



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 287**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C07C 267/00 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05850319 .4**

86 Fecha de presentación : **21.12.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1831273**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54

Título: **Procedimiento de revestimiento por laminación mediante el empleo de reticulantes especiales con grupos de carbodiimida.**

30

Prioridad: **23.12.2004 DE 10 2004 063 380**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Burghardt, Andre;**
Häberle, Karl;
Licht, Ulrike;
Nörenberg, Ralf y
Schumacher, Karl-Heinz

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 306 287 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

Procedimiento de revestimiento por laminación mediante el empleo de reticulantes especiales con grupos de carbodiimida.

La invención se refiere a un procedimiento para el pegado de sustratos, mediante el empleo de un pegamento, que contiene un polímero como agente aglutinante y un compuesto I, que contiene grupos de carbodiimida, a título de reticulante, caracterizado porque el compuesto, que contiene grupos de carbodiimida, puede obtenerse mediante la reacción de

- a) las carbodiimidias del 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno, del 1,4-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno o sus mezclas con
- b) óxidos de polialquileno con, al menos, dos grupos reactivos frente al isocianato, preferentemente con, al menos, dos grupos hidroxilo y
- c) en caso dado otros compuestos reactivos con a) o con b).

De igual modo, la invención se refiere a reticulantes especiales con grupos de carbodiimida, que son especialmente adecuados para este procedimiento.

En la industria del automóvil y del mueble se recubren por laminación, con frecuencia, los elementos constituyentes con una lámina de material sintético. En este caso, se recubre con un pegamento el sustrato y/o la lámina que debe ser revestida superficialmente por laminación, por parte del fabricante del elemento constituyente revestido por laminación y, en caso dado, se pegan entre sí las dos piezas ensambladas, en caso dado tras activación térmica del pegamento, en general bajo aplicación de presión.

De manera frecuente, se emplean como pegamento dispersiones polímeras, acuosas. De la misma manera es usual, en general, aportar un reticulante a la dispersión con el fin de garantizar una resistencia térmica suficiente de la unión por pegado. Como reticulantes se utilizan frecuentemente isocianatos, que tienen que aportarse, sin embargo, a la dispersión del pegamento sólo poco antes de la aplicación debido a su corta duración de vida, que, en general, no sobrepasa un día de trabajo. Incluso en el caso del recubrimiento en seco con el pegamento se produce al cabo de un corto espacio de tiempo una reacción del reticulante de tal manera, que no pueden fabricarse láminas para el revestimiento por laminación, revestidas con pegamento aptas para su almacenamiento.

Se han descrito láminas para el revestimiento por laminación, aptas para el almacenamiento, revestidas con pegamento, en el documento DE-A 103 30 748, que no ha sido publicado con anterioridad (número del expediente 10330748.6); el pegamento empleado contiene compuestos con grupos de carbodiimida a título de reticulante.

Los compuestos, que contienen grupos de carbodiimida, incluso aquellos a base de bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno (en abreviatura TMXDI), son conocidos por las publicaciones EP-A 686 626, DE-A 198 21 666 y DE-A 43 18 979 para diversas aplicaciones.

Las propiedades de aplicación industrial de los pegamentos, empleados para el revestimiento por laminación deben ser mejoradas todavía más. Además de una buena adherencia sobre los sustratos que deben ser pegados, se requiere una elevada resistencia del material compuesto obtenido, especialmente incluso a temperaturas elevadas (resistencia térmica).

La tarea de la presente invención consistía, por lo tanto, en un procedimiento de pegado, especialmente en un procedimiento de revestimiento por laminación, que cumpliera los requisitos precedentemente indicados y que proporcionara productos con propiedades de aplicación industrial tan buenas como fuera posible.

La tarea consistía también en encontrar pegamentos y reticulantes, que fuesen adecuados para un procedimiento de este tipo.

Por lo tanto, se encontró el procedimiento definido al principio. De igual modo, se encontraron pegamentos y reticulantes, que son adecuados para este procedimiento.

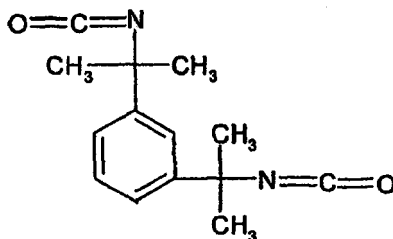
El pegamento, utilizado en el procedimiento de conformidad con la invención, contiene un compuesto que contiene grupos de carbodiimida (en abreviatura compuesto I) como reticulante.

El compuesto I está constituido a partir de carbodiimidias a), de óxidos de polialquileno b) y, en caso dado, de otros compuestos reactivos c).

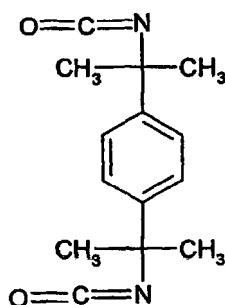
ES 2 306 287 T3

Con relación a a):

El 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benzeno (también m-tetrametilxilildiisocianato = m-TMXDI) está constituido por un diisocianato de la fórmula siguiente:

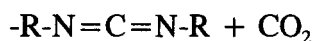
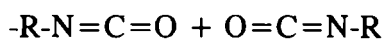


El 1,4-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benzeno (también p-tetrametilxilildiisocianato = p-TMXDI) está constituido por un diisocianato de la fórmula siguiente:



Las carbodiimidas a) pueden estar constituidas por carbodiimidas a base de m-TMXDI, de p-TMXDI o de sus mezclas; son preferentes las carbodiimidas a base de m-TMXDI.

Los grupos de carbodiimida pueden obtenerse de manera sencilla a partir de dos grupos isocianato con disociación de dióxido de carbono:



A partir del TMXDI pueden obtenerse, por lo tanto, las carbodiimidas a) con varios grupos de carbodiimida y, en caso dado, grupos de isocianato, especialmente con grupos isocianato situados en el extremo de la cadena.

Son preferentes las carbodiimidas a) con un promedio comprendido entre 1 y 20, de manera preferente comprendido entre 1 y 15, de forma especialmente preferente comprendido entre 2 y 10 grupos de carbodiimida.

El peso molecular promedio en número M_n de las carbodiimidas a) está comprendido, de manera preferente, entre 100 y 10.000, de manera especialmente preferente está comprendido entre 200 y 5.000 y, de una manera muy especialmente preferente está comprendido entre 500 y 2.000 g/mol.

El peso molecular promedio en número se determina mediante el análisis de los grupos extremos de los diisocianatos (es decir mediante el consumo de los grupos isocianato mediante formación de carbodiimida, véase más adelante) o, cuando no sea posible el análisis de los grupos extremos, mediante cromatografía de permeación de gel (patrón de poliestireno, THF como agente eluyente).

Con relación a b):

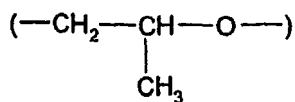
Los óxidos de polialquileo b) tienen al menos 2, preferentemente entre 2 y 4, de forma especialmente preferente 2 grupos reactivos frente al isocianato.

