

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 223**

51 Int. Cl.:

C09J 175/02 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2021** **PCT/EP2021/083867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2022** **WO22122521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2021** **E 21819480 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 4259744**

54 Título: **Adhesivos híbridos de poliuretano de base disolvente**

30 Prioridad:

09.12.2020 EP 20212819

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

10.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BIJLARD-JUNG, ANN-CHRISTIN;
ACHTEN, DIRK;
SCHUSTER, FABIAN y
TILLACK, JOERG

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 992 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivos híbridos de poliuretano de base disolvente

La presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende un polímero de poliuretano, un disolvente y agua. La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de una composición adhesiva, un procedimiento de adhesión de dos superficies y al uso de una mezcla de un disolvente y un cosolvente para disolver un polímero de poliuretano termoplástico.

Los adhesivos de poliuretano de base disolvente de alto peso molecular activados por contacto y/o por calor y los revestimientos de base disolvente siguen utilizándose ampliamente en el sector del bricolaje, el calzado, la madera, el textil, la construcción y la automoción. Su principal ventaja es su buena compatibilidad con una amplia gama de sustratos. Los adhesivos de poliuretano con base de disolvente suelen aplicarse uniformemente sobre los dos sustratos que se van a pegar. Una de las principales características de estos adhesivos es su capacidad para proporcionar altas resistencias iniciales de adhesión directamente después de entrar en contacto con los sustratos bajo presión. Además, son conocidos por sus buenas propiedades mecánicas, como su elevada resistencia a la tracción y alargamiento, así como por su elasticidad y sus resistentes líneas de unión.

Los polímeros de poliuretano que sirven de base para los adhesivos de poliuretano de base disolvente de alto peso molecular se producen principalmente mediante un procedimiento de polimerización en solución. El disolvente más común para este procedimiento sigue siendo el tolueno, que es difícil de extraer por completo del polímero de poliuretano que suele suministrarse en forma de gránulos secos. Por lo tanto, las formulaciones con disolventes de estos polímeros de alto peso molecular a menudo siguen empleando tolueno como cosolvente. Dado que la solubilidad de estos materiales en disolventes comunes a temperaturas ambiente de, por ejemplo, 20 °C es bastante baja, normalmente se pueden conseguir contenidos sólidos de sólo un 10-15% en peso de polímero.

Del mismo modo, los polímeros de poliuretano para revestimientos de alto peso molecular a base de disolventes también se producen normalmente en disolventes. Los campos de aplicación habituales de estos revestimientos son la madera y los revestimientos textiles.

Otros sistemas disolventes para poliuretanos pueden basarse en cetonas como la acetona o la metiletilcetona (MEK). Los sistemas de disolventes mixtos pueden incluir MEK y un alcohol. En el estado de la técnica se describen formulaciones adhesivas altamente viscosas o sólidas a temperatura ambiente en combinación con agentes espesantes.

GB 1527596 A divulga un procedimiento para espesar una solución de un material polimérico formador de película en un disolvente de constante dieléctrica comprendida entre 5,0 y 50,0, que comprende mezclar con dicha solución a una temperatura superior a la temperatura ambiente, una sal de metal alcalino de un ácido graso C₈₋₃₆ y dejar enfriar la mezcla sin agitación sustancial. Un ejemplo divulga una composición con los ingredientes: 20 % en peso de un poliuretano de enlace lineal, 10 % en peso de la resina de alquilfenol Alresen PA104, 40 % en peso de metiletilcetona, 29,7 % en peso de etanol y 0,3 % en peso de estearato de sodio. El procedimiento se describe en la siguiente cita: "Llenar la metiletilcetona en un recipiente provisto de condensador de reflujo; añadir el poliuretano de enlace lineal con agitación. Transcurridas unas 2,5 horas, cuando la solución parece homogénea, se añade la resina de alquilfenilo y se sigue agitando durante ½ hora. A continuación, añadir lentamente la solución caliente (20 °C) de estearato sódico en etanol sin dejar de remover y calentar toda la mezcla hasta alcanzar unos 60 °C. Una vez alcanzada una mezcla totalmente homogénea, dejar enfriar la mezcla resultante".

El documento EP 0024864 A1 se refiere a un adhesivo disolvente a base de caucho sintético para su uso en barras de pegamento, en el que el adhesivo comprende una solución de: (a) un caucho de poliuretano lineal de cadena ramificada, (b) un caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, que contiene al menos un 50% de butadieno en peso, y (c) el producto de reacción de sorbitol y benzaldehído en un sistema de disolvente no acuoso. El sistema disolvente puede comprender al menos un disolvente polar seleccionado entre isobutanol, alcohol de diacetona y 2-metoxietanol y un segundo disolvente seleccionado entre metiletilcetona, etilacetona y tolueno.

