede enfriar a 60 °C para la adición de los isocianatos.

"Aproximadamente", como se usa en el presente documento, se refiere a $\pm 10\%$, preferiblemente $\pm 5\%$ del valor numérico al que se refiere. "Aproximadamente 70 °C" se refiere así a 70 ± 7 , preferiblemente $70 \pm 3,5$ °C.

La mezcla de polioli se combina posteriormente con los poliisocianatos en la mezcla de reacción para formar el prepolímero. La reacción del prepolímero usualmente ocurre a temperatura elevada, preferiblemente en el intervalo de entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 95 °C, más preferiblemente aproximadamente 60-80 °C, durante un período de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 horas. La reacción se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador que se agrega, preferiblemente un catalizador a base de estaño, más preferiblemente dimetildienodecanoatetina, tal como Fomrez UL28. En realizaciones preferidas de la invención, la mezcla de reacción comprende además un catalizador como se definió anteriormente.

La reacción continúa hasta que el contenido de isocianato libre alcanza o se acerca mucho al valor calculado, según lo determinado por la valoración estándar con dibutilamina. Los valores preferidos para el contenido de isocianato libre en el prepolímero están en el rango entre 0.2 y 3% en peso, preferiblemente 1 a 2% en peso con respecto a la cantidad total de polioles, incluidos los estabilizadores y poliisocianatos en el mezcla.

Una vez que el contenido de isocianato libre alcanza el valor predeterminado, como se definió anteriormente, la temperatura puede reducirse, por ejemplo, a aproximadamente 60 °C.

En diversas realizaciones, el prepolímero tiene un peso molecular promedio en número M_n de 3000 a 30000,

preferiblemente de 11000 a 25000, más preferiblemente de 12000 a 20000 g/mol.

El prepolímero obtenido se disuelve luego en un disolvente. Se prefieren los disolventes orgánicos, en particular los que son completamente miscibles con agua, como la acetona. En diversas realizaciones, tales disolventes, en particular acetona, se usan en cantidades de hasta 70% en peso, preferiblemente hasta 60% en peso, más preferiblemente hasta 55% en peso con respecto a la mezcla de prepolímero/disolvente. El disolvente se elimina preferiblemente después del paso (3), por ejemplo por destilación al vacío. Para disolver el prepolímero, la solución se puede calentar, por ejemplo, a una temperatura de 40 a 70°C, preferiblemente 50 y 60°C, preferiblemente bajo agitación.

En diversas realizaciones, el prepolímero puede neutralizarse en esta etapa usando un agente de neutralización adecuado. En caso de que se use un estabilizador ácido aniónico, se puede usar una base de amina, tal como trietilamina.

La solución de prepolímero así formada se dispersa luego en una fase acuosa continua, preferiblemente agua. La etapa de dispersión puede llevarse a cabo a temperatura elevada, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 30 a 60 °C, por ejemplo a aproximadamente 40 °C. La etapa de dispersión puede incluir emulsionar el prepolímero de poliuretano en una fase acuosa continua, preferiblemente agua, para formar una emulsión, preferiblemente bajo la acción de una fuerza de corte. En diversas realizaciones, la fuerza de corte se produce mediante agitación mecánica solamente, por ejemplo usando un agitador mecánico a 900 rpm, por ejemplo 300-700 rpm, preferiblemente 400-600 rpm.

El término "emulsión", como se usa en el presente documento, se refiere a emulsiones de aceite en agua (O/W), es decir, emulsiones en las que se usa agua en exceso y es el medio continuo. En los procesos descritos, se obtienen gotas estables, que tienen típicamente un tamaño entre 50 y 500 nm, preferiblemente entre 100 y 400 nm, según se determina por dispersión dinámica de luz (DLS) de acuerdo con ISO 22412.

En diversas realizaciones, la mezcla de reacción en la etapa (1) comprende adicionalmente al menos una resina de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia. Alternativa o adicionalmente, al menos una resina de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia se incorpora a la fase acuosa continua en la etapa (2), por ejemplo mezclándola con el prepolímero (solución) y dispersando la mezcla en la fase continua o dispersando por separado la al menos una resina de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia en la fase acuosa continua o utilizando una dispersión preformada de la al menos una resina de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia que luego se combina con la fase acuosa. Las resinas de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia pueden comprender segmentos altamente polares y altamente no polares, que aumentan la compatibilidad entre el adhesivo de formación y los sustratos altamente no polares a unir por el adhesivo. Los términos "segmentos altamente polares" y "segmentos altamente no polares", respectivamente, se refieren a partes o regiones de las resinas que son altamente polares y altamente no polares, respectivamente. La longitud de dichos segmentos no está particularmente limitada y las resinas pueden ser copolímeros de bloques de unidades monoméricas altamente polares y altamente no polares, pero también polímeros estadísticos siempre que los polímeros resultantes posean la compatibilidad deseada. Sin embargo, se prefiere que los correspondientes polímeros/resinas sean copolímeros de bloques que comprenden segmentos altamente polares y altamente no polares.