De manera especial, en este caso los grupos reactivos están constituidos por grupos hidroxilo.

ES 2 306 287 T3

De manera preferente, por lo tanto, b) está constituido por un diol.

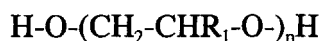
Los grupos de óxido de alquileo pueden estar constituidos, de manera especial, por grupos de óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O-) o por grupos de óxido de propileno



o por sus mezclas. Son preferentes los grupos de óxido de etileno.

Por lo tanto, b) está constituido exclusivamente por grupos de óxido de alquileo y los grupos reactivos están constituidos especialmente por grupos hidroxilo; estos últimos están dispuestos especialmente en el extremo de la cadena.

Los compuestos b) especialmente preferentes son aquellos de la fórmula



en la que R¹ significa un grupo CH₃ o, de manera preferente, significa un átomo de H y n significa un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente comprendido entre 1 y 50.

Con relación a c):

Los compuestos I pueden contener también otros compuestos c) a título de componentes constituyentes.

Entran en consideración, por ejemplo, otros isocianatos o compuestos, que porten grupos reactivos con los grupos isocianato, tales como los grupos hidroxilo o los grupos amino.

Sin embargo, en el ámbito de la presente invención no son necesarios otros compuesto c) y por lo tanto se emplearán, de manera preferente, sólo en cantidades subordinadas menores que un 5% en peso, referido a la suma de a) + b) + c), de manera especialmente preferente no serán empleados en absoluto.

Los compuestos I pueden ser obtenidos, de manera sencilla, mediante la reacción de los grupos isocianato (i) con los grupos (ii) reactivos frente al isocianato. La relación (i) : (ii) en la reacción está comprendida preferentemente entre 1 : 10 y 10 : 1.

Los compuestos I son líquidos de manera preferente a temperatura ambiente (25°C, 1 bar).

Los compuestos I están constituidos, de manera preferente, al menos en un 40 hasta un 80% en peso por grupos de óxido de alquileo, de manera especialmente preferente están constituidos por un 40 hasta un 70% en peso por grupos de óxido de alquileo, especialmente por grupos de óxido de etileno.

Los compuestos I tienen en promedio, de manera preferente, entre 2 y 3, de manera especialmente preferente 2 grupos hidroxilo por molécula, el contenido en grupos isocianato y en otros grupos, reactivos frente al isocianato, es en promedio, de manera preferente, menor que 0,1 por molécula.

De manera especialmente preferente, los compuestos I no contienen grupos isocianato u otros grupos reactivos frente al isocianato.

De manera preferente, tampoco están contenidos en el compuesto I grupos iónicos o grupos que puedan ser transformados en grupos iónicos.

El pegamento, empleado en el procedimiento de conformidad con la invención, contiene, al menos, un agente aglutinante polímero y, en caso dado, aditivos tales como materiales de carga, espesantes, agentes desespumantes, colorantes, pigmentos, etc.

El agente aglutinante polímero está constituido, de manera preferente, por un poliuretano, por un polímero polimerizable por medio de radicales o por sus mezclas. Los agentes aglutinantes polímeros se presentan, de manera preferente, en forma de dispersiones acuosas.

Los poliuretanos están constituidos, de manera preferente, preponderantemente por poliisocianatos, especialmente por diisocianatos y por poliésterdioles, por poliéterdioles o por sus mezclas.

ES 2 306 287 T3

De manera preferente, el poliuretano está constituido al menos en un 40% en peso, de manera especialmente preferente al menos en un 60% en peso y, de manera muy especialmente preferente, al menos en un 80% en peso por diisocianatos, por poliéterdioles y/o por poliésterdioles.

5 De manera preferente, el poliuretano tiene un punto de reblandecimiento o punto de fusión en el intervalo comprendido entre - 50 y 150°C, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 0 y 100 y, de manera muy especialmente preferente, en el intervalo comprendido entre 10 y 90°C.

De manera especialmente preferente, el poliuretano tiene un punto de fusión en el intervalo de temperaturas precedentemente indicado.

De manera preferente, el poliuretano contiene con esta finalidad poliésterdioles en una cantidad mayor que un 10% en peso, referido al poliuretano.

15 En conjunto, el poliuretano está constituido de manera preferente por:

a) diisocianatos,

b) dioles, en los cuales

20 b₁) desde un 10 hasta un 100% en moles, referido a la cantidad total de los dioles (b), presenta un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000 g/mol,

25 b₂) desde 0 hasta un 90% en moles, referido a la cantidad total de los dioles (b), presenta un peso molecular comprendido entre 60 y 500 g/mol,

c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con, al menos, un grupo isocianato o con, al menos, un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que porte, además, al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, con lo cual se provoca la dispersibilidad en agua de los poliuretanos,

30 d) en caso dado otros compuestos polivalentes diferentes de los monómeros (a) hasta (c) con grupos reactivos, que están constituidos por grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y

35 e) en caso dado compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) hasta (d) con un grupo reactivo, que está constituido por un grupo hidroxilo alcohólico, por un grupo amino primario o secundario o por un grupo isocianato.

40 Deben citarse especialmente como monómeros (a) los diisocianatos X(NCO)₂, donde X significa un resto hidrocarbonato alifático con 4 hasta 15 átomos de carbono, un resto hidrocarbonado cicloalifático o aromático con 6 hasta 15 átomos de carbono o un resto hidrocarbonato aralifático con 7 hasta 15 átomos de carbono. Ejemplos de tales diisocianato son el tetrametilendiisocianato, el hexametilendiisocianato, el dodecametilendiisocianato, el 1,4-diisocianatociclohexano, el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), el 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, e trimetilhexanodiisocianato, el 1,4-diisocianatobenceno, el 2,4-diisocianatotolueno, el 2,6-diisocianatotolueno, el 4,4'-diisocianato-difenilmetano, el 2,4'-diisocianato-difenilmetano, el p-xililendiisocianato, el tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) tales como el isómero trans/trans, el isómero cis/cis y el isómero cis/trans así como las mezclas constituidas por estos compuestos.

Tales diisocianatos pueden ser adquiridos en el comercio.

50 Como mezclas de estos isocianatos son significativas, de manera especial, las mezclas de los correspondientes isómeros estructurales del diisocianatotolueno y del diisocianato-difenilmetano, especialmente es adecuada una mezcla formada por un 80% en moles de 2,4-diisocianatotolueno y por un 20% en moles de 2,6-diisocianatotolueno. De igual modo son especialmente ventajosas las mezclas de los isocianatos aromáticos tales como el 2,4-diisocianatotolueno y/o el 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como el hexametilendiisocianato o el IPDI, estando comprendida la relación preferente de mezcla entre los isocianatos alifáticos y aromáticos entre 4 : 1 y 1 : 4.

60 Con respecto a la constitución de los poliuretanos pueden emplearse como compuestos, además de los que se han citado precedentemente, también los isocianatos, que porten, además de los grupos isocianatos libres, otros grupos isocianato enmascarados, por ejemplo grupos de uretodiona.