El documento US 2009/269589 A1 divulga sistemas de recubrimiento resistentes al bloqueo y curables por radiación basados en dispersiones acuosas de poliuretano de alta masa molecular, un procedimiento para prepararlos, el uso de los sistemas de recubrimiento como pinturas y/o adhesivos, y también artículos y sustratos provistos de estas pinturas y/o adhesivos.

La presente invención tiene por objeto proporcionar una composición adhesiva de poliuretano a base de disolvente con un buen comportamiento de humectación en sustratos poliméricos, una buena resistencia adhesiva y un menor contenido de COV en comparación con las composiciones adhesivas convencionales a base de disolvente.

Este objeto se consigue mediante una composición adhesiva según la reivindicación 1. Un procedimiento de fabricación de una composición adhesiva es el objeto de la reivindicación 9 y un procedimiento de adhesión de dos superficies es el objeto de la reivindicación 14. La reivindicación 15 se refiere al uso de una mezcla de un disolvente y un cosolvente para suspender un polímero de poliuretano termoplástico. Las realizaciones ventajosas son objeto de

las reivindicaciones dependientes. Pueden combinarse libremente a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En consecuencia, se proporciona una composición adhesiva que comprende un polímero de poliuretano, un disolvente y un cosolvente, en la que el polímero de poliuretano es un poliuretano termoplástico hidrofiliado interna y/o externamente que tiene un peso molecular medio másico Mw, determinado por cromatografía de permeación en gel frente a estándares de poliestireno utilizando N,N-dimetilacetamida como eluyente, de ≥ 50000 g/mol, el disolvente es un disolvente aprótico polar, el cosolvente es agua, el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente están presentes en cantidades tales que forman una dispersión y el contenido de polímero de poliuretano es ≥ 10 % en peso, basado en el peso total de la composición.

El polímero de poliuretano comprende preferentemente unidades estructurales derivadas de un diisocianato alifático y/o unidades estructurales derivadas de un diol de poliéster. Los poliuretanos de poliéster lineal pueden producirse por reacción de a) dioles de poliéster que tengan un peso molecular superior a 600 g/mol y, opcionalmente, b) dioles en la gama de peso molecular de 62 a 600 g/mol como extensores de cadena con c) diisocianatos alifáticos, observándose una relación equivalente de grupos hidroxilo de los componentes a) y b) a grupos isocianato del componente c) de 1:0,9 a 1:0,999, en el que el componente a) consiste en al menos un 80% en peso de dioles de poliéster en el intervalo de peso molecular de 1500 a 3000 basado en (i) ácido adípico y (ii) 1,4-dihidroxibutano y/o neopentilglicol.

Se prefiere además que el componente c) comprenda diisocianato de isoforona y también diisocianato de hexametileno. También se prefiere que los alcanodiolos b) se seleccionen del grupo formado por: 1,2-dihidroxietano, 1,3-dihidroxipropano, 1,4-dihidroxibutano, 1,5-dihidroxipentano, 1,6-dihidroxihexano o una combinación de al menos dos de ellos en una cantidad de hasta 200 por ciento equivalente de hidroxilo basado en el componente a).

Los poliuretanos también pueden comprender grupos urea y, por lo tanto, también pueden considerarse compuestos de poliuretano/poliurea.

Los poliuretanos pueden ser del tipo cristalizante, es decir, que cristalizan al menos parcialmente tras el secado de la dispersión. La temperatura de cristalización del material de poliuretano, determinada por DSC a una velocidad de enfriamiento de 20 K/min puede ser de 20 °C o superior, preferiblemente de 40 °C o superior.

Ejemplos de disolventes apróticos polares adecuados incluyen cetonas como metiletilcetona o acetona, éteres como tetrahidrofurano, carbonatos como carbonato de dimetilo y ésteres como acetato de etilo. Si se utilizan mezclas de disolventes apróticos polares, estas mezclas también se denominan "el disolvente" en el contexto de la presente invención.

Se entiende por poliuretanos termoplásticos internamente hidrófilos aquellos poliuretanos termoplásticos que comprenden, a través de un enlace químico, grupos iónicos y/o grupos hidrófilos no iónicos.

Los grupos iónicos pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica. Los compuestos que actúan como hidrófilos catiónicos, aniónicos o no iónicos incluyen los que comprenden, por ejemplo, grupos de sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato o fosfonato o grupos que pueden convertirse por formación de sal en los grupos antes mencionados (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter, y por ejemplo pueden incorporarse a los poliuretanos a través de grupos isocianato-reactivos presentes.

Los agentes neutralizantes necesarios para la formación de sal pueden añadirse a los grupos formadores de sal en una proporción estequiométrica o en exceso. Para generar grupos aniónicos, se añaden bases orgánicas, como aminas terciarias, o inorgánicas, como hidróxidos de metales alcalinos o amoníaco. En este caso, se da preferencia al uso de aminas terciarias como la trietilamina, la trietanolamina o la dimetiletanolamina. Los grupos isocianato reactivos preferidos son los grupos hidroxilo y amina.

