

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 241**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2007 PCT/EP2007/050236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2007 WO07082826**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2007 E 07703781 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 1979390**

54 Título: **Adhesivo de poliuretano con grupos de silano y carbodiimid**

30 Prioridad:

**19.01.2006 EP 06100590**

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

**13.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHUMACHER, KARL-HEINZ;  
LICHT, ULRIKE;  
PREYSING, DENISE y  
BURGHARDT, ANDRE**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 793 241 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

Adhesivo de poliuretano con grupos de silano y carbodiimid

5 La invención se refiere a un adhesivo que contiene un poliuretano y de 0,0001 a 0,1 moles de grupos de carbodiimida por 100 g de poliuretano, caracterizada porque el poliuretano tiene un contenido de 0,0001 a 0,1 moles de grupos hidroxilo o alcoxilano (denominados grupos de silano para abreviar) por 100 g de poliuretano.

10 Las dispersiones acuosas de poliuretano se usan como adhesivos, especialmente como adhesivos de laminación, por ejemplo, en las industrias automotriz o de muebles.

Para los laminados técnicos de este tipo, la alta resistencia al calor es particularmente importante; la adherencia debe mantener su fuerza durante el mayor tiempo posible incluso a altas temperaturas.

15 Los poliuretanos con grupos de carbodiimida o dispersiones de poliuretano que contienen carbodiimididas como aditivo son conocidos, véase por ejemplo los documentos DE-A 100 00 656 o DE-A 100 01 777. En el documento WO 2005/05565 se describe el uso de los poliuretanos de este tipo para el laminado técnico.

20 Los poliuretanos con grupos alcoxilanos se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 163214 o EP-A 315 006; el documento DE-A 42 15 648 se refiere al uso de poliuretanos con grupos alcoxilanos como adhesivos de contacto.

Las carbodiimididas con grupos silano se describen en los documentos DE-A 10 2004 024 195 y DE-A 10 2004 024 196; sin embargo, estas carbodiimididas no se usan en adhesivos sino como estabilizadores en plásticos.

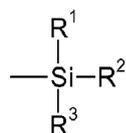
25 El objetivo de la invención fue mejorar aún más las propiedades relacionadas con la aplicación de las dispersiones de poliuretano para la laminación técnica; en particular, la resistencia al calor debe ser tan buena como sea posible.

Conforme a ello, se encontró el adhesivo definido anteriormente.

30 El adhesivo según la invención contiene un poliuretano con de 0,0001 a 0,1 moles de grupos de silano, preferentemente de 0,0005 a 0,1 moles, en particular preferentemente de 0,001 a 0,1 moles de grupos de silano por 100 g de poliuretano, en particular el contenido de grupos de silano no es superior a 0,05 mol/100 g de poliuretano.

35 Los grupos silano contienen al menos un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. En general, se trata de grupos alcoxi, más tarde, cuando se usan, los grupos alcoxi hidrolizan los grupos hidroxilo, que después reaccionan o se reticulan más.

En el caso de los grupos silano se trata en particular de los de la fórmula I



40 en donde al menos uno de los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi y los otros radicales son un grupo alcoxi, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo; el grupo silano está unido al poliuretano por medio del enlace que sigue siendo libre en la fórmula anterior.

45 Preferentemente al menos uno, preferentemente dos y de manera especialmente preferente los tres radicales R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan un grupo alcoxi.

En particular, se trata de grupos alcoxi o alquilo de C1 a C9 - y preferentemente de C1 a C6 - y muy preferentemente de C1 a C3 - o grupos alquilo. En particular, en el caso de los grupos alquilo se trata de un grupo metilo y los grupos alcoxi son un grupo metoxi.

50 Un grupo de alcoxilano particularmente preferido lleva 2 o 3 grupos de methox.

El grupo silano está ligado al poliuretano, en particular por medio de una reacción de los componentes estructurales del poliuretano con un compuesto que contiene grupos silano (en adelante denominado compuesto de silano).

55 Por lo tanto, el compuesto de silano es un compuesto con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo con isocianato, como por ejemplo un grupo amino primario o secundario, un grupo hidroxilo o un grupo mercapto.

60 El compuesto de silano puede estar estructurado en el poliuretano como un extensor de cadena o de manera terminal al final de la cadena.

Los compuestos de silano como extendedores de cadena contienen al menos dos grupos reactivos (grupo isocianato

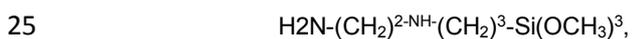
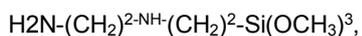
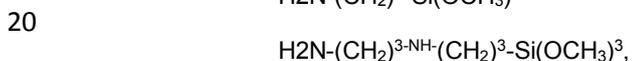
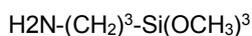
o grupo reactivo de isocianato) que reaccionan con otros componentes estructurales del poliuretano y, por lo tanto, extienden de esta manera la cadena de poliuretano y aumentan el peso molecular; en cambio, los compuestos de silano con un solo grupo reactivo conducen a la terminación de la cadena durante la reacción y se incorporan en forma terminal.

5 De manera particularmente preferente, en el caso del compuesto de silano se trata de un extendedor de cadena.

10 Los compuestos de silano adecuados tienen un peso molecular particularmente bajo y un peso molecular inferior a 5000, especialmente por debajo de 2000, en especial preferentemente por debajo de 1000 y muy preferentemente por debajo de 500 g/mol; el peso molar es generalmente superior a 50, especialmente por encima de 100, o 150 g/mol.

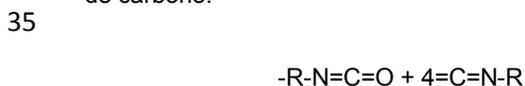
15 Los grupos reactivos del compuesto de silano son preferentemente grupos amino primarios o secundarios. El compuesto de alcoxilano contiene de manera especialmente preferente dos grupos amino primarios, dos grupos amino secundarios o un grupo amino primario y uno secundario.