65 En lo que se refiere a una buena formación de película y una buena elasticidad entran en consideración a título de dioles (b), de manera preponderante, los dioles (b₁) de elevado peso molecular, que tengan un peso molecular comprendido entre aproximadamente 500 y 5.000, de manera preferente comprendido entre aproximadamente 1.000 y 3.000 g/mol. En este caso se trata del peso molecular promedio en número M_n . El M_n se obtiene por determinación del número de grupos extremos (índice de OH).

ES 2 306 287 T3

Los dioles (b1) pueden estar constituidos por poliésterpolioles, que son conocidos, por ejemplo, por la publicación Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, página 62 hasta 65. De manera preferente se emplearán los poliésterpolioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden emplearse también los correspondientes anhídridos de los ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de los ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas para la obtención de los poliésterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifático, aromáticos o heterocíclicos y, en caso dado, pueden estar substituidos por ejemplo por átomos de halógeno y/o pueden ser insaturados. Como ejemplos, a este respecto, pueden citarse: el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido hexahidroftálico, el anhídrido del ácido tetracloroftálico, el anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido del ácido glutárico, el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos grasos dímeros. Son preferentes los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la que y significa un número comprendido entre 1 y 20, de manera preferente significa un número comprendido entre 2 y 20, por ejemplo el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico y el ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, el etilenglicol, el propano-1,2-diol, el propano-1,3-diol, el butano-1,3-diol, el buteno-1,4-diol, el butino-1,4-diol, el pentano-1,5-diol, el neopentilglicol, los bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tal como el 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, el 2-metil-propan-1,3-diol, los metil-pentanodiolos, además el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el polietilenglicol, el dipropilenglicol, el polipropilenglicol, el dibutilenglicol y los polibutilenglicoles. Son preferentes los alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x significa un número comprendido entre 1 y 20, de manera preferente significa un número comprendido entre 2 y 20. Ejemplos a este respecto son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. De igual modo, es preferente el neopentilglicol.

De igual modo, entran en consideración, en caso dado, también los policarbonato-dioles, tales como los que pueden ser obtenidos mediante la reacción de fosgeno con un exceso los alcoholes de bajo peso molecular citados como componentes constituyentes para los poliésterpolioles.

En caso dado pueden emplearse concomitantemente también poliésterdioles a base de lactona, que están constituidos por homopolímeros o por polímeros mixtos de lactonas, preferentemente están constituidos por productos de adición, que presentan grupos hidroxilo situados en el extremo de la cadena, de lactonas sobre moléculas de partida difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración, de manera preferente, aquellas que se derivan de los compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z significa un número comprendido entre 1 y 20 y un átomo de H de una unidad de metileno puede estar substituido también por un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. Ejemplos son la ϵ -caprolactona, la β -propiolactona, la γ -butirolactona y/o la metil- γ -caprolactona así como sus mezclas. Los componentes de partida adecuados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular que han sido citados precedentemente como componentes constituyentes para los poliésterpolioles. Los polímeros correspondientes de la ϵ -caprolactona son especialmente preferentes. De la misma manera, pueden emplearse poliésterdioles o poliéterdioles inferiores como iniciadores para la obtención de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas pueden emplearse, también, los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes, de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Los poliéterdioles pueden ser obtenidos, de manera especial, mediante la autopolimerización del óxido de etileno, del óxido de propileno, del óxido de butileno, del tetrahidrofurano, del óxido de estireno o de la epiclorhidrina, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos en caso dado en mezcla o entre sí, sobre componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos, tales como los alcoholes o las aminas, por ejemplo el agua, el etilenglicol, el propano-1,2-diol, el propano-1,3-diol, el 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o la anilina. Son especialmente preferentes el óxido de polipropileno, el politetrahidrofurano con un peso molecular comprendido entre 240 y 5.000 y, ante todo, comprendido entre 500 y 4.500.

Bajo b_1 quedan abarcados únicamente aquellos poliéterdioles que estén constituidos en una proporción menor que un 20% en peso por óxido de etileno. Los poliéterdioles con al menos un 20% en peso son poliéterdioles hidrófilos, que pertenecen a los monómeros c).

En caso dado pueden emplearse también, de manera concomitante, las polihidroxiolofinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo situados en el extremo de la cadena, por ejemplo el α,ω -dihidroxipolibutadieno, los ésteres de α,ω -dihidroxipolimetacrilo o los ésteres de α,ω -dihidroxipoliacrilo como monómeros (c1).

Tales compuestos son conocidos, por ejemplo, por la publicación EP-A 0622378. Otros polioles adecuados son los poliacetales, los polisiloxanos y las resinas alquídicas.

Preferentemente al menos el 95% en moles de los dioles b_1 , está constituido por poliésterdioles. De manera especialmente preferente se emplearán exclusivamente poliésterdioles a título de dioles b_1 .

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse si se emplean como dioles (b), además de los dioles (b1), también dioles de bajo peso molecular (b2) con un peso molecular comprendido entre aproximadamente 60 y 500, de manera preferente comprendido entre 62 y 200 g/mol.

ES 2 306 287 T3

Como monómeros (b₂) se emplean, ante todo, los componentes constituyentes de los alcanodiolos de cadena corta citados para la obtención de los poliésterpoliololes, siendo especialmente preferentes los dioles no ramificados con 2 hasta 12 átomos de carbono y con un número par de átomos de carbono así como el pentano-1,5-diol y el neopentilglicol.

5 Como dioles b₂ entran en consideración, por ejemplo, el etilenglicol, el propano-1,2-diol, el propano-1,3-diol, el butano-1,3-diol, el buteno-1,4-diol, el butino-1,4-diol, el pentano-1,5-diol, el neopentilglicol, los bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tal como el 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, el 2-metil-propano-1,3-diol, los metilpentanodiolos, además el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el polietilenglicol, el dipropilenglicol, el polipropilenglicol, 10 el dibutilenglicol y los polibutilenglicoles. Son preferentes los alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x significa un número comprendido entre 1 y 20, preferentemente un número par comprendido entre 2 y 20. Ejemplos a este respecto son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. Además es preferente el neopentilglicol.

15 De manera preferente, la proporción de los dioles (b₁), referido a la cantidad total de los dioles (b) está comprendida entre un 10 y un 100% en moles y la proporción de los monómeros (b₂), referida a la cantidad total de los dioles (b) está comprendida entre 0 y un 90% en moles. De forma especialmente preferente, la relación entre los dioles (b₁) y los monómeros (b₂) está comprendida entre 0,1 : 1 y 5 : 1, de manera especialmente preferente está comprendida entre 0,2 : 1 y 2 : 1.