Los hidrófilos no iónicos preferidos son los éteres de polioxialquileo que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres pueden contener una proporción del 30% en peso al 100% en peso de unidades derivadas del óxido de etileno.

Se entiende por poliuretanos termoplásticos externamente hidrofiliados los poliuretanos termoplásticos que se han combinado con emulgentes. Son adecuados tanto los emulsionantes iónicos, como las sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos grasos o de ácidos aril(alquil)sulfónicos, como los emulsionantes no iónicos, por ejemplo los alquilbencenos etoxilados con un peso molecular medio de 500 g/mol a 10000 g/mol. Otros ejemplos de emulsionantes adecuados son los copolímeros en bloque AB y ABA de óxido de polietileno y poli(acrilato de butilo) o poliéteres que se han iniciado en alcohol laurílico.

Está dentro del alcance de la presente invención que los emulsionantes migren desde el material de poliuretano termoplástico al disolvente y/o cosolvente.

También son posibles combinaciones de un poliuretano termoplástico internamente hidrofiliado y emulsionantes externos.

En la composición según la invención se prevé que el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente estén presentes en cantidades tales que formen una dispersión. La fase discontinua de la dispersión puede comprender el polímero y, dependiendo del sistema de disolvente y cosolvente utilizado, también el disolvente y/o el cosolvente. La fase continua de la dispersión puede comprender el disolvente y/o el cosolvente. Por ejemplo, los datos bibliográficos indican una mezcla homogénea de MEK y agua a 20 °C con un 11% (masa/masa) de agua en MEK. El aumento de la proporción de agua conduce a un aumento de la separación de fases que lleva a una dispersión de la fase acuosa en el disolvente.

La evaluación de si se forma una dispersión puede realizarse mediante inspección visual a simple vista. Si la composición es lechosa o turbia, hay dispersión. Por otro lado, si la composición es clara, entonces no hay dispersión presente. A menos que se especifique lo contrario, la evaluación de la presencia de una dispersión se realiza a 20 °C.

La relación en peso entre el disolvente y el cosolvente está en un intervalo de $\geq 1:1$ a $\leq 4:1$. Se prefiere un intervalo de $\geq 2:1$ a $\leq 3:1$.

En la composición según la invención el contenido de grupo hidroxilo puede ser ≥ 15 % en peso, basado en el peso total de la composición. Puede determinarse mediante valoración según DIN 53420-1. Los contenidos totales de OH, expresados como porcentajes en peso, también pueden calcularse a partir de la receta de la formulación de la siguiente manera:

$$\%OH \text{ de cosolvente prótico} = \frac{f * M_{OH}}{M_{\text{cosolvente prótico}}} * 100$$

Donde: f = número de grupos OH por molécula, M_{OH} = masa molar del OH (17 g/mol), $M_{\text{cosolvente prótico}}$ = masa molar del cosolvente prótico (g/mol).

El contenido total calculado de OH [%] de la formulación total es igual a:

$$\text{contenido de oh calculado}[\%] = \frac{\%OH \text{ de cosolvente prótico} * \text{masa de cosolvente prótico}}{\text{masa total}}$$

En la composición según la invención el contenido de polímero de poliuretano es ≥ 10 % en peso, basado en el peso total de la composición. Se prefiere un contenido de ≥ 15 % en peso a ≤ 50 % en peso y más preferido ≥ 20 % en peso a ≤ 40 % en peso.

La composición según la invención puede formularse como un adhesivo de 2 componentes (2K) añadiendo un reticulante. El propio reticulante puede estar hidrofiliado interna o externamente o incluso utilizarse sin hidrofiliación. Preferiblemente, en una realización, la composición comprende además un reticulante isocianato alifático. Entre los ejemplos de reticulantes de isocianato alifático adecuados se incluyen los isocianuratos funcionales a isocianato, las uretdionas, los alofanatos, las iminooxadiazinedionas, los uretanos y las ureas de diisocianato de pentametileno (PDI), diisocianato de hexametileno (HDI) diisocianato de isoforona (IPDI) y H_{12} -MDI, así como los propios diisocianatos mencionados, preferidos con un contenido de isocianato (NCO) del reticulante de ≥ 3 % en peso, preferido ≥ 5 % en peso y más preferido ≥ 10 % en peso.

El contenido de isocianato de la formulación completa que incluye isocianatos es preferido $\geq 0,1\%$, más preferido $\geq 0,15$ % y más preferido $\geq 0,2\%$.

En otra realización, la composición tiene una viscosidad, determinada por viscosidad rotacional según DIN EN ISO 3219 a 23 °C y 30 rpm de ≤ 10000 mPa s. Se prefieren viscosidades de ≥ 10 mPa s a ≤ 10000 mPa s, más preferidas ≥ 50 mPa s a ≤ 5000 mPa s y más preferidas ≥ 300 mPa s a ≤ 3000 mPa s.

La viscosidad de la formulación es ventajosa para obtener buenas propiedades de aplicación, por ejemplo, con brocha, pulverizador o rodillo.