Los posibles compuestos de silano incluyen, por ejemplo,



30 La composición también contiene grupos de carbodiimida. Los grupos de carbodiimida tienen la fórmula estructural general  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ .

Los grupos de carbodiimida se obtienen fácilmente de dos grupos de isocianatos mediante la separación del dióxido de carbono:



45 A partir de poliisocianatos o diisocianatos, se pueden obtener así compuestos con grupos de carbodiimida y dado el caso grupos de isocianato, en particular grupos de isocianato terminal (en lo sucesivo denominados brevemente compuestos de carbodiimida).

50 Como diisocianatos adecuados se toman en consideración, por ejemplo, diisocianatos  $\text{X}(\text{NCO})_2$ , donde X es un radical hidrocarburo alifático que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos de este tipo son el diisocianato de tetrametileno, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de dodecametileno, el 1,4-diisocianato de ciclohexano, el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), el 2,2-bis-(4-isocianato de ciclohexilo)-propano, el diisocianato de trimetilhexano, el 1,4-diisocianatobenceno, el 2,4-diisocianatolueno, 2,6-diisocianatolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xileno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), los isómeros del bis(4-isocianato de ciclohexilo) metano (HMDI), como el trans/trans, el cis/cis y el isómero cis/trans, y las mezclas formadas por estos compuestos.

El TMXDI es particularmente preferido.

60 Debido al grupo isocianato terminal, los compuestos de carbodiimida pueden modificarse ligeramente por vía hidrófila, por ejemplo, mediante una reacción con aminoácidos o hidroxilácidos. Los compuestos de carbodiimida modificados hidrófilamente son naturalmente más fáciles de mezclar con adhesivos acuosos o a base de polímeros hidrófilos.

65 Los compuestos de carbodiimida pueden unirse fácilmente al poliuretano haciendo reaccionar el grupo isocianato con un grupo reactivo del polímero, por ejemplo, un grupo amino o un grupo hidroxilo.

Compuestos de carbodiimida adecuados generalmente contienen un promedio de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, en particular preferentemente de 2 a 10 grupos de carbodiimida.

- 5 El peso molecular promedio del número Mn es preferentemente de 100 a 10000, de manera particularmente preferente de 200 a 5000 y muy especialmente de 500 a 2000 g/mol.

10 El peso molecular promedio numérico se determina mediante el análisis de los grupos finales de diisocianatos (es decir, el consumo de los grupos de isocianatos mediante la formación de carbodiimida, véase más adelante) o, si no es posible el análisis de los grupos finales, mediante cromatografía de permeación en gel (estándar de poliestireno, THF como eluyente).

15 El adhesivo según la invención puede por lo tanto contener compuestos de carbodiimida como aditivo o en forma ligada como componentes estructurales del poliuretano.

Preferentemente, más del 50 % en moles, en particular más del 80 % en moles, de manera particularmente preferente más del 90 % en moles de todos los grupos de carbodiimida presentes en la composición están unidos al poliuretano, en particular todos los grupos de carbodiimida están unidos al poliuretano.

- 20 En particular, preferentemente, los poliuretanos consisten predominantemente en poliisocianatos, en particular diisocianatos, por un lado, y dioles de poliéster, dioles de poliéter o mezclas de los mismos como reactivos, por el otro.

25 El poliuretano está compuesto preferentemente por al menos un 40 % de peso, de manera particularmente preferente por al menos un 60 % de peso y muy de manera particularmente preferente por al menos un 80 % de peso de diisocianatos, dioles poliéter y/o dioles poliéster.

Preferentemente, el poliuretano también contiene dioles de poliéster en una cantidad superior al 10 % en peso, basado en el poliuretano.

- 30 Preferentemente, el poliuretano tiene un punto de reblandecimiento o punto de fusión en el intervalo de -50 a 150 °C, de manera particularmente preferente de 0 a 100, y más preferentemente de 10 a 90 °C.

El poliuretano tiene un punto de fusión particularmente preferido en el intervalo de temperatura superior.

- 35 Preferentemente el poliuretano se dispersa en agua, es decir, es una dispersión acuosa de poliuretano. En particular, el poliuretano contiene grupos aniónicos, especialmente grupos de carboxilato, para asegurar su dispersabilidad en el agua.

En general, el poliuretano está compuesto preferentemente de:

- 40 1. a) diisocianatos,  
2. b) Los dioles, de los cuales  
b1) del 10 al 100 % en moles, sobre la base de la cantidad total de dioles b), tienen un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,  
45 b2) del 0 al 90 % en moles, sobre la base de la cantidad total de dioles b), tienen un peso molecular de 60 a 500 g/mol,  
3. c) Monómeros diferentes de los monómeros a) y b), que tienen por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo con grupos isocianato, que también llevan por lo menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, lo que afecta a la dispersabilidad en el agua de los poliuretanos,  
50 4. d) dado el caso otros compuestos polivalentes distintos de los monómeros a) a c) que tengan grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo, grupos mercapto, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato, y  
5. e) dado el caso compuestos monovalentes, distintos de los monómeros a) a d), que tengan un grupo reactivo seleccionado de un grupo hidroxilo, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

55 Caben destacar como monómeros a) diisocianatos  $X(NCO)_2$ , donde X es un radical de hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de esos diisocianatos son el diisocianato de tetrametileno, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de dodecametileno, el 1,4-diisocianato de ciclohexano, el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), el 2,2-bis-(4-isocianato de ciclohexilo)-propano, el diisocianato de trimetilhexano, el 1,4-diisocianatobenceno, el 2,4-diisocianatolueno, 2,6-diisocianatolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xileno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), los isómeros del bis(4-isocianato de ciclohexilo) metano (HMDI), como el trans/trans, el cis/cis y el isómero cis/trans, y las mezclas compuestas por estos compuestos.

