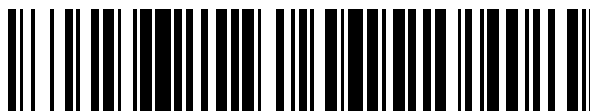


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 490**

51 Int. Cl.:
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09169291 .3**
96 Fecha de presentación: **02.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2292711**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2011**

54 Título: **USO DE CARBODIIMIDAS COMO ESTABILIZADOR DE COLOR EN ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2012

73 Titular/es:
Rhein Chemie Rheinau GmbH
Düsseldorfer Strasse 23-27
68219 Mannheim, DE

72 Inventor/es:
Scheffner, Christian;
Kray, Bernd;
Laufer, Wilhelm y
Orsini, Franco

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 490 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

Uso de carbodiimidas como estabilizador de color en adhesivos termofusibles

La presente invención se refiere al uso de carbodiimidas poliméricas para la estabilización del color de adhesivos termofusibles de poliuretano curados.

5 Por una estabilización del color se entiende en el marco de la presente invención una protección de los adhesivos termofusibles de poliuretano del cambio de color. Por una estabilización del color en el marco de la presente invención se entiende especialmente que en un adhesivo termofusible de poliuretano curado no se produzca un cambio de color, tomándose por base según la invención una constancia del color durante un periodo de tiempo de al menos 30 días en condiciones de 100°C y una humedad relativa del aire del 95%. Estas condiciones simuladas se corresponden con un envejecimiento que se produce en 2 a 4 años en un clima húmedo cálido (por ejemplo en Asia).

15 Los adhesivos termofusibles, también llamados adhesivo en caliente o cola en caliente, son productos libres de disolvente y más o menos sólidos a temperatura ambiente que se aplican en estado caliente, por ejemplo, sobre la superficie de un objeto y al enfriarse generan una unión entre la superficie del objeto y otra superficie. Este grupo de adhesivos también conocido como Hotmelt se basa en distintos sistemas químicos.

En la aplicación, el adhesivo termofusible se funde y se conduce en una forma reblandecida, por ejemplo, a una cabeza de recubrimiento. Desde allí, el adhesivo fundido se presiona a través de una boquilla para formar la capa de adhesivo.

Los sistemas de adhesivo termofusible son ampliamente conocidos por el estado de la técnica.

20 Así, el documento EP 1 533 331 A describe poliamidas basadas en ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₈ y diaminas como masa de moldeo para la preparación de piezas moldeadas en el procedimiento de moldeo por inyección a baja presión. Como uso se describe que en tales piezas moldeadas de adhesivo termofusible líquido pueden colarse otras piezas moldeadas como cables, conexiones enchufables para cables y hembrillas de contacto y así resulta una unión mecánica sólida.

25 Además, se conoce el documento EP 0 586 450 A. Éste describe adhesivos termofusibles, entre otros, de poliamida que presentan un determinado intervalo de fusión. Entonces, con tales adhesivos termofusibles fundidos pueden colarse cables o conexiones enchufables. A este respecto, éstos dan una envoltura pegada e impermeabilizada de la conexión enchufable.

30 También se conocen adhesivos termofusibles no reactivos. Así, en el documento EP I 124 911 A se describen adhesivos termofusibles que se preparan basándose en poli- α -olefinas. Éstos se describen especialmente para la aplicación del adhesivo termofusible mediante pulverización. El documento EP 0 388 712 A describe adhesivos termofusibles basados en copolímeros de etileno-ácido acrílico-éster acrílico. Estos copolímeros sirven para la adhesión de sustratos sólidos. Además, en el documento EP 0 890 584 A se describen adhesivos termofusibles que están constituidos basándose en poliolefinas que se preparan por una síntesis catalizada por metaloceno. Aquellos adhesivos termofusibles destacan por una distribución de pesos moleculares especialmente estrecha y por un estrecho intervalo de fusión.

35 Además, se conoce el documento DE 19 924 138 A en el que se describen composiciones de adhesivo termofusible que contienen partículas ferromagnéticas a escala nanométrica. Se describe que aquellos compuestos adhesivos pueden calentarse bajo la acción de radiación electromagnética, pudiendo desprenderse luego fácilmente la unión adhesiva.

En estos adhesivos termofusibles conocidos es desventajoso que después del curado no sean de color estable, de manera que frecuentemente se produce un cambio de color posterior de los adhesivos termofusibles curados. Entonces, esto no se desea especialmente cuando es importante para el aspecto óptico duradero del adhesivo termofusible.

45 Para evitar un cambio de color de los adhesivos termofusibles, a los adhesivos termofusibles se les añaden frecuentemente aditivos correspondientes como antioxidantes basados en fenoles. Así, el documento EP 0 749 463 A describe, por ejemplo, el uso de Irganox[®] 1010, un antioxidante basado en fenol, como estabilizador del color en adhesivos termofusibles.

50 La utilización de carbodiimidas en polímeros termoplásticos se conoce por los documentos EP-A-1505110, EP- A-1514897 y EP-A-1 767572.