En otra realización, el polímero de poliuretano tiene un módulo de almacenamiento G' , medido utilizando un viscosímetro de oscilación placa/placa según ISO 6721-10 a 100 °C y una frecuencia angular de 1/s, de ≥ 4 kPa. Se prefieren módulos de almacenamiento de ≥ 4 kPa a ≤ 1000 kPa, más preferidos ≥ 50 kPa a ≤ 800 kPa y más preferidos ≥ 75 kPa a ≤ 600 kPa.

El módulo de almacenamiento del polímero de poliuretano contribuye a las propiedades adhesivas, como la pegajosidad y la fuerza de unión inicial tras el secado del disolvente. Un módulo demasiado bajo implica una fuerza de adhesión inicial demasiado baja, mientras que un módulo demasiado alto implica una humectación insuficiente del sustrato deseado y la necesidad de una mayor presión durante el procedimiento de adhesión, lo que puede destruir los sustratos.

En otra realización, el polímero de poliuretano comprende grupos urea. Sin querer estar limitado por la teoría, se supone que la combinación disolvente/cosolvente de la invención puede romper eficazmente las interacciones entre los grupos urea de las cadenas poliméricas vecinas, disolviendo así los poliuretanos. Los grupos urea pueden

incorporarse al poliuretano por reacción de los grupos NCO libres con agua, seguida de descarboxilación. Esto puede ocurrir durante la producción de dispersiones acuosas de poliuretano. Otros medios para crear grupos urea en el poliuretano son la reacción de grupos NCO libres con extensores de cadena de diamina, terminadores de cadena de monoamina y/o hidrófilos internos aminofuncionales como 2-[(2-aminoetil)amino]etano sulfonato sódico (sal AAS).

- 5 La presencia de grupos urea en el polímero de poliuretano puede detectarse mediante espectroscopia infrarroja (IR). En particular, son de interés los siguientes rangos de absorción: $1680\text{--}1620\text{cm}^{-1}$ y $1584\text{--}1545\text{cm}^{-1}$.

- Preferiblemente, el poliuretano tiene una relación de absorción IR en los rangos de $3040\text{--}2770\text{cm}^{-1}$ (vibración de estiramiento CH_2 , CH_3 asimétrica) a $1680\text{--}1620\text{cm}^{-1}$ de ≥ 1.5 a ≤ 4 . Adicional o alternativamente, el poliuretano tiene una relación de absorción IR en los rangos de $3040\text{--}2770\text{cm}^{-1}$ a $1584\text{--}1545\text{cm}^{-1}$ de ≥ 5 a ≤ 10 . Adicional o alternativamente, el poliuretano tiene una relación de absorción IR en el rango de $3040\text{--}2770\text{cm}^{-1}$ a la suma de la absorción IR en los rangos de $1680\text{--}1620\text{cm}^{-1}$ y $1584\text{--}1545\text{cm}^{-1}$ de ≥ 1 a ≤ 3 .

- En otra realización, el polímero de poliuretano se ha aislado de una dispersión acuosa de poliuretano. Esto tiene la ventaja de que la hidrofiliación y los grupos de urea en el polímero se proporcionan automáticamente. El aislamiento del polímero puede conseguirse congelando la dispersión, lo que provoca la coagulación del poliuretano en partículas macroscópicas. Estas partículas pueden filtrarse y secarse para obtener el polímero de poliuretano aislado.

- En otra realización, el disolvente comprende metiletilcetona, acetato de etilo, una mezcla de metiletilcetona y acetona o una mezcla de acetato de etilo y acetona. La relación en peso de MEK y agua está en un rango de ≥ 1 : 1 a ≤ 4 : 1. Se prefiere un intervalo de ≥ 2 : 1 a ≤ 3 : 1. En mezclas de MEK o acetato de etilo y acetona, su relación en peso está preferentemente en un rango de ≥ 1 : 1 a ≤ 3 : 1. La relación en peso de una mezcla MEK/acetona o acetato de etilo/acetona con respecto al agua está en un intervalo de ≥ 1 : 1 a ≤ 4 : 1. Se prefiere un intervalo de ≥ 1 : 1 a ≤ 3 : 1.

- Preferiblemente, las composiciones según la invención tienen un pH comprendido entre 4,5 y 9,5, más preferido entre 5 y 9, más preferido entre 6 y 8,5. En caso necesario, pueden utilizarse ácidos adecuados, como por ejemplo ácido clorhídrico, bases, como por ejemplo aminas, o soluciones tampón, como tampones de fosfato, para ajustar el pH al intervalo deseado.

- 25 En otra realización, el disolvente está presente en una cantidad ≤ 70 % en peso, basada en el peso total de la composición. Preferiblemente, el disolvente está presente en una cantidad ≤ 60 % en peso y, más preferiblemente, ≤ 50 % en peso, contribuyendo así a los crecientes esfuerzos de la industria por reducir el contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) en su producción.