20 Para conseguir la dispersibilidad en agua de los poliuretanos, los poliuretanos contienen monómeros (c) diferentes de los componentes (a), (b) y (d), que porten al menos un grupo isocianato o, al menos, un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y, además, al menos un grupo hidrófilo o un grupo que pueda transformarse en un grupo hidrófilo, como componente constituyente. En el texto que sigue se abreviará el concepto de "grupos hidrófilos o grupos 25 potencialmente hidrófilos" por el concepto de "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con los grupos isocianato esencialmente de una manera más lenta que los grupos funcionales de los monómeros, que sirven para la constitución de la cadena principal polímera.

30 La proporción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos sobre la cantidad total de los componentes (a), (b), (c), (d) y (e) se dimensionará en general de tal manera, que la cantidad en moles de los grupos (potencialmente) hidrófilos, con relación a la cantidad total de todos los monómeros (a) hasta (e), se encuentre comprendida entre 30 y 1.000, de manera preferente entre 50 y 500 y, de manera especialmente preferente, entre 80 y 300 mmol/kg.

35 Los grupos (potencialmente) hidrófilos pueden estar constituidos por grupos no iónicos o, de manera preferente, por grupos (potencialmente) iónicos hidrófilos.

40 Como grupos hidrófilos no iónicos entran en consideración, de manera especial, los polietilenglicoléteres constituidos por, preferentemente, 5 hasta 100, de manera preferente por 10 hasta 80 unidades recurrentes de óxido de etileno. El contenido en unidades de óxido de polietileno está comprendido en general entre 0 y 10, de manera preferente entre 0 y 6% en peso, referido a la cantidad total de todos los monómeros (a) hasta (e).

45 Los monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos son los dioles de óxido de polietileno con al menos un 20% en peso de óxido de etileno, los monooles de óxido de polietileno así como los productos de reacción a partir de un polietilenglicol y de un diisocianato, que porten un resto de polietilenglicol eterificado situado en el extremo de la cadena. Tales diisocianatos, así como los procedimientos para su obtención, han sido indicados en las memorias descriptivas de las patentes US-A 3 905 929 y US-A 3 920 598.

50 Los grupos hidrófilos iónicos son, ante todo, grupos aniónicos tales como los grupos sulfonato, los grupos carboxilato y los grupos fosfato en forma de sus sales con metales alcalinos o de amonio así como los grupos catiónicos tales como los grupos amonio, especialmente los grupos de amonio terciarios protonizados o los grupos de amonio cuaternario.

55 Los grupos potencialmente iónicos hidrófilos son, ante todo, aquellos que pueden transformarse en los grupos iónicos hidrófilos precedentemente citados mediante simples reacciones de neutralización, de hidrólisis o de cuaternización, es decir por ejemplo los grupos de ácidos carboxílicos o los grupos de amino terciarios.

60 Los monómeros (potencialmente) iónicos (c) han sido descritos detalladamente, por ejemplo, en la publicación Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, páginas 311-313 y, por ejemplo, en la publicación DE-A 1 495 745.

65 Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c) tienen un significado práctico especial, ante todo, los monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: las tris-(hidroxialquil)-aminas, las N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, las N-hidroxialquil-dialquilaminas, las tris-(aminoalquil)-aminas, las N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, las N-aminoalquil-dialquilaminas, estando constituidos los restos alquilo y las unidades de alcanodiolo de estas aminas terciarias, independientemente entre sí, por 1 hasta 6 átomos de carbono. De igual modo entran en consideración los poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios preferentemente con dos grupos hidroxilo situados en los extremos de la cadena, tales como por ejemplo los que pueden ser obtenidos, de manera usual, mediante la alcoxilación de dos ami-

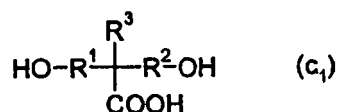
ES 2 306 287 T3

nas que presenten átomos de hidrógeno enlazados sobre el nitrógeno amínico, por ejemplo la metilamina, la anilina o la N,N'-dimetilhidrazina. Tales poliéteres presentan, en general, un peso molecular comprendido entre 500 y 6.000 g/mol.

5 Estas aminas terciarias se transforman en las sales de amonio, bien con ácidos, preferentemente con ácidos minerales fuertes tales como el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos hidrácidos halogenados o los ácidos orgánicos fuertes o mediante reacción con agentes de cuaternización usuales tales como los halogenuros de alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o los halogenuros de bencilo, por ejemplo los bromuros o los cloruros.

10 Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos entran en consideración, de manera usual, los ácidos carboxílicos y los ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que porten, al menos, un grupo hidroxilo alcohólico o, al menos, un grupo amino primario o secundario. Son preferentes los ácidos dihidroxialquil-carboxílicos, ante todo con 3 hasta 10 átomos de carbono, como los que se han descrito también en la publicación US-A 3 412 054. Son especialmente preferentes los compuestos de la fórmula general (c₁)

15



20

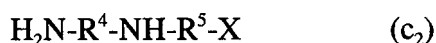
en la que R¹ y R² significan una (unidad) alcanodiilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y R³ significa una (unidad) alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y, ante todo, el ácido dimetilopropiónico (DMPA).

25 De la misma manera, son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y los ácidos dihidroxifosfónicos tal como el ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico.

Por lo demás, son adecuados los compuestos de dihidroxilo con un peso molecular por encima de 500 hasta 10.000 g/mol con, al menos, 2 grupos carboxilato, que son conocidos por la publicación DE-A 3 911 827. Éstos pueden ser obtenidos mediante la reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos tal como el dianhídrido del ácido piromelítico o el dianhídrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico en la proporción molar comprendida entre 2 : 1 y 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de dihidroxilo son adecuados, de manera especial, los monómeros (b2) así como los dioles (b1) indicados como prolongadores de las cadenas.

30 Como monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a los isocianatos entran en consideración los ácidos aminocarboxílicos tales como la lisina, la β-alanina o los aductos, que han sido citados en la publicación DE-A 2 034 479, de diaminas diprimarias alifáticas sobre ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos α,β-insaturados.

40 Tales compuestos corresponden, por ejemplo, a la fórmula (c₂)



45 en la que

R⁴ y R⁵ significan, independientemente entre sí, una unidad de alcanodiilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente significan etileno, y

50 X significa COOH o significa SO₃H.

Los compuestos especialmente preferentes de la fórmula (c₂) con el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o bien las correspondientes sales alcalinas, siendo especialmente preferente a título de contraión el Na.

55 Son también especialmente preferentes los aductos de las diaminas diprimarias alifáticas precedentemente citadas sobre el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, como los que se han descrito por ejemplo en la publicación DE-B 1 954 090.

60 En tanto en cuanto se utilicen monómeros con grupos potencialmente iónicos, podrá llevarse a cabo su transformación en la forma iónica antes, durante, sin embargo de manera preferente después de la poliadición de isocianato, puesto que, con frecuencia, los monómeros iónicos únicamente se disuelven con dificultad en la mezcla de la reacción. De manera especialmente preferente, los grupos sulfonato o los grupos carboxilato están presentes en forma de sus sales con un ión alcalino o con un ión amonio a título de contraión.