Como se describió anteriormente, las resinas a base de de poliolefina (modificada), poliacrílicas o a base de colofonia se incluyen en la mezcla de reacción en la etapa (1) del método de la invención, o se añaden junto con el prepolímero en la etapa (2), por ejemplo disueltos en la solución de prepolímero, o se proporciona en la fase acuosa continua y se agrega con el agua en la etapa (2), por ejemplo en forma de dispersión o emulsión. La introducción de las resinas a base de poliolefinas (modificadas), poliacrílicas o a base de colofonia en estos pasos del método asegura que se mezclen a nivel molecular con el (pre)polímero formador, que se disuelve en el disolvente durante el paso de dispersión, obteniendo así partículas con las resinas de poliolefinas/poliacrílicas/resina de colofonia mezcladas dentro de las partículas.

Por consiguiente, las partículas de polímero de poliuretano pueden ser una mezcla de un poliuretano y la resina a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia. Estas mezclas también se denominan aquí dispersiones de polímeros de resina de poliuretanos/ a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia.

Aunque se hace referencia a las resinas a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia como alternativas, se entiende que en ciertas realizaciones, se puede usar al menos una de dos o cada una de las clases de compuestos y, por ejemplo, mezcladas en la dispersión de prepolímero.

Las poliolefinas son preferiblemente polietileno, polipropileno, polibutadieno, poliisopreno, poliestireno o copolímeros de cualesquiera dos o más de los mismos, opcionalmente modificados, por ejemplo halogenados o modificados, de modo que el polímero incluya un grupo carboxilo. Las poliolefinas también pueden modificarse con una resina, como la resina maleica. En realizaciones preferidas, las poliolefinas (modificadas) se seleccionan de copolímero de ácido

maleico de poliolefina halogenada, tal como resina de polipropileno de ácido maleico clorado, copolímero de ácido maleico de poliolefina, copolímeros estireno/etileno-butileno, estireno/butadieno, estireno/etileno-propileno o estireno/isopreno. Las poliolefinas adecuadas están disponibles comercialmente en Toyobo Co., Ltd. con los nombres comerciales Hardlen® NZ-1004, NZ-1015, Hardlen® EH-801J y Hardlen® CY-9124/9122, y de KRATON Performance Polymers Inc. bajo la marca comercial nombres Kraton® G1643E y Kraton® G1640ES.

El término "resina poliacrílica", como se usa en el presente documento, se refiere a resinas basadas en (met)acrilato que son preferiblemente copolímeros de ésteres de (met)acrilato y ácido (met)acrílico. Los ésteres de (met)acrilato pueden ser ésteres de (met)acrilato hidrófobos, tales como (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo. Preferiblemente, dichas resinas poliacrílicas comprenden grupos de ácido carboxílico que proporcionan los segmentos polares del polímero. En diversas realizaciones, dichas resinas poliacrílicas se proporcionan en forma de dispersiones acuosas. Las resinas disponibles comercialmente adecuadas incluyen, sin limitación, Acronal® A225 (BASF, SE).