- Otro aspecto de la invención es un procedimiento de fabricación de una composición adhesiva que comprende proporcionar un polímero de poliuretano en un disolvente y un cosolvente, en el que el polímero de poliuretano es un poliuretano termoplástico hidrofiliado interna y/o externamente que tiene un peso molecular medio másico M_w , determinado por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno usando N,N-dimetil acetamida como eluyente, de ≥ 50000 g/mol (preferentemente ≥ 50000 g/mol a ≤ 350000 g/mol), el disolvente es un disolvente aprótico polar, el cosolvente es agua, el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente están presentes en cantidades tales que forman una dispersión y el contenido de polímero de poliuretano es ≥ 10 % en peso, basado en el peso total de la composición. La relación en peso de disolvente y cosolvente está en un intervalo de ≥ 1 : 1 a ≤ 4 : 1. Se prefiere un intervalo de ≥ 2 : 1 a ≤ 3 : 1.

Para más detalles se remite a la descripción de la composición según la invención. Estos detalles también se aplican aquí y no se repetirán en aras de la brevedad.

- 40 En una realización, el procedimiento comprende además la adición de un reticulante isocianato alifático. Para más detalles se remite a la descripción de la composición según la invención. Estos detalles también se aplican aquí y no se repetirán en aras de la brevedad.

En otra realización, el polímero de poliuretano comprende grupos urea. Para más detalles se remite a la descripción de la composición según la invención. Estos detalles también se aplican aquí y no se repetirán en aras de la brevedad.

- 45 En otra realización, el polímero de poliuretano comprende unidades estructurales derivadas de un diisocianato alifático y/o unidades estructurales derivadas de un diol de poliéster. Para más detalles se remite a la descripción de la composición según la invención. Estos detalles también se aplican aquí y no se repetirán en aras de la brevedad.

- En otra realización, el polímero de poliuretano ha sido aislado de una dispersión acuosa de poliuretano antes de ser suministrado. Para más detalles se remite a la descripción de la composición según la invención. Estos detalles también se aplican aquí y no se repetirán en aras de la brevedad.

- En otra realización, el disolvente comprende metiletilcetona, acetato de etilo, una mezcla de metiletilcetona y acetona o una mezcla de acetato de etilo y acetona. La relación en peso de MEK y agua está en un rango de ≥ 1 : 1 a ≤ 4 : 1. Se prefiere un intervalo de ≥ 2 : 1 a ≤ 3 : 1. En mezclas de MEK o acetato de etilo y acetona, su relación en peso está preferentemente en un rango de ≥ 1 : 1 a ≤ 2 : 1. La relación en peso de una mezcla MEK/acetona o acetato de etilo/acetona con respecto al agua está en un intervalo de ≥ 1 : 1 a ≤ 4 : 1. Se prefiere un intervalo de ≥ 1 : 1 a ≤ 3 : 1.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento de adhesión de dos superficies, que comprende poner en contacto al menos una superficie con una composición adhesiva según la invención y unir las superficies.

Otro aspecto de la invención es el uso de una mezcla de un disolvente y un cosolvente para dispersar un polímero de poliuretano termoplástico, en el que el polímero de poliuretano es un poliuretano termoplástico interna y/o externamente hidrofiliado que tiene un peso molecular medio másico M_w , determinado por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno utilizando N,N-dimetilacetamida como eluyente, de ≥ 50000 g/mol (preferentemente ≥ 50000 g/mol a ≤ 350000 g/mol), el disolvente es un disolvente aprótico polar, el cosolvente es agua y el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente están presentes en cantidades tales que forman una dispersión. La relación en peso entre disolvente y cosolvente está en un intervalo de $\geq 1:1$ a $\leq 4:1$. Se prefiere un intervalo de $\geq 2:1$ a $\leq 3:1$. Para más detalles se remite a la descripción de la composición según la invención. Estos detalles también se aplican aquí y no se repetirán en aras de la brevedad. Se hace hincapié en que el contenido de polímero de poliuretano en la dispersión puede ser ≥ 10 % en peso, basado en el peso total de la dispersión. Se prefiere un contenido de ≥ 15 % en peso a ≤ 50 % en peso y más preferido ≥ 20 % en peso a ≤ 40 % en peso.

En una realización, el disolvente comprende metiletilcetona o una mezcla de metiletilcetona y acetona.

Ejemplos

La presente invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

Procedimientos

La temperatura ambiente (TA) fue de 23 °C. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son porcentajes en peso basados en el peso total.

Las viscosidades se midieron como viscosidades rotacionales según DIN EN ISO 3219 en un viscosímetro Brookfield a 30 rpm con un husillo LV 1 a 4 dependiendo de la viscosidad esperada. Para las muestras que formaron geles se postuló una viscosidad teórica de ≥ 50000 mPas.

El módulo de almacenamiento (G') se midió utilizando un viscosímetro de oscilación placa/placa según la norma ISO 6721-10 a 100 °C y una frecuencia angular de 1/s.