65 Los diisocianatos de este tipo están disponibles comercialmente.

**0044]** De particular importancia como mezclas de estos isocianatos son las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular la mezcla del 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y del 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno es adecuada. Además, las mezclas de isocianatos aromáticos como el 2,4-diisocianatotolueno y/o el 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como el hexametileno diisocianato o el IPDI son particularmente ventajosas, ya que la proporción de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a los aromáticos es de 4:1 a 1:4.

Además de los compuestos mencionados anteriormente, los isocianatos también pueden usarse para construir poliuretanos que, además de los grupos de isocianatos libres, llevan otros grupos de isocianatos bloqueados, por ejemplo, los grupos de uretdiona.

Con respecto a la buena formación y la elasticidad de la película, como dioles (b) se toman principalmente en consideración los dioles de mayor peso molecular (b1), que tienen un peso molecular de alrededor de 500 a 5000, preferentemente de 1000 a 3000 g/mol. Se trata en este caso del peso molecular numéricamente medio Mn. El Mn se obtiene determinando el número de grupos terminales (número OH).

Los dioles (b1) pueden ser poliésteres, conocidos por ejemplo en la Enciclopedia de la Encyklopädie der technischen Chemie de Ullmann, 4ª edición, volumen 19, pp. 62 a 65. Preferentemente se usan poliésteres de poliéster que se obtienen por reacción de alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dihidricos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas también pueden usarse para producir los poliésteres de poliéster. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, dado el caso, pueden ser sustituidos y/o insaturados, por ejemplo, por átomos halógenos. A continuación, se dan ejemplos de ello: ácido suberínico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Preferentemente son ácidos dicarboxílicos de la fórmula general  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , donde y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanedicarboxílico.

Como alcoholes polihídricos se toman en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butina-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentil glicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, además los metil-pentanedioles, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el polietilenglicol, el dipropilenglicol, el polipropilenglicol, el dibutilenglicol y los polibutilenglicoles. De manera preferente son alcoholes de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , donde x es un número del 1 al 20, preferentemente un número par del 2 al 20. Como ejemplos son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol.

Además, también pueden considerarse los dioles de policarbonato, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción del fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales de los poliésteres.

**0050]** Dado el caso, también pueden usarse dioles de poliéster a base de lactonas, que son homopolímeros o copolímeros de lactonas, preferentemente productos de adición de lactonas con terminación hidroxílica a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Preferentemente, se consideran lactonas los derivados de compuestos de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ , donde z es un número de 1 a 20 y un átomo H de una unidad de metileno también puede ser sustituido por un radical alquílico  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ . Ejemplos de ello son la  $\epsilon$ -caprolactona,  $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona así como sus mezclas. Los componentes iniciales adecuados son, por ejemplo, los alcoholes dihidricos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente estructural de los poliésteres. Los polímeros correspondientes de la  $\epsilon$ -caprolactona son particularmente preferidos. Los dioles de poliéster inferior o los dioles de poliéster también pueden usarse como iniciadores para la producción de polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de las lactonas, también pueden usarse los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Se prefieren los dioles poliéster alifáticos a base de ácidos alcanodicarboxílicos y alcanodiolos.

Como dioles b1) también pueden considerarse los dioles de poliéter. Los dioles poliéteres se obtienen en particular mediante la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$  o mediante la adición de estos compuestos, dado el caso en una mezcla o sucesivamente, a componentes iniciales con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Se prefiere especialmente el óxido de polipropileno, el politetrahidrofurano con un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo 500 a 4500.

Solo los dioles poliéteres que consisten en menos de un 20 % en peso de óxido de etileno entran en b1). Los dioles

de poliéster que contienen al menos un 20 % en peso son dioles de poliéster hidrofílicos que pertenecen a los monómeros c).

5 Dado el caso, también pueden usarse polihidroxioléfinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo  $\alpha,\omega$ -Dihidroxiisobutadieno,  $\alpha,\omega$ -Dihidroxiolimetacriléster o  $\alpha,\omega$ -Dihidroxioliacriléster como monómeros (c1). Tales compuestos se conocen a partir del documento EP-A 0 622 378, por ejemplo. Otros polioles adecuados son los poliacetales, los polisiloxanos y las resinas alquídicas.

10 Preferentemente, al menos el 50 % en moles, en particular al menos el 90 % en moles de los dioles b1) son dioles de poliéster. De manera preferente como dioles b1) se usan exclusivamente dioles de poliéster.

15 La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse si, además de los dioles (b1), se usan como dioles (b) dioles de bajo peso molecular (b2) con un peso molecular de unos 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol.

Como monómeros (b2) se usan sobre todo los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la producción de poliésterpolioles, en los que se prefieren los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos C y un número par de átomos C, el pentano-1,5-diol y el neopentil glicol.

20 Como dioles b2) se consideran, por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butina-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentil glicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, también se consideran el 2-metil-propano-1,3-diol, los metil-pentanediolos, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el polietilenglicol, el dipropilenglicol, el polipropilenglicol, el dibutilenglicol y los polibutilenglicoles. Preferentemente alcoholes de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ , donde x es un número del 1 al 20, preferentemente un número par del 2 al 20. Los ejemplos son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol.

25 Preferentemente la proporción de dioles (b1), con respecto a la cantidad total de dioles (b), es del 10 al 100 % en moles y la proporción de monómeros (b2), basada en la cantidad total de dioles (b), es del 0 al 90 % en moles. La relación entre los dioles (b1) y los monómeros (b2) es particularmente preferible de 0,1:1 a 5:1, particularmente preferible de 0,2:1 a 2:1.

35 A fin de lograr la dispersibilidad de los poliuretanos en el agua, éstos contienen monómeros c) diferentes de los componentes a), b) y d), que llevan por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y, además, por lo menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede convertirse en un grupo hidrófilo, como componente estructural. En el texto siguiente, la expresión "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se abrevia como "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con los isocianatos mucho más lentamente que los grupos funcionales de los monómeros usados para construir la cadena principal de polímeros.