Los términos "resina de colofonia" o "resinas a base de colofonia", como se usan indistintamente en el presente documento, se refieren a resinas derivadas de colofonia. La colofonia es un producto natural de las coníferas. La goma de colofonia, que es la colofonia preferida, de acuerdo con la presente invención, es una mezcla de 8 ácidos de colofonia, a saber, ácido abiético, ácido neobiabético, ácido deshidroabiético, ácido palústrico, ácido levopimárico, ácido pimárico, ácido isopimárico y ácido sandaracopimárico. La colofonia puede modificarse por hidrogenación, esterificación, preferiblemente con alcoholes, tales como metanol, trietilenglicol, glicerol y pentaeritritol, dimerización y funcionalización. La funcionalización se refiere preferiblemente a la esterificación adicional de ésteres de colofonia (con polioles), tales como los mencionados anteriormente, con diácidos, tales como ácido maleico o ácido fumárico. Las resinas basadas en colofonia preferidas en el sentido de la presente invención son resinas de ácido de colofonia y resinas de éster de colofonia. Las resinas de ácido de colofonia incluyen los ácidos de colofonia mencionados anteriormente, opcionalmente también en forma (parcialmente) hidrogenada o dimerizada, o ésteres de colofonia funcionalizados con ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácido maleico. Las resinas de ésteres de colofonia incluyen los ésteres de los ácidos de colofonia descritos anteriormente con polioles, tales como trietilenglicol, glicerol o pentaeritritol. Estos ésteres se pueden dispersar en agua usando tensioactivos, produciendo así dispersiones de resina de éster de colofonia. Las resinas de colofonia adecuadas están disponibles, por ejemplo, bajo los nombres de marca registrada Staybelite™ A ácido de colofonia (Pinova Inc.), Staybelite™ E éster de colofonia (Eastman) y PEXALYN® T100 (Pinova Inc), y las dispersiones de colofonia adecuadas están disponibles, por ejemplo, bajo la marca registrada nombres Tacolyn® 3509E, Tacolyn® 3166, Tacolyn® 3179H, Snowtack® 765A y Snowtack® 779F.

Durante la extensión de la cadena en la etapa (3), los grupos terminales de isocianato del prepolímero se hacen reaccionar con un extensor de cadena apropiado que contiene al menos dos grupos terminales NCO-reactivos, por ejemplo una diamina, tal como hidrazina, una alquilendiamina o cicloalquilendiamina o diamina que contiene silano, preferiblemente etilendiamina, isoforona diamina, piperazina o polieteramina. También se pueden usar dioles, tales como un alquidol, que incluyen pero no se limitan a 1,4-butanodiol y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, o agua. Los reactivos de extensión de cadena mencionados anteriormente también se pueden combinar con un reactivo de protección terminal, tal como una amina que contiene silano, que incluye, sin limitación (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES). Las aminas que contienen silano pueden promover aún más la adhesión del sustrato. La reacción de extensión de cadena se puede realizar hasta una conversión esencialmente total de los grupos isocianato, es decir, el agente de extensión de cadena se agrega continuamente hasta que los grupos isocianato libres ya no sean detectables. Generalmente se prefiere que la reacción de extensión de cadena se lleve a cabo hasta la conversión total de los grupos isocianato. La conversión puede controlarse mediante técnicas bien establecidas en la técnica, por ejemplo, espectroscopía IR.

Se puede requerir también la presencia de un catalizador y/o una temperatura más alta. Los agentes de extensión de cadena preferidos útiles de acuerdo con la presente invención incluyen etilen diamina, agua, isoforona diamina y/o una polieterdiamina.

La dispersión acuosa de poliuretano formada tiene preferiblemente un contenido sólido de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 38 a 48% en peso. La viscosidad está preferiblemente en el intervalo de 50 a 10000 mPa, preferiblemente de 100 a 1000 mPa según lo determinado por un viscosímetro Brookfield, aguja 4, 20 rpm. La viscosidad se puede ajustar para adaptarse a la forma de aplicación deseada mediante la adición de un espesante. Los agentes espesantes y de ajuste de la viscosidad adecuados son bien conocidos en la técnica. El tamaño de partícula determinado por dispersión dinámica de luz (DLS) está preferiblemente en el intervalo de 50 a 500 nm, más preferiblemente de 100 a 400 nm. La aplicación de temperatura de secado puede variar de 20 a 100 °C, pero preferiblemente es de aproximadamente 20 a 85 °C, más preferiblemente de 50 a 80 °C.

Para proporcionar suficiente adhesividad sobre materiales específicos altamente no polares, las dispersiones acuosas de poliuretano se mezclan luego con al menos una dispersión de resina de colofonia, al menos una dispersión de resina poliacrílica y/o al menos una resina de poliolefina (modificada). La mezcla resultante aumenta aún más la compatibilidad entre las dispersiones sintetizadas y los materiales altamente no polares. Para este tipo de mezcla, pueden usarse las mismas resinas a base de poliolefinas (modificadas), poliacrílicas o a base de

colofonia que se han descrito anteriormente en relación con las dispersiones de polímeros. Estas resinas se usan preferiblemente en forma de dispersiones acuosas. Se prefieren particularmente las poliolefinas maleicas, es decir, maleadas. En diversas realizaciones, las dispersiones de PU se mezclan con las dispersiones de resina en una relación en peso de 10:1 a 1:1, preferiblemente 4:1 a 2:1, más preferiblemente aproximadamente 3:1.