65

Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) hasta (c) y que, en caso dado, constituyen también parte integrante del poliuretano, sirven en general para la reticulación o para la prolongación de las cadenas. En

ES 2 306 287 T3

general, están constituidos por alcoholes no fenólicos con una valencia mayor que dos, por aminas con 2 o con más grupos amino primarios y/o secundarios así como por compuestos que porten, además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, uno o varios grupos amino y/o secundarios.

5 Los alcoholes con una valencia mayor que 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o de reticulación son, por ejemplo, el trimetilolpropano, la glicerina o los azúcares.

De la misma manera, entran en consideración los monoalcoholes que porten, además del grupo hidroxilo, otro grupo reactivo frente a los isocianatos tales como los monoalcoholes con uno o varios grupos amino, primarios y/o secundarios, por ejemplo la monoetanolamina.

Las poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se emplean, ante todo, cuando deba tener lugar la prolongación de las cadenas o bien la reticulación en presencia de agua, puesto que las aminas reaccionan, por regla general, más rápidamente que los alcoholes o que el agua con los isocianatos. Esto es necesario, frecuentemente, cuando quieran obtenerse dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o de poliuretanos con elevado peso molecular. En tales casos se procede de tal manera, que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, éstos se dispersan rápidamente en agua y, a continuación, se someten a una prolongación de las cadenas o a una reticulación mediante la adición de compuestos con varios grupos amino, reactivos frente a los isocianatos.

Las aminas adecuadas para esta finalidad son, en general, las aminas polifuncionales con un intervalo de peso molecular comprendido entre 32 y 500 g/mol, de manera preferente comprendido entre 60 y 300 g/mol, que contengan, al menos, dos grupos amino, elegidos entre el grupo de los grupos amino primarios y secundarios. Ejemplos a este respecto son las diaminas tales como el diaminoetano, el diaminopropano, el diaminobutano, el diaminohexano, la piperazina, la 2,5-dimetilpiperazina, el amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforonadiamina, IPDA), el 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, el 1,4-diaminociclohexano, la aminoetiletanolamina, la hidrazina, el hidrato de hidrazina o las triaminas tal como la dietilentriamina o el 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

Las aminas pueden emplearse en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las cetiminas correspondientes (véase por ejemplo la publicación CA-A 1 129 128), de las cetazinas (véase por ejemplo la publicación US-A 4 269 748) o de las sales de amina (véase la publicación US-A 4 292 226). De la misma manera, las oxazolidinas, como las que se emplean, por ejemplo, en la publicación US-A 4 192 937, representan poliaminas enmascaradas, que pueden ser empleadas para la obtención de los poliuretanos de conformidad con la invención para la prolongación de las cadenas de los prepolímeros. Cuando se utilicen tales poliaminas enmascaradas, éstas se mezclan, en general, con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla se combina a continuación con el agua necesaria para la dispersión o con una parte del agua necesaria para la dispersión de tal manera que se liberen por hidrólisis las poliaminas correspondientes.

De manera preferente, se emplean mezclas de diaminas y de triaminas, de manera especialmente preferente se emplean mezclas de isoforonadiamina (IPDA) y de dietilentriamina (DETA).

Los poliuretanos contienen, de manera preferente, entre un 1 y un 30, de manera especialmente preferente entre un 4 y un 25% en moles, referido a la cantidad total de los componentes (b) y (d), de una poliamina con, al menos, 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos, a título de monómeros (d).

Con la misma finalidad pueden emplearse también, a título de monómeros (d), isocianatos con una valencia mayor que dos. Los compuestos usuales en el comercio son, por ejemplo, el isocianurato o el biuret del hexametilendiisocianato.

Los monómeros (e), que son empleados concomitantemente en caso dado, son los monoisocianatos, los monoalcoholes y las aminas monoprimerarias y monosecundarias. En general su proporción alcanza como máximo un 10% en moles, referido a la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan, usualmente, otros grupos funcionales tales como grupos olefínicos o grupos de carbonilo y sirven para la incorporación de grupos funcionales en el poliuretano, que posibiliten la dispersión o bien la reticulación u otra reacción análoga a la polimerización del poliuretano. Con esta finalidad entran en consideración monómeros tales como el isopropenil- α , α -dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico tal como el acrilato de hidroxietilo o el metacrilato de hidroxietilo.

Se obtienen recubrimientos con un perfil de propiedades especialmente bueno, ante todo, si se utilizan a título de monómeros (a) diisocianatos esencialmente sólo alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos.

Esta combinación de monómeros se complementa de manera excelente, a título de componente (c), mediante las sales alcalinas de los ácidos diaminosulfónicos; de una manera muy especial mediante el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o bien sus correspondientes sales alcalinas, siendo la más adecuada la sal de Na, y una mezcla formada por DETA y por IPDA a título de componente (d).

En el campo de la química de los poliuretanos es de conocimiento general el modo en que puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante la elección de la proporción de los monómeros reactivos entre sí así como de la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula.

ES 2 306 287 T3

Los componentes (a) hasta (e), así como sus correspondientes cantidades molares, se eligen, normalmente, de tal manera, que la proporción A: B, siendo

- 5 A la cantidad en moles de grupos isocianato y
- B la suma de la cantidad en moles de los grupos hidroxilo y de la cantidad en moles de los grupos funcionales, que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,

10 esté comprendida entre 0,5 : 1 y 2 : 1, de manera preferente entre 0,8 : 1 hasta 1,5, de forma especialmente preferente desde 0,9 : 1 hasta 1,2 : 1. De una manera muy especialmente preferente, la relación A : B toma un valor tan próximo como sea posible de 1 : 1.

15 Los monómeros empleados (a) hasta (e) portan, en promedio, de manera usual entre 1,5 y 2,5, de manera preferente entre 1,9 y 2,1, de manera especialmente preferente portan 2,0 grupos isocianato o bien grupos funcionales, que puedan reaccionar con los isocianatos en una reacción de adición.

20 La poliadición de los componentes (a) hasta (e) para la obtención del poliuretano se lleva a cabo, de manera preferente, a temperaturas de la reacción de hasta 180°C inclusive, de manera preferente de hasta 150°C inclusive, bajo presión normal o bajo presión autógena.

La obtención de los poliuretanos o bien de las dispersiones acuosas de poliuretano, es conocida por el técnico en la materia.

25 En tanto en cuanto deban incorporarse carbodiimidias en el poliuretano, podrán emplearse en la cantidad deseada, a la hora de la obtención de los poliuretanos, carbodiimidias con grupos isocianato situados en el extremo de la cadena (véase más arriba) a título de diisocianatos a).

30 El agente aglutinante polímero puede estar constituido también por un polímero, polimerizable por medio de radicales, es decir que el polímero puede ser obtenido mediante la polimerización por medio de radicales de compuestos (monómeros) etilénicamente insaturados.

35 El polímero está constituido, de manera preferente, al menos en un 40% en peso, de manera preferente en, al menos, un 60% en peso, de forma especialmente preferente en, al menos, un 80% en peso por los denominados monómeros principales.