40 La proporción de componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de componentes (a), (b), (c), (d) y (e) se calcula generalmente de tal manera que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos, basada en el peso de todos los monómeros (a) a (e), es de 30 a 1000, preferentemente de 50 a 500 y de manera particularmente preferente de 80 a 300 mmol/kg.

45 Los grupos (potencialmente) hidrofílicos pueden ser no iónicos o preferentemente (potencialmente) iónicos.

50 Los éteres de polietilenglicol, que están formados preferentemente por de 5 a 100, preferentemente de 10 a 80 unidades repetidoras de óxido de etileno, son particularmente adecuados como grupos hidrofílicos no iónicos. El contenido de unidades de óxido de polietileno suele ser del 0 al 10, preferentemente del 0 al 6 % en peso, con respecto al peso de todos los monómeros (a) a (e).

55 Monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos son los dioles de óxido de polietileno que contienen al menos un 20 % en peso de óxido de etileno, los monooles de óxido de polietileno y los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato que llevan un residuo de polietilenglicol terminal eterificado. Tales diisocianatos y los procesos para su preparación se indican en las especificaciones de las patentes US-A 3.905.929 y US-A 3.920.598.

60 Los grupos hidrófilos iónicos son principalmente grupos aniónicos tales como el sulfonato, el carboxilato y el fosfato en forma de sus metales alcalinos o sales de amonio, y grupos catiónicos tales como los grupos de amonio, en particular los grupos de aminoácidos terciarios protonados o los grupos de amonio cuaternario.

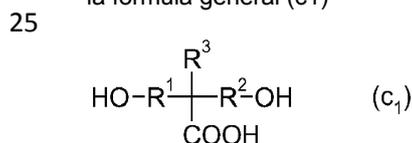
Los grupos hidrofílicos potencialmente iónicos son principalmente los que pueden convertirse en los grupos hidrofílicos iónicos antes mencionados mediante reacciones de simple neutralización, hidrólisis o cuaternización, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o grupos amino terciarios.

Los monómeros iónicos (c) (potencialmente) se describen en detalle, por ejemplo, en Ullmann Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, p.311-313 y, por ejemplo, en el documento DE-A 14 95 745.

5 Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c), los monómeros con grupos amino terciarios son de particular importancia práctica, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquil-dialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquil-dialquilaminas, los radicales alquílicos y las unidades alcalinas de estas aminas terciarias que consisten independientemente unas de otras de 1 a 6 átomos de carbono. Además, se consideran también los poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciario y que preferentemente tienen dos grupos hidroxilo terminales, que pueden obtenerse por lo general por medio de alcoxilación de aminas que contienen dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de la amina, por ejemplo, metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidracina. Tales poliéteres tienen generalmente un peso molecular de entre 500 y 6000 g/mol.

15 Estas aminas terciarias se convierten en sales de amonio ya sea con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes como el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos hidrohálógenos o los ácidos orgánicos fuertes, o por medio de reacción con agentes cuaternarios adecuados como los halogenuros de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o los halogenuros de bencilo, como, por ejemplo, bromuros o cloruros.

20 Los monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos son generalmente ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y ácidos sulfónicos que llevan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren los ácidos carboxílicos dihidroxialquilo, especialmente aquellos con 3 a 10 átomos de carbono, tal como también se describe en el documento US-A 3.412.054. En particular, los compuestos de la fórmula general (c1)



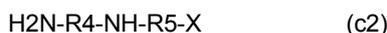
en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> (unidad) y R<sup>3</sup> representa una (unidad) alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y se prefiere sobre todo el ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

30 Además, son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y dihidroxifosfónicos como el ácido 2,3-dihidroxipropanofosfónico.

35 Por lo demás, son adecuados los compuestos de dihidroxilo con un peso molecular superior a 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos de carboxilato conocidos del documento DE-A 39 11 827. Se obtienen haciendo reaccionar compuestos dihidroxílicos con dianhídridos de ácido tetracarboxílico como el dianhídrido de ácido piromelítico o el dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico en una proporción molar de 2:1 a 1,05:1 en una reacción de poliadición. Los monómeros (b2) enumerados como extensores de cadena y los dioles (b1) son particularmente adecuados como compuestos de dihidroxilo.

40 Los monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a los isocianatos son aminoácidos carboxílicos como la lisina, β-alanina o los aductos de diaminas alifáticas diprimarias a α, β, ácidos carboxílicos insaturados o sulfónicos mencionados en el documento DE-A 20 34 479.

45 Tales compuestos obedecen por ejemplo a la fórmula (c2)



en la que

50

- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, independientemente uno del otro, representan una unidad de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.alcanodiilo, preferentemente etileno, y X representa COOH o SO<sub>3</sub>H.

55 Los compuestos particularmente preferidos de la fórmula (c2) son ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico y ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las sales metálicas alcalinas correspondientes, con Na siendo particularmente preferido como el contraión.

60 Además, los aductos de las mencionadas diaminas diprimarias alifáticas con ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico son particularmente preferidos, como se describe, por ejemplo, en el documento DE-B 19 54 090.

Si se usan monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión a la forma iónica puede tener lugar antes,

durante, pero preferentemente después de la poliadición del isocianato, ya que los monómeros iónicos suelen ser difíciles de disolver en la mezcla de la reacción.

5 Como monómeros c) particularmente preferidos son aquellos con un grupo de carboxilato o, particularmente preferidos, un grupo de sulfonato. Los grupos sulfonato o carboxilato pueden estar presentes, por ejemplo, en forma de sus sales con un ión alcalino, un ión amonio u otra base como contraión.