La presente invención también se refiere a composiciones adhesivas que comprenden las dispersiones acuosas de poliuretano o dispersiones de poliuretano/ resina a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia que se han mezclado con al menos otra dispersión de resina a base de colofonia (acuosa), al menos una dispersión de resina poliacrílica (acuosa) y/o al menos otra resina de poliolefina (modificada).

La dispersión puede usarse entonces como adhesivo o revestimiento, en particular revestimientos/adhesivos para materiales altamente no polares, tales como polipropileno o polipropileno/ monómero de etileno propileno dieno (PP/EPDM), PVC y espumas de polipropileno, así como espumas de poliuretano y cuero de poliuretano, y por lo tanto son particularmente adecuados para su aplicación en procesos de fabricación de automóviles. El uso de los polímeros y composiciones descritos aquí para aplicaciones de laminado de interiores de automóviles, por lo tanto, también forma parte de la presente invención.

Dichas composiciones adhesivas o de revestimiento pueden contener ingredientes adicionales, todos los cuales son bien conocidos en el campo. Sin embargo, se prefiere que ni las dispersiones ni las composiciones finales que contienen las dispersiones contengan disolventes orgánicos. Por consiguiente, como se describió anteriormente, en caso de que se haya usado un disolvente para la dispersión del prepolímero de PU, dicho disolvente se elimina después de la extensión de la cadena, de modo que, en diversas realizaciones, las dispersiones y/o composiciones están esencialmente libres de disolventes orgánicos. "Esencialmente libre", como se usa en este contexto, significa que la dispersión y/o composición contiene menos del 5% en peso del componente dado, preferiblemente menos del 2% en peso, más preferiblemente menos del 1% en peso.

Los adhesivos que contienen las dispersiones descritas en el presente documento muestran una buena resistencia adhesiva, a la vez que no contienen disolventes y, por lo tanto, son respetuosos con el medio ambiente.

Los adhesivos se pueden aplicar al sustrato mediante todas las técnicas conocidas, que incluyen, sin limitación, pulverización, pintura, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, impresión y similares.

Se entiende que todas las realizaciones descritas en el presente documento en relación con los métodos son aplicables de manera similar a las dispersiones, composiciones y usos descritos y viceversa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Debido a que estos ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos, la invención no debe considerarse limitada a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Poliol de poliéster Realkyd 20112 (71,26 g), poliol de polibutadieno, Krasol HLBH-P 2000, saturado al 97% (18,78 g), estabilizadores aniónicos GS-7Q (1,99 g) y DMPA (0,67 g), estabilizador no iónico HN8200 (4,1 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador y un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 85 °C. A esta temperatura, los componentes sólidos se fundieron y se obtuvo una mezcla homogénea. En este punto, se aplicó alto vacío (<0,1 mbar) mientras se ajustaba la temperatura a 80 °C para eliminar el agua. La mezcla se dejó agitando al vacío a 80 °C durante dos o tres horas.

Una vez que se secó, se detuvo el vacío y la mezcla se lavó con argón, se enfrió a 60 °C y se añadieron a la mezcla IPDI (diisocianato de isoforona, 5,15 g) y HDI (diisocianato de hexametileno, 7,62 g) (se observó un aumento de temperatura de 3-6 °C).

A continuación, se añadió el catalizador (dimetildineodecanoatetina, 5 mg de una mezcla de un catalizador de estaño recién preparado (Fomrez UL-28)/ acetona (5 ml)). Tras la adición del catalizador, la temperatura aumentó rápidamente algunos grados. Cuando el aumento de temperatura se detuvo (a aproximadamente 70 °C), el calentamiento se ajustó a 80 °C y una vez a esta temperatura, se agitó durante 3 horas.

La mezcla de reacción se dejó agitando a 60 °C durante la noche y el contenido de NCO se midió a la mañana siguiente: NCO al 1,03%, lo que indica que la reacción se había completado.

Luego se añadieron 132 g de acetona para disolver el prepolímero, y 10 minutos después, 0,45 g de trietilamina (TEA) en 5 g de acetona para neutralizar los grupos carboxilo de DMPA y los grupos sulfonilo de GS-7Q.