40 Los monómeros principales se eligen entre los (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contengan hasta 20 átomos de carbono inclusive, los hidrocarburos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono inclusive, los nitrilos etilénicamente insaturados, los halogenuros de vinilo, los viniléteres de alcoholes que contengan desde 1 hasta 10 átomos de carbono, los hidrocarburos alifáticos con 2 hasta 8 átomos de carbono y con uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

45 Deben citarse, por ejemplo, los ésteres de alquilo del ácido (met)acrílico con un resto alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, tales como el metacrilato de metilo, el acrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de etilo y el acrilato de 2-etilhexilo.

De manera especial, son adecuadas también las mezclas de los ésteres de alquilo del ácido (met)acrílico.

50 Los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos con 1 hasta 20 átomos de carbono son, por ejemplo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo, el propionato de vinilo, el éster de vinilo del ácido versático y el acetato de vinilo.

Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración el viniltolueno, el α -metilestireno y el p-metilestireno, el α -butilestireno, el 4-n-butilestireno, el 4-n-decilestireno y, de manera preferente, el estireno. Ejemplos de nitrilos son el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.

55 Los halogenuros de vinilo son los compuestos etilénicamente insaturados substituidos por cloro, por flúor o por bromo, de manera preferente el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno.

Como viniléteres deben citarse, por ejemplo, el vinilmetiléter o el vinilisobutiléter. Serán preferentes los viniléteres de alcoholes que contengan desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

60 Como hidrocarburos con 2 hasta 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos pueden citarse el etileno, el propileno, el butadieno, el isopreno y el cloropreno.

65 Son preferentes, a título de monómeros, principales los acrilatos y los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente los acrilatos y los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono y los hidrocarburos vinilaromáticos, especialmente el estireno y sus mezclas.

ES 2 306 287 T3

De la misma manera, son preferentes a título de monómeros principales los ésteres de vinilo, los hidrocarburos alifáticos y sus mezclas, por ejemplo el acetato de vinilo, el etileno y sus mezclas.

5 Son muy especialmente preferentes el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de n-hexilo, el acrilato de octilo y el acrilato de 2-etilhexilo, el estireno así como mezclas de estos monómeros.

10 El polímero puede contener, además de los monómeros principales, otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfónico. Son preferentes los grupos de ácido carboxílico. Pueden citarse, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico o el ácido fumárico.

15 Otros monómeros son, por ejemplo, también monómeros que contengan grupos hidroxilo, especialmente los (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, la (met)acrilamida.

A título de otros monómeros pueden citarse, además, el mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, los amino-(met)acrilatos tal como el (met)-acrilato de 2-aminoetilo.

20 A título de otros monómeros pueden citarse, también, monómeros reticulantes.

De manera especialmente preferente, el polímero está constituido al menos en un 40% en peso, de manera especial al menos en un 60% en peso y de una manera muy especialmente preferente al menos en un 80% en peso por (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera especial con 1 hasta 10 átomos de carbono.

25 La obtención de los polímeros se lleva a cabo en una forma preferente de realización mediante la polimerización por emulsión, por lo tanto se trata de un polímero en emulsión.

La obtención puede llevarse a cabo sin embargo, por ejemplo también mediante polimerización en solución y a continuación dispersión en agua.

30

Con relación al pegamento:

35 En resumen, el pegamento está constituido, de manera preferente, por un pegamento acuoso. El agente aglutinante polímero se presenta con esta finalidad, de manera preferente, en forma de una dispersión acuosa. Pueden aportarse otros aditivos de manera sencilla a la dispersión acuosa del agente aglutinante polímero.

De manera especial pueden incorporarse los compuestos I simplemente mediante agitación en la dispersión acuosa.

40 El contenido en compuestos I está comprendido, de manera preferente, entre 0,1 y 10 partes en peso, de manera especialmente preferente entre 0,2 y 8 partes en peso sobre el 100% en peso del agente aglutinante polímero (sólido, sin agua).

45 El pegamento, empleado según el procedimiento de conformidad con la invención, contiene, de manera preferente, entre 0,0001 y 0,1 mol, de manera preferente entre 0,0005 y 0,1 mol, de manera especialmente preferente entre 0,001 y 0,1 mol de grupos de carbodiimida por cada 100 g de pegamento; el agua o los disolventes orgánicos de otro tipo con un punto de ebullición por debajo de 150°C a 1 bar no son tenidos en consideración en la cantidad en peso del pegamento. De manera especial el contenido en grupos de carbodiimida no es mayor que 0,05 moles/100 g de pegamento.

50 De manera particular, al menos el 80% en moles, de forma especialmente preferente al menos el 90% en moles, de manera muy especialmente preferente el 100% en moles de los grupos de carbodiimida presentes en el pegamento están constituidos por grupos de carbodiimida del compuesto I.

Otros aditivos son, por ejemplo, el espesantes, agentes auxiliares extendedores, desespumantes y pigmentos.

55

Con relación al procedimiento:

En el procedimiento de conformidad con la invención pueden pegarse entre sí sustratos de cualquier tipo.

60 De manera especial puede emplearse el procedimiento para la fabricación de muebles, de vehículos automóviles, por ejemplo para el pegado de revestimientos internos para vehículos automóviles, o para la fabricación de zapatos.

Pueden pegarse entre sí varios sustratos no flexibles, de igual modo pueden pegarse entre sí sustratos no flexibles, por ejemplo placas u otras piezas moldeadas.

65

De manera especialmente preferente, el procedimiento de conformidad con la invención es un procedimiento para el revestimiento por laminación, en el cual se pegan (se forran por laminación) sustratos no flexibles con un sustrato plano, flexible.

ES 2 306 287 T3

Se entenderá por un sustrato flexible en este caso un sustrato plano, que se flexione debido a su propio peso, con una superficie del sustrato de 50 x 50 cm, sujeto sobre un lado paralelamente a la superficie terrestre.

5 De manera preferente se trata de un sustrato, que puede ser enrollado sobre un tambor con un diámetro externo de 80 cm.

10 De manera preferente, el sustrato flexible está constituido por un sustrato plano con un espesor menor que 10 mm, especialmente menor que 5 mm, de forma especialmente preferente menor que 0,5 mm, de forma muy especialmente preferente menor que 0,3 mm.

15 En particular, puede tratarse de láminas polímeras, de láminas metálicas, de telas no tejidas constituidas por fibras sintéticas o naturales, por papel recubierto o no recubierto o incluso por chapados de madera o de imitación de la madera.

20 Son especialmente preferentes las láminas polímeras, por ejemplo láminas de poliéster, tal como el tereftalato de polietileno, de poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno o el cloruro de polivinilo, de poliacetato, de poliestireno o de copolímeros del estireno.

25 El sustrato flexible puede someterse a un tratamiento previo, por ejemplo puede recubrirse con agentes promotores de la adherencia. El sustrato flexible puede estar constituido también por varias capas; a título de ejemplo entra en consideración una capa de soporte constituida por los polímeros precedentes y recubrimientos protectores aplicados en uno o en ambos lados sobre esta capa de soporte o recubrimientos decorativos, especialmente entra en consideración también un sustrato con varias capas, que contenga una capa constituida por polímeros en forma de espuma.