10 De manera particularmente preferente, los grupos de sulfonato o de carboxilato se neutralizan con una base, es especial una base amino, que es volátil a las temperaturas de aplicación (hasta 200 °C).

15 Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c) y que dado el caso pueden ser componentes del poliuretano, sirven en general para la reticulación o la extensión de cadenas. Por lo general, son alcoholes más que dihidricos no fenólicos, aminas que tienen dos o más grupos amino primarios y/o secundarios y compuestos que, además de uno o más grupos hidroxilo alcohólicos, llevan uno o más grupos amino primarios y/o secundarios.

Los alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden usarse para ajustar un cierto grado de ramificación o reticulación, son, por ejemplo, el trimetilolpropano, el glicerol o el azúcar.

20 Además, se pueden considerar los monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo, llevan otro grupo que es reactivo a los isocianatos, tales como los monoalcoholes con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo, la monoetanolamina.

25 Las poliaminas con dos o más grupos amino primarios y/o secundarios se usan principalmente cuando la extensión o el entrecruzamiento de la cadena debe tener lugar en presencia de agua, ya que las aminas suelen reaccionar con los isocianatos más rápidamente que los alcoholes o el agua. Esto suele ser necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o de poliuretanos de alto peso molecular. En esos casos, el procedimiento consiste en preparar prepolímeros con grupos de isocianatos, dispersarlos rápidamente en agua y extender después su cadena o reticularlos añadiendo compuestos con varios grupos amino que reaccionan con los isocianatos.

30 Las aminas adecuadas para este propósito son generalmente aminas polifuncionales en el intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino seleccionados del grupo de grupos amino primarios y secundarios. Ejemplos de ello son las diaminas como el diaminoetano, los diaminopropanos, los diaminobutanos, los diaminohexanos, la piperazina, la 2,5-dimetilpiperazina, el amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforonodiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetanolamina, hidrato de hidracina o triaminas como la dietilentriamina o el 1,8-diamino-4-aminometilooctano.

40 Las aminas también pueden usarse en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes ketiminas (véase por ejemplo el documento CA-A 1.129.128), ketazinas (véase por ejemplo el documento US-A 4.269.748 ) o sales amínicas (véase el documento US-A 4.292.226 ). Las oxazolidinas, como las usadas en el documento US-A 4.192.937, también representan poliaminas tapadas que pueden usarse para producir los poliuretanos según la invención de la extensión de la cadena de prepolímeros. Cuando se usan poliaminas enmascaradas de este tipo, por lo general se mezclan con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla se mezcla después con el agua de dispersión o parte de ella, de manera que las poliaminas correspondientes se liberan hidrolíticamente.

45 Se usan preferentemente mezclas de di- y triaminas, en especial preferentemente mezclas de isoforonodiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

50 Los poliuretanos contienen como monómeros (d) preferentemente del 1 al 30, de manera particularmente preferente del 4 al 25 % en moles, basado en la cantidad total de componentes (b) y (d), de una poliamina que tiene al menos 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos.

55 Con el mismo propósito, los monómeros (d) más altos que los isocianatos divalentes también pueden ser usados como monómeros. Los compuestos disponibles en el mercado son, por ejemplo, el isocianurato o el biuret de diisocianato de hexametileno.

60 Los monómeros (e) que dado el caso se pueden usar conjuntamente son los monoisocianatos, los monoalcoholes y las aminas monoprimerias y secundarias. En general, su proporción no es superior al 10 % en moles, basado en la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales suelen llevar consigo otros grupos funcionales como los grupos olefinicos o los grupos carbonilos y se usan para introducir grupos funcionales en el poliuretano que permiten la dispersión o el reticulado o la reacción análoga a los polímeros del poliuretano. Los monómeros como el isopropenil-a,a-dimetilbencilisocianato (TMI) y los ésteres del ácido acrílico o metacrílico como el acrilato de hidroxietilo o el metacrilato de hidroxietilo son adecuados para este fin.

65 Los revestimientos con un perfil de propiedades particularmente bueno se obtienen sobre todo cuando los monómeros a) son esencialmente solo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos.