El peso molecular medio másico M_w se determinó mediante cromatografía de permeación en gel por exclusión de tamaño (GPC) utilizando N,N-dimetilacetamida (DMAc) a 60°C como eluyente. El análisis se llevó a cabo en un SECurity GPC-System de PSS Polymer Service a un caudal de 1,0 mL/min, columnas PSS GRAM con un detector RID. Para la calibración se utilizaron muestras de poliestireno de masa molecular conocida.

Las pérdidas de masa en gramos por minuto se determinaron registrando la diferencia de peso al equilibrar los 2,0 g de las muestras en recipientes abiertos de PP con un diámetro de 36 mm ($t = 0$ min) y el peso residual tras 2 minutos almacenados en una campana extractora a 23 °C con una humedad relativa del 30%. La pérdida de masa de agua desionizada (2,00 g) sirvió de referencia y las mediciones se repitieron 5 veces, comprobándose que la pérdida de masa media era de 0,005 g/min. Factor de pérdida de masa (FML) = (pérdida de masa de la muestra [g/min])/(pérdida de masa del agua [g/min])

El valor de pH de las formulaciones se evaluó mediante tiras indicadoras universales de pH de Fisher Scientific.

Las pruebas de estabilidad se llevaron a cabo mediante la congelación de las mezclas formuladas (25 mL en un recipiente de vidrio Schott de 100 mL) durante 60 minutos a -18 °C y la posterior descongelación y agitación (1 min a mano) de las mezclas formuladas. Las muestras descongeladas se clasificaron como estables si no se observaba coagulación.

El comportamiento de humectación se determinó mediante examen visual después de aplicar las muestras sobre tiras de PVC (que contenían un 30% de suavizante) y sustratos de PP mediante una rasqueta (50 μ m de humectación). El comportamiento de humectación se clasificó tras 10 segundos como excelente (1): se cubrió entre el 100% y el 90% de la superficie del sustrato revestido y no se observó formación de islas; aceptable (2): 80 a 90% del área del sustrato recubierto cubierta y no se observó la formación de islas y pobre (3): menos del 80% del área del sustrato recubierto cubierta y/o se observó la formación de islas.

Materiales

Polímeros de poliuretano de poliéster: El polímero A era un poliéster alifático cristalizante de uretano/urea, suministrado como polvo sólido para aplicaciones adhesivas con una temperatura de transición vítrea del polímero (DSC, 20 K/min) de -50 °C, una temperatura de fusión del polímero (DSC, 20 K/min) de 49 °C, y un módulo de almacenamiento a 100 °C de 207 kPa y un M_w de 144620 g/mol. El polímero A se hidrofilió interna y externamente. La dispersión A era una dispersión acuosa de polímero A disponible en el mercado para aplicaciones adhesivas con un contenido en sólidos de aproximadamente el 50 % en peso.

El polímero A se produjo a partir de la dispersión A mediante un procedimiento de 3 pasos: 1) Congelación de 1 litro de dispersión A en un recipiente de plástico de 1 litro a -18 °C durante 48 h y descongelación a temperatura ambiente durante 24 h. 2) Filtración de la suspensión obtenida de una miga de polímero blanco en agua, obteniéndose así un material sólido con un contenido de agua < 20%. 3) Secado de la miga húmeda en vacío a una temperatura < 40 °C hasta un contenido de agua < 0.5%.

El polímero B era un polvo sólido de poliéster alifático cristalizante de uretano/urea para aplicaciones adhesivas con una temperatura de transición vítrea del polímero (DSC, 20 K/min) de -51 °C, una temperatura de fusión del polímero (DSC, 20 K/min) de 49 °C, y un módulo de almacenamiento a 100 °C de 77,4 kPa y un Mw de 91895 g/mol. El polímero B se hidrofilió interna y externamente. La dispersión B era una dispersión acuosa de polímero B disponible comercialmente para aplicaciones adhesivas con un contenido en sólidos de aproximadamente el 50 % en peso. El polímero B se produjo a partir de la dispersión B de la misma manera que la descrita en relación con el polímero A/dispersión A. El polímero D era un polvo sólido de uretano/urea de poliéster alifático y cristalizante para aplicaciones adhesivas con una temperatura de transición vítrea del polímero (DSC, 20 K/min) de -51 °C, una temperatura de fusión del polímero (DSC, 20 K/min) de 49 °C y un módulo de almacenamiento a 100 °C de 503 kPa y un Mw de aproximadamente 341210 g/mol. El polímero D se hidrofilió interna y externamente. La dispersión D era una dispersión acuosa comercial del polímero D para aplicaciones adhesivas con un contenido en sólidos de aproximadamente el 50 % en peso. El polímero D se produjo a partir de la dispersión D de la misma manera que la descrita en relación con el polímero A/dispersión A.

Las composiciones de disolventes híbridos se prepararon según la tabla siguiente. Los ejemplos según la invención se denotan con un asterisco (*).