30 El sustrato no flexible puede estar constituido por un cuerpo moldeado, cuya forma externa permanezca inalterable incluso en el caso en que este cuerpo moldeado sea solicitado por su propio peso, por ejemplo sujetándose el cuerpo moldeado libremente suspendido sólo por un solo punto arbitrario.

35 Las indicaciones precedentes se refieren a las condiciones normales (21°C, 1 bar). El sustrato no flexible puede estar constituido por madera o por material sintético, por ejemplo por ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). Puede tratarse, por ejemplo, de madera maciza o de contrachapado, de placas de fibras duras o de placas de fibras de espesor medio (placas MDF).

40 En particular puede tratarse de piezas moldeadas, que estén constituidas por fibras o limaduras sintéticas o naturales. Las piezas moldeadas pueden tener cualquier forma arbitraria.

45 En el procedimiento, de conformidad con la invención, el sustrato no flexible puede recubrirse con el pegamento y, en caso dado, puede someterse a un revestimiento superficial por laminación tras secado del sustrato flexible.

50 En el procedimiento de conformidad con la invención, el sustrato flexible puede recubrirse especialmente también con material sintético. El recubrimiento puede llevarse a cabo según los procedimientos de aplicación usuales. Tras el revestimiento se lleva a cabo un secado, preferentemente a la temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 80°C inclusive, para eliminar el agua o disolventes de otro tipo, a continuación puede someterse el sustrato flexible recubierto a un revestimiento superficial por laminación.

55 La cantidad de pegamento aplicada (sobre el sustrato flexible o no flexible) está comprendida, de manera preferente, entre 0,5 y 100 g/m², de manera especialmente preferente está comprendida entre 2 y 80 g/m², de manera muy especialmente preferente está comprendida entre 10 y 70 g/m².

60 El sustrato recubierto con el pegamento puede ser almacenado.

65 El sustrato flexible recubierto puede enrollarse, en caso dado, una vez llevado a cabo el secado. Como paso previo a la elaboración ulterior se lleva a cabo, en general, un almacenamiento o incluso un transporte de tal manera que hasta la elaboración ulterior transcurre un tiempo mayor que una semana, o bien mayor que 3 semanas, especialmente incluso mayor que 6 semanas, o bien mayor que 10 semanas.

El sustrato recubierto es estable al almacenamiento, es decir que incluso al cabo de un tiempo de almacenamiento de varias semanas puede elaborarse el sustrato recubierto con buenas propiedades, no modificadas.

70 Para el pegado se ensamblan las piezas que deben ser pegadas. La temperatura en la capa de pegamento está comprendida preferentemente entre 20 y 200°C, de manera especialmente preferente está comprendida entre 30 y 180°C. Con esta finalidad puede calentarse, de manera adecuada, hasta las temperaturas correspondientes al sustrato flexible recubierto.

75 El pegado se lleva a cabo de manera preferente bajo presión, con esta finalidad pueden comprimirse las piezas que deben ser pegadas con una presión comprendida entre 0,05 y 50 N/mm².

ES 2 306 287 T3

El material compuesto obtenido se caracteriza por una elevada resistencia mecánica incluso a temperaturas elevadas (resistencia térmica) o bajo condiciones climáticas con fuertes oscilaciones (estabilidad al clima). Estos buenos resultados se consiguen también cuando el sustrato flexible recubierto haya sido almacenado como paso previo al pegado durante un tiempo prolongado, por ejemplo durante más de 3 meses.

5

Del mismo modo son buenas la estabilidad a los plastificantes, la estabilidad frente a los arañazos y la estabilidad al bloqueo. El reticulante de carbodiimida I es estable al almacenamiento en forma pura, en agua y en la dispersión acuosa y puede emulsionarse fácilmente en agua.

10 El procedimiento de conformidad con la invención tiene un significado especial en la industria del automóvil o en la industria del mueble, por ejemplo para el pegado de sustratos flexibles sobre piezas internas para automóviles, tales como cuadros de mandos, revestimientos internos para puertas y bandejas posteriores.

Ejemplos

15

Síntesis

Ejemplo 1

20 Se dispusieron en un matraz con agitador 250 g de una carbodiimida a base de TMXDI con un contenido en NCO del 6,7% en peso. Se añadieron 250 g de un diol de óxido de polietileno con un peso molecular promedio en número de 500 g y se calentaron hasta 120°C. Al cabo de tres horas de agitación había descendido el contenido en NCO de la carga hasta < 0,1% en peso.

25 Se obtuvo un aceite amarillento, que era fácilmente emulsionable en agua mediante aplicación de sacudidas. La viscosidad a 50°C fue de 2.280 mPas.

Ejemplo comparativo 1

30 Se dispusieron en un matraz con agitador 250 g de una carbodiimida a base de TMXDI con un contenido en NCO del 6,7% en peso. Se añadieron 250 g de un monometiléter de óxido de polietileno con un peso molecular promedio en número de 500 g y se calentaron a 120°C. Al cabo de tres horas de agitación había descendido el contenido en NCO de la carga hasta < 0,1% en peso.

35 Se obtuvo un aceite amarillento, que podía emulsionarse fácilmente en agua por aplicación de sacudidas. La viscosidad a 50°C fue de 795 mPas.

Síntesis de una dispersión de poliuretano

40 Se preparó una dispersión de poliuretano de conformidad con el ejemplo 3 de la publicación DE-A 2 804 609, empleándose, sin embargo, en lugar del toluilendiisocianato, la cantidad equimolar de isoforonadiisocianato.

Ensayo

45 Se prepararon las cargas de pegamento indicadas en la tabla:

Datos cuantitativos en gramos

50

Pegamento	1	2	3	4	5
55 Dispersión de poliuretano	100	100	100	100	100
Collacral® LR8989 al 10 % en agua	6	6	6	6	6
60 Carbodiimida (ejemplo 1)	2	5			
65 Carbodiimida (ejemplo comparativo 1)			2	5	

El Collacral® LR8989 es un espesante asociativo de poliuretano de la firma BASF AG.

ES 2 306 287 T3

Las cargas de pegamento se sometieron a un ensayo de resistencia al calor después de condiciones de almacenamiento diferentes.

5 Con esta finalidad se extendieron las cargas de pegamento con ayuda de una rasqueta de alambre de 2 mm, sobre una placa de fibra dura con un tamaño de 200 x 200 mm y se secaron durante 5 minutos a 60°C. A continuación se calentó la capa de pegamento, por medio de una prensa calentable, hasta 80°C y se sometió a un revestimiento superficial por laminación a una lámina de PVC de la firma Benecke con un tamaño de 200 x 200 mm con una presión de 0,1 N/mm² durante 30 segundos de tal manera que la superficie pegada tenía un tamaño de 200 x 170 mm.