10 minutos después, el proceso de emulsificación se llevó a cabo de la siguiente manera: la cantidad total de solución de prepolímero se mezcló con agua tibia (109 g) para obtener una mezcla 44/56 en peso de solución de

ES 2 744 571 T3

acetona PU/agua. La mezcla se emulsionó mediante agitación mecánica a 600 rpm durante 20 min.

Luego, se realizó la extensión de la cadena colocando la emulsión resultante en un matraz de fondo redondo con agitador mecánico y etilendiamina (EDA, 10% en agua) y se añadió APTES ((3-aminopropil) trietoxisilano, equimolar) hasta que no se detectó NCO residual en IR.

La dispersión resultante se dejó enfriar durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se filtró la dispersión, se midió el tamaño de partícula y se filtró el coagulado residual. Finalmente, esta emulsión se mezcló con 25% en peso de resina (Toyobo NZ-1004) y se agitó hasta que se homogeneizó completamente.

Ejemplo 2

Poliol de poliéster Realkyd 20112 (70,85 g), poliol de polibutadieno, Krasol HLBH-P 2000, saturado al 97% (18,8 g), IXOL M125 (4,8 g), Pexalyn (5,45 g), DMPA (0,5 g), GS-7Q (2,01 g) como estabilizadores aniónicos y HN8200 como estabilizador no iónico (4,22 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador y un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 85 °C. A esta temperatura, los componentes sólidos se fundieron y se obtuvo una mezcla homogénea. En este punto, se aplicó alto vacío (<0,1 mbar) mientras se ajustaba la temperatura a 80 °C para eliminar el agua. La mezcla se dejó agitando a vacío a 80 °C durante algunas horas.

Después de eso, se detuvo el vacío y se enjuagó el matraz con argón. La temperatura se redujo a 60 °C y luego, también se añadió IPDI (diisocianato de isoforona, 5,98 g) y HDI (diisocianato de hexametileno, 8,7 g) (se observó un aumento de temperatura de 3-6 °C).

Luego, se añadieron 5 mg de un catalizador de estaño recién preparado /acetona (5 ml). Tras la adición del catalizador, la temperatura aumentó rápidamente en algunos grados. Cuando el aumento de temperatura se detuvo (a aproximadamente 70 °C), el calentamiento se ajustó a 80 °C y una vez a esta temperatura, se agitó durante 3 horas.

La mezcla de reacción se dejó agitando a 60 °C durante la noche y el contenido de NCO se midió nuevamente a la mañana siguiente: 0,7% de NCO, indica que la reacción se había completado. Luego, se añadieron 148 g de acetona para disolver el prepolímero, y 10 minutos después, 0,37 g de trietilamina (TEA) en 5 g de acetona. 10 minutos después, se llevó a cabo la emulsificación: la mezcla de prepolímero caliente se mezcló con 128 g de agua tibia y Tacolyn 3509E (10,74 g) para obtener una mezcla 44/56 de solución de acetona/agua durante 20 minutos a 600 rpm.

Luego, se realizó la extensión de la cadena; la emulsión resultante se colocó en un matraz de fondo redondo con agitador mecánico y se añadió Jeffamine T-403 (poliéter triamina) (10% en agua) hasta que no se detectó NCO en el espectro IR.

Las dispersiones resultantes se dejaron enfriar durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se filtró la dispersión, se midió el tamaño de las partículas y se filtró el coagulado residual.

Ejemplo 3

Poliol de poliéster Realkyd 20112 (71,25 g), poliol de polibutadieno, Krasol HLBH-P 2000, saturado al 97% (20,90 g), poliol de poliéster halogenado IXOL M125 (4,6 g), GS-7Q (2,51 g) y DMPA (0,62 g) como estabilizadores aniónicos, HN8200 como estabilizador no iónico (5,05 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador y un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 85 °C. A esta temperatura, los componentes sólidos se fundieron y se obtuvo una mezcla homogénea. En este punto, se aplicó alto vacío (<0,1 mbar) mientras se ajustaba la temperatura a 80 °C para eliminar el agua. La mezcla se dejó agitando a vacío a 80 °C durante dos o tres horas.

Una vez seco, se detuvo el vacío y la mezcla se lavó con argón, se enfrió a 60 °C y se añadieron a la mezcla Desmodur DN980 (0,41 g), IPDI (diisocianato de isoforona, 6,28 g) e HDI (diisocianato de hexametileno, 9,43 g) (se observó un aumento de temperatura de 3-6 °C).