- 5 Esta combinación de monómeros se complementa de manera excelente con sales alcalinas del ácido diaminosulfónico como componente c); en particular con el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o sus sales alcalinas correspondientes, siendo la sal Na la más adecuada, y una mezcla de DETA/IPDA como componente d).
- 10 Los compuestos de alcoxiilano son en particular los componentes estructurales d) o e), preferentemente e); los compuestos de carbodiimida, si están unidos al poliuretano, entran preferentemente en la definición de componente a).
- 15 En el campo de la química de los poliuretanos, se sabe generalmente cómo se puede ajustar el peso molecular de los poliuretanos seleccionando las proporciones de los monómeros que reaccionan entre sí y la media aritmética del número de grupos funcionales reactivos por molécula.
- Normalmente, los componentes (a) a (e) y sus respectivas cantidades molares se seleccionan de manera que la relación A : B se calcula con
- A la cantidad molar de grupos de isocianatos y  
 B la suma de la cantidad molar de grupos hidroxilo y la cantidad molar de grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición
- 20 es 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente 0,8 : 1 a 1,5, de manera particularmente preferente 0,9 : 1 a 1,2 : 1. La proporción A : B es lo más cercano posible a 1 : 1.
- 25 Los monómeros (a) a (e) usados suelen llevar en promedio 1,5 a 2,5, preferentemente 1,9 a 2,1, particularmente los grupos de isocianatos de 2,0 o grupos funcionales que pueden reaccionar con los isocianatos en una reacción de adición.
- 30 La poliadición de los componentes (a) a (e) para la producción de poliuretano se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente de hasta 150 °C bajo presión normal o bajo presión autógena.
- El experto conoce la preparación de poliuretanos o dispersiones acuosas de poliuretano.
- 35 El adhesivo según la invención contiene preferentemente otros grupos reactivos que pueden sufrir una reacción de reticulación entre ellos o con los grupos de carbodiimida. Se trata especialmente de grupos ácidos, por ejemplo, grupos carboxilos o grupos de ácido sulfónico. En una forma de realización especial, los grupos de sulfonato o carboxilato necesarios para la dispersión (véase anteriormente, monómeros c)) pueden estar presentes como sales de bases volátiles. Algunos ejemplos posibles son los compuestos de alquilamino o especialmente los compuestos de hidroxialquilamino como la triisopropanolamina. A la temperatura de uso (hasta 200 °C), las bases se escapan y se forman grupos carboxilos o grupos de ácido sulfónico para la reacción de reticulación.
- 40 Los grupos carboxilo también se forman por reacciones de transesterificación, de modo que la reticulación se produce incluso sin un contenido inicial de grupos carboxilo en el poliuretano.
- 45 El adhesivo según la invención es preferentemente un adhesivo acuoso.
- El adhesivo puede consistir únicamente en el poliuretano y, dado el caso, en la carbodiimida (si no está unido al poliuretano) o puede contener también otros aditivos, por ejemplo, otros aglutinantes, cargas, espesantes, agentes auxiliares para la humectación, antiespumantes, reticulantes. Se pueden añadir fácilmente otros aditivos al poliuretano o a la dispersión acuosa del poliuretano.
- 50 Un componente principal del adhesivo es el poliuretano como aglutinante. El adhesivo consiste preferentemente en al menos un 10 % en peso, de manera particularmente preferente en al menos un 20 % en peso, de manera particularmente preferente en al menos un 30 % en peso del poliuretano, basado en el contenido de sólidos (es decir, sin agua u otros disolventes líquidos a 21 °C, 1 bar)
- 60 Otros aglutinantes que pueden usarse en mezclas con el poliuretano son, en particular, los polímeros radicalmente polimerizados, preferentemente en forma de sus dispersiones acuosas.
- 65 Los polímeros de este tipo están compuestos preferentemente por al menos el 60 % en peso de los llamados monómeros principales seleccionados de C1a C20 alquil (met)acrilatos, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contengan hasta 20 átomos C, aromáticos vinílicos que contengan hasta 20 átomos C, nitrilos insaturados etilénicamente, haluros vinílicos, éteres vinílicos de alcoholes que contengan de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos que contengan de 2 a 8 átomos C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Los polímeros que deben mencionarse en particular son los que están compuestos en más de un 60 % en peso de alquil

(met)acrilatos C1-C20 (poliacrilatos para abreviar) o los que están compuestos en más de un 60 % en peso, por ejemplo, también en un 100 %, de ésteres de vinilo, en particular acetato de vinilo y etileno (copolímero de acetato de vinilo/etileno).

5 El contenido de sólidos (todos los componentes excepto el agua u otros disolventes líquidos a 21 °C, 1 bar) se encuentra preferentemente entre el 20 y el 80 % en peso.

10 El adhesivo según la invención puede ser usado como un adhesivo de un componente (1K) o de dos componentes (2K). En el caso de un adhesivo de dos componentes, debe añadirse antes de su uso otro aditivo, generalmente un agente reticulante (por ejemplo, un compuesto de isocianato o azirdina). Esto no es necesario en el caso de un adhesivo de un componente; el adhesivo de un componente tiene una larga vida útil y ya contiene los reticulantes necesarios o no necesita ninguno o ningún otro reticulante.

15 El adhesivo según la invención es particularmente adecuado como adhesivo de 1 componente.

20 El adhesivo según la invención es particularmente adecuado como adhesivo de laminación, es decir, para la unión permanente de sustratos de gran superficie. Los sustratos de gran superficie se seleccionan en particular de películas poliméricas, papel, láminas metálicas o chapas de madera, materiales no tejidos de fibra hechos de fibras naturales o sintéticas; se pegan entre sí o a otras piezas moldeadas, por ejemplo, piezas moldeadas de madera o plástico.

25 Se prefieren especialmente las películas poliméricas, por ejemplo, las películas de poliéster, como el polietileno tereftalato, las poliolefinas como el polietileno, el polipropileno o el cloruro de polivinilo, hechas de poliacetato. Las películas de espuma de PVC y las películas de espuma de poliolefina termoplástica (TPO) son particularmente preferidas.

30 El sustrato o las piezas moldeadas que se van a pegar pueden ser tratados previamente, por ejemplo, pueden ser recubiertos con agentes adhesivos.

35 Las piezas moldeadas también pueden ser piezas moldeadas que están hechas de fibras sintéticas o naturales o astillas; las piezas moldeadas de plástico, por ejemplo ABS, son particularmente adecuadas. Las piezas moldeadas pueden tener cualquier forma.

40 El recubrimiento de los sustratos o piezas moldeadas con el puede hacerse según los procedimientos de aplicación habituales. Después del recubrimiento, el secado se realiza, preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 80 °C, para eliminar el agua u otros disolventes.

45 La cantidad de adhesivo aplicada es preferentemente de 0,5 a 100 g/m<sup>2</sup>, de manera particularmente preferente de 2 a 80 g/m<sup>2</sup>, muy preferentemente de 10 a 70 g/m<sup>2</sup>.

50 Preferentemente, la pieza moldeada o la película se recubren por una cara, pero también se puede considerar un recubrimiento de los dos sustratos a unir (recubrimiento de doble cara).

55 Cuando se usan adhesivos de un componente, el sustrato o la parte moldeada recubierta con el adhesivo se pueden almacenar; los sustratos flexibles pueden ser enrollados en rollos, por ejemplo. El sustrato recubierto o la parte moldeada es estable en el almacenamiento, es decir, incluso después de varias semanas de almacenamiento, el sustrato recubierto puede procesarse con buenos resultados que no se alteran.

60 Si se usa un adhesivo de dos componentes, se puede seguir el mismo procedimiento, pero es preferible recubrir la parte moldeada en lugar de la película; después de un corto período de almacenamiento (unas horas) se debe laminar la película.