10 Tras la aplicación del pegamento, del secado y del prensado se acondicionaron las probetas durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se cortaron las láminas de PVC en tiras con una anchura de 30 mm y con un espacio intermedio de 10 mm. En este caso únicamente se separó la lámina, permaneciendo sin deterioro la placa de fibra dura. Las tiras intermedias con una anchura de 10 mm se eliminaron, los extremos de las tiras de ensayo 15 remanentes se doblaron en un lado con un ángulo de 180° y la placa se montó perpendicularmente en un armario para el secado con ventilación de aire de tal manera que los extremos no doblados de las tiras de ensayo se encontrasen sobre el lado superior. El armario para el secado se calentó hasta 40°C.

20 Se colgó de los extremos desprendidos de las tiras de ensayo un peso de 300 g y se marcaron los bordes del pegado como punto inicial para el ensayo.

El ensayo comenzó a 40°C. Respectivamente al cabo de 30 minutos se aumenta la temperatura en 10°C. Las tiras de ensayo no están sometidas a ninguna carga durante la fase de calentamiento.

25 Se evalúa aquella temperatura, medida en °C, a la cual se separe el pegado. El ensayo se concluye en el caso de un desprendimiento de las tiras de ensayo mayor que 130 mm.

Ensayo 1

30 Resistencia al calor (WSF) al cabo de 24 h de almacenamiento del material compuesto pegado a temperatura ambiente.

35 *Tramo de deslizamiento en mm a la correspondiente temperatura de ensayo, valor medio formado por cinco mediciones.*

40	Temperatura (°C)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5 (comparativo)
45						
	40	-	-	-	-	-
50	50	1	2	1	2	18
	60	1	1	1	2	118
55	70	1	1	1	1	todos > 130
60	80	1	1	1	1	

65

ES 2 306 287 T3

Temperatura (°C)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5 (comparativo)
90	1	1	1	1	
100	1	1	2	2	
110	21	3	39	34	
120	96	15	todos > 130	todos > 130	

20 Ensayo 2

WSF al cabo de un almacenamiento de cuatro semanas de la formulación del pegamento a temperatura ambiente. Solamente entonces se recubrieron con pegamento las placas de fibra dura y se llevó a cabo el revestimiento por laminación de las láminas de PVC por el contrario tras el secado.

Tramo de deslizamiento en mm a la temperatura de ensayo correspondiente, valor medio de cinco mediciones

Temperatura (°C)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5 (comparativo)
40	-	-	-	-	-
50	1	1	1	1	74
60	1	1	1	1	todos > 130
70	1	1	1	1	
80	1	1	1	1	
90	1	1	1	2	
100	1	1	2	1	
110	10	5	11	11	
120	72	43	74	74	

En el ensayo 3 se almacenó durante cuatro semanas a la temperatura ambiente la placa de fibra dura recubierta con la carga de pegamento y sólo entonces se llevó a cabo el revestimiento superficial por laminación de la lámina de PVC.

ES 2 306 287 T3

Tramo de deslizamiento en mm a la correspondiente temperatura de ensayo, valor medio de cinco mediciones

Temperatura (°C)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (comparativo)	Ejemplo 4 (comparativo)	Ejemplo 5 (comparativo)
40	-	-	-	-	-
50	2	3	2	2	19
60	1	5	1	1	todos > 130
70	1	8	1	2	
80	2	9	2	5	
90	5	8	3	3	
100	18	3	24	1	
110	87	3	94	9	
120	todos > 130	21	todos > 130	82	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pegado de sustratos mediante el empleo de un pegamento, que contiene un polímero a título de agente aglutinante y un compuesto I, que contiene grupos de carbodiimida, como reticulante, **caracterizado** porque el compuesto, que contiene grupos de carbodiimida, puede obtenerse mediante la reacción de

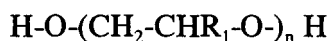
a) carbodiimidias del 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno, del 1,4-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno o sus mezclas con

b) óxidos de polialquileno con al menos dos grupos reactivos frente al isocianato, preferentemente con al menos dos grupos hidroxilo y

c) en caso dado otros compuestos reactivos con a) o con b).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto I está constituido, al menos, en un 80% en peso por a) y b).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque b) está constituido por óxidos de polialquileno de la fórmula



en la que R₁ significa H o CH₃, y n significa un número entero comprendido entre 1 y 100.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los compuestos I están constituidos en una proporción mayor que el 40% en peso por unidades de óxido de etileno.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el polímero está constituido por un poliuretano, por un polímero polimerizado por medio de radicales o sus mezclas.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el poliuretano está constituido al menos en un 60% en peso por diisocianatos, poliéterdioles y/o poliésterdioles.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado** porque el poliuretano tiene un punto de fusión en el intervalo comprendido entre - 50 y 150°C, de manera preferente comprendido entre 0 y 100°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el polímero, polimerizado por medio de radicales, está constituido por al menos un 60% en peso de los denominados monómeros principales, elegidos entre los (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono inclusive, los hidrocarburos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono inclusive, los nitrilos etilénicamente insaturados, los halogenuros de vinilo, los viniléteres de alcoholes que contienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, los hidrocarburos alifáticos con 2 hasta 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el pegamento contiene desde 0,0001 hasta 0,1 mol de grupos de carbodiimida por 100 g de pegamento (sin tener en consideración el agua o los disolventes orgánicos de otro tipo con un punto de ebullición por debajo de 150°C a 1 bar).

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se pega una lámina polímera, un chapado de madera o papel con un sustrato no flexible.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el sustrato no flexible está constituido por piezas de madera o de material sintético.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el sustrato no flexible está constituido por piezas formadas por fibras o limaduras naturales o sintéticas enlazadas, por ejemplo se trata de placas de fibras duras, de placas de fibras de densidad media (placas MDF).

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el pegamento se aplica sobre un sustrato flexible, en caso dado se lleva a cabo un secado para la eliminación del agua o de los disolventes orgánicos y se calienta la capa de pegamento en el momento del pegado ulterior con un sustrato no flexible, a temperaturas comprendidas entre 20 y 200°C.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el sustrato flexible se enrolla y se almacena tras recubrimiento con el pegamento y, en caso dado, tras el secado.

ES 2 306 287 T3

15. Substrato flexible constituido por al menos un soporte y por un recubrimiento de pegamento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 9.

5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque el substrato no flexible presenta en el momento del pegado una temperatura comprendida entre 50 y 200°C.

17. Material compuesto pegado, que puede ser obtenido mediante un procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 14 o de conformidad con la reivindicación 16.

10 18. Compuesto I, que contiene grupos de carbodiimida, que puede ser obtenido mediante la reacción de

a) carbodiimidas del 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno, del 1,4-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)benceno o sus mezclas con

15 b) óxidos de polialquileno con al menos dos grupos reactivos frente al isocianato, preferentemente con al menos dos grupos hidroxilo y

c) en caso dado otros compuestos reactivos con a) o con b).

20 19. Dispersión polímera acuosa, que contiene un compuesto I de conformidad con la reivindicación 18.

25

30

35

40

45

50

55

60

65