Luego se añadió el catalizador (dimetildinododecanoatetina, 5 mg de una mezcla de un catalizador de estaño recién preparado (Fomrez UL-28)/ acetona (5 ml)). Tras la adición del catalizador, la temperatura aumentó rápidamente algunos grados. Cuando el aumento de temperatura se detuvo (a aproximadamente 70 °C), el calentamiento se ajustó a 80 °C y una vez a esta temperatura, se agitó durante 3 horas.

La mezcla de reacción se dejó agitando a 60 °C durante la noche y el contenido de NCO se midió a la mañana siguiente: NCO al 1,05%, lo que indica que la reacción se había completado.

Luego se añadieron 154 g de acetona para disolver el prepolímero, y 10 minutos después, 0,42 g de trietilamina

ES 2 744 571 T3

(TEA) en 5 g de acetona para neutralizar los grupos carboxilo de DMPA y los grupos sulfonilo de GS-7Q.

10 minutos después, el proceso de emulsificación se llevó a cabo de la siguiente manera: la cantidad total de solución de prepolímero se mezcló con agua tibia (147 g) para obtener una mezcla 44/56 en peso de solución de acetona PU/agua. La mezcla se emulsionó mediante agitación mecánica a 600 rpm durante 20 min.

Luego, la extensión de la cadena se realizó colocando la emulsión resultante en un matraz de fondo redondo con agitador mecánico y se añadió Lunacure-MXDA hasta que no se detectó NCO residual en IR.

La dispersión resultante se dejó enfriar durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se filtró la dispersión, se midió el tamaño de partícula y se filtró el coagulado residual. Finalmente, esta emulsión se mezcló con 25% en peso de resina (Toyobo NZ-1004) y se agitó hasta que se homogeneizó completamente.

Ejemplo 4

Poliol de poliéster Realkyd 20112 (85,7 g), poliol de polibutadieno, Krasol HLBH-P 2000, saturado al 97% (22,61 g), GS-7Q (2,51 g), DMPA (0,74 g) como estabilizadores aniónicos y HN8200 (4,82 g) como estabilizadores no iónicos se colocaron en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador y un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 85 °C. A esta temperatura, los componentes sólidos se fundieron y se obtuvo una mezcla homogénea. En este punto, se aplicó alto vacío (<0,1 mbar) mientras se ajustaba la temperatura a 80 °C para eliminar el agua. La mezcla se dejó agitando a vacío a 80 °C durante algunas horas.

Después de eso, se detuvo el vacío y se enjuagó el matraz con argón. La temperatura se redujo a 60 °C y luego se añadió Desmodur DN980 (0,32 g) IPDI (diisocianato de isoforona, 6,15 g) y HDI (diisocianato de hexametileno, 9,31 g) (se observó un aumento de temperatura de 3-6 °C).

Luego, se añadieron 5 mg de un catalizador de estaño recién preparado /acetona (5 ml). Tras la adición del catalizador, la temperatura aumentó rápidamente en algunos grados. Cuando el aumento de temperatura se detuvo (a aproximadamente 70 °C), el calentamiento se ajustó a 80 °C y una vez a esta temperatura, se agitó durante 3 horas.

La mezcla de reacción se dejó agitando a 60 °C durante la noche y el contenido de NCO se midió nuevamente a la mañana siguiente: 1,05% de NCO, indica que la reacción se había completado. Luego, se añadieron 140,60 g de acetona para disolver el prepolímero, y 10 minutos después, 0,50 g de trietilamina (TEA) en 5 g de acetona. 10 minutos después, se llevó a cabo la emulsificación: la mezcla de prepolímero tibia se mezcló con 132 g de agua tibia para obtener una mezcla 44/56 de solución de acetona/agua durante 20 minutos a 600 rpm. Luego, se realizó la extensión de la cadena; la emulsión resultante se colocó en un matraz de fondo redondo con agitador mecánico y se añadió TSPA/EDA hasta que no se detectó NCO en el espectro IR. Las dispersiones resultantes se dejaron enfriar durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se filtró la dispersión, se midió el tamaño de las partículas y se filtró el coagulado residual.

Finalmente, esta emulsión se mezcló con un 25% en peso de resina (Auroren S-6375) y se agitó hasta que se homogeneizó completamente.