65 Las partes que se van a pegar se unen para la adherencia. El adhesivo se activa térmicamente. La temperatura en la capa adhesiva es preferentemente de 20 a 200 °C, y de manera particularmente preferente de 30 a 180 °C.

El encolado se realiza preferentemente bajo presión; para ello, por ejemplo, se pueden prensar las piezas a encolar con una presión de 0,005 a 5 N/mm<sup>2</sup>.

Los materiales compuestos obtenidos se caracterizan por su alta resistencia mecánica incluso a temperaturas elevadas (resistencia al calor) o en condiciones climáticas muy cambiantes (resistencia climática).

El proceso según la invención es de particular importancia en las industrias del automóvil, del mueble o del calzado, por ejemplo, para la unión de sustratos flexibles en las piezas interiores de los automóviles, tales como salpicaderos, paneles de puertas interiores y bandejas traseras, o para la fabricación de muebles recubiertos de película o la unión de piezas de calzado.

## Ejemplos

**Compuesto de silano:**

H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, que puede obtenerse como Geniosil GF 91 de la empresa Goldschmidt  
 3-aminopropiltrimetoxisilano, que puede obtenerse como AMMO Dynasilane de la empresa Degussa.

**Ejemplo 1****con silano y carbodiimida****Carbodiimida : Silano Relación molar 1 : 1**

Se disponen 745 g (0,30 mol) de un poliéster con un valor OH de 45,2 (a base de butanodiol/ácido adípico), 13,4 g (0,10 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 1,0 g (10 %) de tetrabutyl ortotitanato y 100 g de acetona, se añaden 112,3 g (0,505 mol) de diisocianato de isoforona a 60 °C y se agita durante 4 horas a 90 °C. Después se añaden 900 g de acetona, 20,25 g de triisopropanolamina (0,09 mol), 5 g de carbodiimida (polímero a base de 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, grupos finales de isocianato) (en 5 g de acetona) (0,005 mol), 0,97 g de aminopropiltrimetoxisilano (0,005 mol), 31,35 g de sal sódica del ácido aminoetílico sulfónico (0,075 mol) y 40 g de agua y se agita durante otros 20 minutos. La mezcla de reacción se dispersa con 1300 g de agua; a continuación, la acetona se destila al vacío y el contenido de sólidos se ajusta a aproximadamente el 40 %.

## Datos de análisis:

Contenido de sólidos:	43,3 %
LD:	91,9
Viscosidad:	169 mPas
pH:	8,1
Valor K:	94,5

**Ejemplo 2****Ejemplo análogo al 1, pero no hay triisopropanolamina como base para la neutralización**

Se disponen 745 g (0,30 mol) de un poliéster con un valor OH de 45,2 (a base de butanodiol/ácido adípico), 13,4 g (0,10 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 1,0 g (10 %) de tetrabutyl ortotitanato y 100 g de acetona, se añaden 112,3 g (0,505 mol) de diisocianato de isoforona a 60 °C y se agita durante 4 horas a 90 °C. A continuación se añaden sucesivamente 900 g de acetona, 5 g de carbodiimida (polímero a base de 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno) (en 5 g de acetona) (0,005 mol), 44 g de sal sódica del ácido aminoetílico sulfónico (0,105 mol), 0,97 g de aminopropiltrimetoxisilano (0,005 mol) y 40 g de agua, y se agitan durante otros 5 minutos. La mezcla de reacción se dispersa con 1300 g de agua; a continuación, la acetona se destila al vacío y el contenido de sólidos se ajusta a aproximadamente el 40 %.

## Datos de análisis:

Contenido sólido:	39,4 %
LD:	91,2
Viscosidad:	84,8 mPas
pH:	6,8

**Ejemplo 3****con monoaminosilano (incorporación como grupo terminal en el poliuretano)**

Se disponen 745 g (0,30 mol) de un poliéster con un valor OH de 45,2 (a base de butanodiol/ácido adípico), 13,4 g (0,10 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 1,0 g (10 %) de tetrabutyl ortotitanato y 100 g de acetona, se añaden 112,3 g (0,505 mol) de diisocianato de isoforona a 60 °C y se agita durante 4 horas a 90 °C. Después se añaden 900 g de acetona, 20,25 g de triisopropanolamina (85 %) (0,09 mol), 5 g de carbodiimida (polímero a base de 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno) (en 5 g de acetona) (0,005 mol), 26,82 g de sal sódica del ácido aminoetilaminoetano sulfónico (0,064 mol), 2,87 g de Dynasytan AMMO (0,016 mol) y 40 g de agua y se agita durante otros 5 minutos. La

mezcla de reacción se dispersa con 1300 g de agua; a continuación, la acetona se destila al vacío y el contenido de sólidos se ajusta a aproximadamente el 40 %.

Datos de análisis:

Contenido sólido:	42,7 %
LD:	97,2
Viscosidad:	87,2 mPas
pH:	7,0

## 5 Ejemplo comparativo 1

### Sin carbodiimida

10 Se disponen 745 g (0,30 mol) de un poliéster con un valor OH de 45,2 (a base de butanodiol/ácido adípico), 13,4 g (0,10 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 1,0 g (10 %) de tetrabutil ortotitanato y 100 g de acetona, se añaden 112,3 g (0,505 mol) de diisocianato de isoforona a 60 °C y se agita durante 4 horas a 90 °C. A continuación se añaden sucesivamente 900 g de acetona, 20,25 g de triisopropanolamina (85 % ig) (0,09 mol), 1,94 g de aminopropiltrimetoxisilano (0,01 mol), 23,33 g de sal sódica de ácido aminoetilaminoetano sulfónico (0,07 mol) y 40 g  
15 de agua, y se agitan durante otros 5 minutos. La mezcla de reacción se dispersa con 1300 g de agua; a continuación, la acetona se destila al vacío y el contenido de sólidos se ajusta a aproximadamente el 40 %.