Se prepararon formulaciones adhesivas 1K híbridas a base de disolvente según los procedimientos a), b) o c):

a) Suministro de la dispersión de poliuretano en botellas de vidrio de 500 mL con tapón de rosca y posterior adición de la mezcla de disolventes deseada bajo agitación magnética hasta obtener una mezcla.

b) En frascos de vidrio de 500 mL con tapón de rosca, añadiendo el polímero sólido en la mezcla de disolventes deseada y agitando en un agitador a una velocidad de 160 rpm.

c) Suministro de la dispersión de poliuretano en botellas de vidrio con tapón de rosca de 500 mL y posterior adición de la mezcla de disolvente deseada, así como la cantidad deseada de polímero sólido bajo agitación magnética hasta obtener una mezcla.

Los resultados experimentales se resumen en las tablas siguientes. Los ejemplos inventivos se señalan con (*).

Experimento Num.	1	2	3	4	5	6*	7	8*	9*	10*	11*	12	13*	14*	15	16	17	18*	19*	20*	21*
Polímero B [g]	15	15	20			25	25	25	25	25	30	35						5		25	25
Polímero A [g]				20									25								
Polímero D [g]					20									20							
Dispersión B [g]															100			40	50		
Dispersión A [g]																100					
Dispersión D [g]																	100				
2-Butanona (MEK)	85	80	80	80	80	25	33,5	30		50	20	15	25	30				27,5	25		
Acetona						25	33,5	30	50		20	15	25	30				27,5	25	33,3	40
Acetato Etilico																				18,7	10
Agua		5				25	8	15	25	25	30	35	25	20				-20	-25	25	25
Contenido Sólido [%]	15	15	20	20	20	20	25	25	25	25	25	30	35	25	20	50	50	50	25	25	25
Procedimiento de Preparación	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	na	na	na	c)	a)	b)	b)

Los ejemplos inventivos 18 y 19 hacen uso de la dispersión acuosa B que tenía un contenido de sólidos de aprox. 50 % en peso. Por lo tanto, el ejemplo 18 con un 40% en peso de dispersión B contiene aproximadamente un 20% en peso de agua. Lo mismo se aplica al ejemplo inventivo 19 que tiene aproximadamente un 25 % en peso de agua. Estos valores figuran entre paréntesis en el cuadro anterior.

Experimento Núm.	1	2	3	4	5	6*	7	8*	9*
Apariencia	borrar	borrar	borrar	borrar	borrar	blanco lechoso	borrar	turbio	blanco lechoso
Viscosidad Brookfield 30 rpm @ 23°C	4300	90	gel	gel	gel	980	860	940	90

ES 2 992 223 T3

pH	6	6	6	6	6	5	5	5	7
FML	6	7	n.a.	n.a.	n.a.	7	8	7	12
Estabilidad tras congelación y descongelación	estable	estable	estable	estable	estable	estable	estable	estable	inestable
Comportamiento de humectación en PVC (30% de suavizante), después de 10s	1	1	n.a.	n.a.	n.a.	1	1	1	1
Comportamiento de humectación en PP después de 10s	1	1	n.a.	n.a.	n.a.	2	1	1	1

Experimento Num.	10*	11*	12	13*	14*	15	16	17	18*	19*	20*	21*
Aspecto	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso	Bianco lechoso
Viscosidad Brookfield XI turn @ 25 °C	920	1105	precipitados	2100	7850	158	54	221	771	310	1584	144
pH	5	5	6	5	5	7	7	7	5	6	7	6
EWL	5	8	n.a.	6	7	1	1	1	8	9	7	10
Estabilidad tras congelación y descongelación	estable	estable	n.a.	estable	estable	inestable	inestable	inestable	estable	estable	estable	estable
Comportamiento de nucleación en PVC (30% de sustrato), después de 10s	1	1	n.a.	1	1	3	3	3	1	1	1	1
Comportamiento de nucleación en PP después de 10s	2	2	n.a.	2	1	3	3	3	2	2	2	2

De los resultados experimentales se desprende que las composiciones adhesivas híbridas según la invención muestran un mejor comportamiento humectante sobre superficies de baja energía como PVC y PP en comparación con los sistemas puramente acuosos.

- 5 Si la composición adhesiva se preparó a partir de material de poliuretano seco, esto tiene la ventaja adicional de una mayor estabilidad de almacenamiento del material. Las composiciones líquidas pueden prepararse sólo en la cantidad deseada e inmediatamente antes de la aplicación del adhesivo.

- 10 Como consecuencia del contenido reducido de agua, se puede considerar una gama más amplia de sustratos para su uso junto con las composiciones según la invención. Esto incluye sustratos que se verían afectados negativamente por los adhesivos puramente acuosos. Asimismo, la velocidad de evaporación de la composición es mayor que en los sistemas puramente acuosos.