Ejemplos 5 a 8:

Los ejemplos 5 a 8 se prepararon de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1 con la formulación mostrada en la tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Poliol (en % en peso)	Estabilizadores (% en peso)	Isocianatos (% en peso)	Extensores de cadena
Ejemplo 5	Realkyd 20112 (65,0%) Krasol HLBH-P (17,1%)	GS-7Q (1,82%) DMPA (0,61%) HN-8200 (3,74%)	IPDI (4,7%) HDI (6,95%)	APTES/EDA
Ejemplo 6	Realkyd 20112 (65,0%) Krasol HLBH-P (17,2%)	GS-7Q (1,90%) DMPA (0,56%) HN-8200 (3,66%)	IPDI (4,65%) HDI (7,05%)	TSPA/EDA
Ejemplo 7	Realkyd 20112 (64,7%) Krasol HLBH-P (16,5%)	GS-7Q (1,82%) DMPA (0,46%) HN-8200 (3,57%)	IPDI (11,2%) HDI (1,7%)	APTES/EDA
Ejemplo 8	Realkyd 20112 (65,9%) Krasol HLBH-P (17,1%)	GS-7Q (1,83%) DMPA (0,46%) HN-8200 (3,67%)	IPDI (2,8%) HDI (8,25%)	TSPA/EDA

ES 2 744 571 T3

Las composiciones adhesivas a base de agua descritas en los Ejemplos 1-8 se evaluaron en términos de tamaño de partícula y PDI (índice de polidispersidad) mediante dispersión de luz dinámica (DLS) de acuerdo con ISO 22412, resistencia al desprendimiento en una Instron® Universal Testing Machine 3166 a la velocidad de cruceta de 100 cm/min, 180 °. Los materiales unidos fueron polipropileno/ espuma de poliuretano (PP/ espuma PU).

5 Las pruebas de fluencia se realizaron con sustratos (espuma de PU y PP; 1,5 cm x 7 cm) a una temperatura de 80 °C y una prueba de ángulo de 180 °. Se aplicaron diferentes cargas y se midió el desprendimiento después de 24 h de experimento.

10 Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Tamaño de partícula de d.nm	PDI	resina	Mezcla (resina/ PU)	Resistencia media al desprendimiento (N/cm)	falla del sustrato	Prueba de fluencia 80 °C	Cargas (g)
Ejemplo 1	205	0,161	Hardlen-NZ-1004	25/75	(SF)	Sí	Completamente separado	300
							24 horas 0,7 cm	150
Ejemplo 2	267	0,180	Tacolyn 3509E	50/50	5,32	NO	Completamente separado	300
Ejemplo 3	233	0,293	Hardlen-NZ-1004	25/75	(SF)	Sí	Totalmente separado	300
							24 horas 0 cm	150
Ejemplo 4	212	0,311	Auroren S-6375	25/75	(SF)	Sí	24 horas 0,2 cm	150
Ejemplo 5	206	0,161	Hardlen-NZ-1004	25/75	(SF)	Sí	24 horas 2 cm	300
							24 horas 0,7 cm	150
Ejemplo 6	212	0,311	Auroren S-6375	25/75	(SF)	Sí	24 horas 1 cm	150
Ejemplo 7	182	0,182	Hardlen-NZ-1004	25/75	(AF)	NO	24 horas 0,9 cm	150
Ejemplo 8	237	0,261	Auroren S-6375	25/75	(AF)	NO	Completamente separado	150
SF: falla del sustrato AF: falla adhesiva								

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar una dispersión acuosa de poliuretano, dicho proceso comprende:

- 5 (1) formar un prepolímero de poliuretano terminado en NCO a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- 10 (a) al menos un poliol con un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de 400 a 10000 g/mol, preferiblemente de 500 g/mol a 4000 g/mol, más preferiblemente de 1000 g/mol a 3000 g/mol, en donde dicho al menos un poliol comprende al menos un poliol polibutadieno parcialmente hidrogenado;
- (b) opcionalmente al menos un poliol de poliéter modificado, preferiblemente un poliol de poliéter halogenado;
- 15 (c) al menos un estabilizador aniónico, en el que el al menos un estabilizador aniónico comprende al menos dos grupos hidroxilo y al menos un grupo funcional cargado negativamente, preferiblemente un grupo carboxilo o ácido sulfónico;
- (d) al menos dos poliisocianatos alifáticos, preferiblemente al menos dos di y/o triisocianatos alifáticos, en donde los al menos dos poliisocianatos alifáticos comprenden al menos un poliisocianato alifático lineal y al menos un poliisocianato alifático ramificado, y en donde los poliisocianatos se usan en una cantidad total que da como resultado un exceso molar de grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo de los otros componentes de la mezcla de reacción para obtener un prepolímero de poliuretano terminado en NCO;
- 20 (2) dispersar el prepolímero en una fase acuosa continua bajo la aplicación de fuerzas de corte, preferiblemente mediante agitación mecánica, para obtener una emulsión;
- 25 (3) hacer reaccionar el prepolímero con al menos un agente de extensión de cadena para obtener una dispersión acuosa de poliuretano; y
- 30 (4) mezclar la dispersión acuosa de poliuretano con un promotor de adhesión no polar seleccionado del grupo que consiste en resinas a base de poliolefinas (modificadas), resinas poliacrílicas y resinas a base de colofonia, preferiblemente poliolefinas maleadas.
- 35 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los al menos dos poliisocianatos alifáticos comprenden al menos un poliisocianato alifático lineal y al menos un poliisocianato alifático ramificado en una relación en peso de 2:1 a 1,2:1.
- 40 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que (i) la mezcla de reacción en la etapa (1) comprende adicionalmente al menos una resina a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia; y/o (ii) al menos una resina a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia se incorpora en la fase acuosa continua en la etapa (2).
- 45 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina a base de poliolefina (modificada), poliacrílica o a base de colofonia se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliolefina halogenada, resinas maleicas de poliolefina halogenada, preferiblemente resinas maleicas de polipropileno clorado, resinas maleicas de poliolefina, copolímero de estireno/etileno-butileno, copolímero de estireno/butadieno, copolímero de estireno/etileno-propileno, copolímero de estireno/isopreno, copolímero de éster de (met)acrilato / ácido (met)acrílico, resinas de ácido de colofonia y resinas de éster de colofonia.
- 50 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el proceso comprende además añadir un disolvente orgánico al prepolímero obtenido en la etapa (1) y dispersar la mezcla de prepolímero/disolvente en una fase acuosa continua y eliminar el codisolvente, preferiblemente por destilación al vacío, después del paso (3).
- 55 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que (1) el disolvente es acetona; y/o (2) el disolvente se usa en una cantidad de hasta un 50% en peso con respecto al peso total del prepolímero, preferiblemente 40-50% en peso, más preferiblemente 44-48% en peso.
- 60 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un poliol (a) comprende al menos un poliol de polibutadieno parcialmente hidrogenado y al menos un poliol de poliéster, preferiblemente en una relación en peso de 10:1 a 1:10)
- 65 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el al menos un poliol de poliéter modificado, preferiblemente un poliol de poliéter halogenado, tiene un peso molecular promedio en número M_n de 400 a 3000, preferiblemente aproximadamente 2000 g/mol.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un estabilizador aniónico comprende un poliglicol sulfonado y/o ácido 2,2-bis (hidroximetil) propiónico (DMPA).
- 5 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que
- (1) los poliisocianatos se usan en una cantidad total que da como resultado un exceso molar de grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxil de los polioles combinados, la proporción equivalente de OH/NCO preferiblemente de 1:1,1 a 1: 4, y/o
- 10 (2) los poliisocianatos se seleccionan de diisocianatos, preferiblemente se seleccionan de mezclas de isoforondiisocianato (IPDI) y hexametilendiisocianato (HDI).
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (2) comprende emulsionar el prepolímero de poliuretano en una fase acuosa continua, preferiblemente agua, mediante agitación mecánica.
- 15 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el agente de extensión de cadena comprende al menos dos grupos reactivos con NCO y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en agua, un diol o una diamina, más preferiblemente hidrazina, una alquilendiamina, una cicloalquilendiamina, una diamina que contiene silano, un alquildiol o una polieterdiamina, más preferiblemente etilendiamina, agua, isoforesdiamina o una polieterdiamina, y se usa opcionalmente en una cantidad que asegura una conversión esencialmente total de los grupos isocianato.
- 20 13. Una dispersión acuosa de poliuretano obtenible de acuerdo con un proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 25 14. Una composición de adhesivo o revestimiento, que comprende la dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 13.
- 30 15. El uso de la dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 13 en una composición adhesiva o de revestimiento, preferiblemente en aplicaciones de laminación de interiores de automóviles.