Datos de análisis:

Contenido sólido:	42,7 %
Viscosidad:	112 mPas
pH:	6,85
Valor K:	59,5

## 20 Ejemplo comparativo 2

### Sin compuesto de silano

25 Se disponen 745 g (0,30 mol) de un poliéster con un valor OH de 45,2 (a base de butanodiol/ácido adípico), 13,4 g (0,10 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 1,0 g (10 %) de tetrabutil ortotitanato y 100 g de acetona, se añaden 112,3 g (0,505 mol) de diisocianato de isoforona a 60 °C y se agita durante 4 horas a 90 °C. A continuación se añaden sucesivamente 900 g de acetona, 20,25 g de triisopropanolamina (85 % ig) (0,09 mol), 10 g de carbodiimida (polímero a base de 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno) (en 5 g de acetona) (0,01 mol), 29,33 g de sal sódica de ácido aminoetilaminoetano sulfónico (0,07 mol) y 40 g de agua, y se agitan durante otros 5 minutos. La mezcla de reacción  
30 se dispersa con 1300 g de agua; a continuación, la acetona se destila al vacío y el contenido de sólidos se ajusta a aproximadamente el 40 %.

Datos de análisis:

Contenido sólido:	42,5 %
LD:	
Viscosidad:	12,6 mPas
pH:	6,8

## 35 Ensayo de aplicación técnica:

Para determinar la resistencia al calor, se determina a 100 °C la resistencia al pelado de un compuesto de una película de PVC (tira de 5 cm de ancho) y un molde de ABS.

40 Para ello se mezclaron las dispersiones de poliuretano de los ejemplos y los ejemplos comparativos con una dispersión de un copolímero de acetato de vinilo/etileno en una relación de peso de 1:1 (sólido) y se pulverizó sobre el molde de ABS y se secó (espesor de la capa 80 g/m<sup>2</sup> (seco)). La laminación con la película de PVC se llevó a cabo en una prensa durante 20 segundos a una temperatura de 90 °C (presión 0,8 kp/cm<sup>2</sup>)

Después de 5 días de almacenamiento a temperatura ambiente, se determinó la resistencia a la exfoliación a 100 °C.

## ES 2 793 241 T3

El poliuretano del	Resistencia a la exfoliación a 100 °C
Ejemplo 1	25 N/ 5 cm
Ejemplo 2	26 N/ 5 cm
Ejemplo 3	21 N/5 cm
Ejemplo comparativo 1	18 N / 5 cm
Ejemplo comparativo 2	14 N/ 5 cm

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Adhesivo que contiene un poliuretano y de 0,0001 a 0,1 moles de grupos de carbodiimida por 100 g de poliuretano, caracterizado porque el poliuretano tiene un contenido de 0,0001 a 0,1 moles de grupos hidroxilo o alcoxilano (denominados grupos de silano para abreviar) por 100 g de poliuretano.
- 2.** Adhesivo según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata de grupos silano de la fórmula I
- $$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ \text{---Si---}R^2 \\ | \\ R^3 \end{array}$$
- 10 en la que al menos uno de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa un grupo alcóxi o un grupo hidroxilo y los radicales restantes representan un grupo alcoxi, un grupo hidroxilo o un grupo alquilo.
- 3.** Adhesivo según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los grupos silano están unidos al poliuretano mediante reacción de los componentes estructurales del poliuretano con un compuesto que contiene grupos silano (en lo sucesivo, brevemente compuesto de silano).
- 15 **4.** Adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de silano se incorpora en el poliuretano como un extensor de cadena, es decir, que el compuesto de silano contiene al menos dos grupos reactivos que reaccionan con otros componentes estructurales del poliuretano.
- 20 **5.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto de silano contiene al menos dos grupos amino reactivos con el isocianato.
- 6.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto de silano contiene dos grupos amino primarios, dos grupos amino secundarios o un grupo amino primario y uno secundario.
- 25 **7.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el poliuretano contiene compuestos que contienen grupos de carbodiimida (en adelante denominados compuestos de carbodiimida para abreviar) como componentes estructurales o la composición contiene compuestos de carbodiimida como aditivo.
- 30 **8.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los compuestos de carbodiimida contienen en promedio de 2 a 10 grupos de carbodiimida por molécula.
- 9.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto de carbodiimida es una carbodiimida a base de diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI).
- 35 **10.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque más del 50 % en moles de todos los grupos de carbodiimida presentes en la composición están unidos al poliuretano.
- 40 **11.** Adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el poliuretano está compuesto por lo menos en un 60 % en peso de diisocianatos, dioles poliéter y/o dioles poliéster.
- 12.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el poliuretano está disperso en el agua, es decir, se trata de una dispersión acuosa de poliuretano.
- 45 **13.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el poliuretano contiene grupos aniónicos, en particular grupos de sulfonato o grupos de carboxilato.
- 14.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el poliuretano tiene un punto de fusión en el intervalo de -50 a 150 °C, preferentemente de 0 a 100 °C.
- 50 **15.** Adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque esta formado por al menos en un 60 % en peso del poliuretano, con respecto al contenido en sólidos (es decir, sin agua ni disolventes).
- 55 **16.** Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 como adhesivo de un componente (1K).
- 17.** Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 15 como adhesivo de laminación, es decir, para la unión permanente de sustratos de gran superficie.
- 60 **18.** Uso según una de las reivindicaciones 16 a 17, caracterizado porque los sustratos de gran superficie seleccionados de películas de polímeros, papel, láminas metálicas o chapas de madera, materiales no tejidos de fibras naturales o sintéticas se pegan entre sí o a otras piezas moldeadas, por ejemplo, piezas moldeadas de madera o de plástico.

**19.** Piezas moldeadas laminadas, que pueden obtenerse mediante el uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18.

5