En comparación con los sistemas puramente basados en disolventes, el COV (contenido orgánico volátil) de las composiciones según la invención es menor. El contenido en sólidos y el tiempo abierto pueden aumentar con respecto a los sistemas basados exclusivamente en disolventes. Un mayor contenido en sólidos también puede traducirse en un mayor espesor de la película seca del adhesivo aplicado.

- 15 Se realizaron pruebas de adherencia en tiras de prueba de PVC de 12*2 cm con una carga de plastificante del 30% utilizando muestras según los ejemplos comparativos 1, 2, 15, 16, 17 y según todas las muestras inventivas.

- 20 Las muestras de adhesivo se aplicaron con brocha sobre una sección de 8 cm de longitud de cada sustrato con el fin de conseguir una capa de adhesivo sólida después del secado de aproximadamente 0,1 mm. Las tiras se secaron después de su aplicación en un horno de aire caliente a 65 °C hasta que el disolvente y el agua se hubieran evaporado completamente. Dos tiras aún calientes, cada una de ellas tratada con la misma composición adhesiva, se presionaron juntas durante 60 segundos a una presión de 4 bares. Las tiras unidas se almacenaron durante 7 días a 23 °C y 50% de humedad y luego se sometieron a una prueba de pelado a 180° a 20 mm/s.

Todos los especímenes alcanzaron una fuerza adhesiva de más de 8 N/mm y por lo tanto satisfacían las demandas de una aplicación típica de calzado.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que comprende un polímero de poliuretano, un disolvente y un cosolvente,

caracterizada porque

5 el polímero de poliuretano es un poliuretano termoplástico hidrofílico interna y/o externamente que tiene un peso molecular medio en masa M_w , determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno utilizando N,N-dimetilacetamida como eluyente, de ≥ 50000 g/mol,

el disolvente es un disolvente aprótico polar,

el cosolvente es agua,

10 el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente están presentes en cantidades tales que forman una dispersión,

el contenido de polímero de poliuretano es ≥ 10 % en peso, basado en el peso total de la composición y

la relación en peso entre el disolvente y el cosolvente se sitúa en un intervalo de $\geq 1:1$ a $\leq 4:1$.

2. La composición según la reivindicación 1 comprende además un reticulante isocianato alifático.

15 3. La composición según la reivindicación 1 o 2, que tiene una viscosidad, determinada por viscosidad rotacional según DIN EN ISO 3219 a 23 °C y 30 rpm de ≤ 10000 mPa s.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de poliuretano tiene un módulo de almacenamiento G' , medido utilizando un viscosímetro de oscilación placa/placa según ISO 6721-10 a 100 °C y una frecuencia angular de 1/s, de ≥ 4 kPa.

20 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de poliuretano comprende grupos urea.

6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de poliuretano se ha aislado de una dispersión acuosa de poliuretano.

7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el disolvente comprende metiletilcetona, acetato de etilo, una mezcla de metiletilcetona y acetona o una mezcla de acetato de etilo y acetona.

25 8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente está presente en una cantidad ≤ 70 % en peso, basada en el peso total de la composición.

9. Procedimiento de fabricación de una composición adhesiva que comprende proporcionar un polímero de poliuretano en un disolvente y un cosolvente,

caracterizado porque

30 el polímero de poliuretano es un poliuretano termoplástico hidrofílico interna y/o externamente que tiene un peso molecular medio en masa M_w , determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno utilizando N,N-dimetilacetamida como eluyente, de > 50000 g/mol,

el disolvente es un disolvente aprótico polar,

el cosolvente es agua,

35 el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente están presentes en cantidades tales que forman una dispersión,

el contenido de polímero de poliuretano es ≥ 10 % en peso, basado en el peso total de la composición y

la relación en peso de disolvente y cosolvente está en un intervalo de $\geq 1:1$ a $\leq 4:1$.

10. El procedimiento según la reivindicación 9 comprende además la adición de un reticulante isocianato alifático.

40 11. El procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el polímero de poliuretano ha sido aislado de una dispersión acuosa de poliuretano antes de ser suministrado.

13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el disolvente comprende metiletilcetona, acetato de etilo, una mezcla de metiletilcetona y acetona o una mezcla de acetato de etilo y acetona.

14. Procedimiento de adhesión de dos superficies, que comprende:

- poner en contacto al menos una superficie con una composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 8 y
- uniendo las superficies.

5 15. Uso de una mezcla de un disolvente y un cosolvente para dispersar un polímero de poliuretano termoplástico,

caracterizado porque

el polímero de poliuretano es un poliuretano termoplástico hidrofílicizado interna y/o externamente que tiene un peso molecular medio en masa M_w , determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno utilizando N,N-dimetilacetamida como eluyente, de > 50000 g/mol,

10 el disolvente es un disolvente aprótico polar,

el cosolvente es agua,

el polímero de poliuretano, el disolvente y el cosolvente están presentes en cantidades tales que forman una dispersión y

la relación en peso entre el disolvente y el cosolvente se sitúa en un intervalo de $\geq 1:1$ a $\leq 4:1$.