Sin embargo, en estos estabilizadores del color es desventajoso que la acción de estabilización del color no siempre sea satisfactoria. Sin embargo, en el estado de la técnica no se proporciona ninguna solución satisfactoria para adhesivos termofusibles de poliuretano curados.

5 El objetivo de la presente invención es correspondientemente proporcionar un modo de proceder mejorado para la estabilización del color de adhesivos termofusibles de poliuretano curados. El modo de proceder será especialmente adecuado para el adhesivo termofusible de poliuretano curado, de manera que en éste no se producirá un cambio de color, tomándose por base según la invención una constancia del color durante un periodo de tiempo de al menos 30 días en condiciones de 100°C y una humedad relativa del aire de 95%.

10 Este objetivo se alcanza mediante el uso de carbodiimidias poliméricas para la estabilización del color en adhesivos termofusibles de poliuretano curados, ascendiendo la proporción de N-C-N (proporción de carbodiimida) a menos del 0,15% en peso, referido a la composición total del adhesivo termofusible.

Por el estado de la técnica se conoce usar carbodiimidias como agentes protectores contra la hidrólisis de adhesivos termofusibles.

15 Así, por ejemplo, el documento WO 02/090454 A da a conocer el uso de carbodiimidias como agentes protectores contra la hidrólisis en adhesivos termofusibles. Sin embargo, el uso de carbodiimidias poliméricas como agentes de estabilización del color en adhesivos termofusibles de poliuretano curados con una determinada proporción de N-C-N no se conoce de este estado de la técnica. Además, según la experiencia, las cantidades de carbodiimidias que se usan para una protección de la hidrólisis eficaz son grandes, mientras que la estabilización del color de adhesivos termofusibles puede conseguir mediante carbodiimidias ya con cantidades relativamente bajas del aditivo.

20 Por tanto, según la invención, el experto recibe la enseñanza técnica de usar carbodiimidias poliméricas no como agentes protectores contra la hidrólisis, sino para la estabilización del color de adhesivos termofusibles de poliuretano curados.

25 Según la invención se propone además el uso de una carbodiimida polimérica para la estabilización del color de adhesivos termofusibles de poliuretano curados en el que en una **forma de realización** de la presente invención en la carbodiimida polimérica la proporción de N-C-N en la composición total del adhesivo termofusible de poliuretano curado asciende a menos del 0,06% en peso, referido a la composición total del adhesivo termofusible.

30 Sorprendentemente se encontró que también puede alcanzarse una estabilización del color suficiente ya a bajas proporciones de NCN, mientras que al mismo tiempo se alcanza una protección contra la hidrólisis más satisfactoria. Además, este equilibrio ventajoso entre la adición de aditivos suficiente para la protección contra la hidrólisis y los costes de economía de empresa puede realizarse con duraciones de procedimiento moderadas, es decir, tiempos de acción de la carbodiimida sobre el adhesivo termofusible.

35 Como adhesivos termofusibles pueden utilizarse, por ejemplo, adhesivos termofusibles reactivos, especialmente adhesivos termofusibles que reticulan por humedad y/o que reticulan por radiación, especialmente que reticulan por UV. Ejemplos de adhesivos termofusibles reactivos adecuados según la invención son adhesivos termofusibles basados en poliuretanos terminados en isocianato. En el sentido de la invención se prefieren especialmente adhesivos termofusibles basados en poliuretanos terminados en isocianato.

40 Alternativamente, como adhesivos termofusibles pueden utilizarse adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos basados en adhesivos termofusibles reactivos que reticulan por radiación, especialmente adhesivos termofusibles que reticulan por radiación UV.

45 En los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos, la posterior reticulación, por ejemplo, con humedad conduce a adherencias resistentes a la temperatura o al calor. Los adhesivos termofusibles reactivos combinan así las ventajas de la rápida resistencia inicial debida al proceso de curado físico del enfriamiento con una reticulación química que tiene lugar a continuación. En el procesamiento de los adhesivos termofusibles reactivos con humedad, la masa fundida se protegerá de la humedad antes de su aplicación.

50 Otros reactivos adhesivos termofusibles adecuados según la invención comprenden, como se ha descrito previamente, por ejemplo, adhesivos termofusibles reactivos que reticulan por radiación (por ejemplo, adhesivos termofusibles reactivos que reticulan bajo radiación UV). Adhesivos termofusibles que reticulan por radiación adecuados son, por ejemplo, adhesivos termofusibles reticulables por UV. En el caso de los adhesivos termofusibles reticulables por UV, a la mezcla de adhesivo utilizada se añade en general un fotoiniciador; éste puede o bien añadirse a la mezcla de adhesivo como fotoiniciador separado o bien ser constituyente del propio adhesivo termofusible reticulable por UV, especialmente en el polímero reactivo por UV. Las propiedades del compuesto adhesivo pueden controlarse específicamente (por ejemplo, resistencias al cizallamiento, etc.) por las

5 duraciones, intensidades, energías, longitudes de onda de irradiación o reticulación, etc. Como todavía se describe a continuación en detalle, para controlar el tiempo abierto y/o las propiedades de adhesión de los adhesivos termofusibles reactivos que reticulan por radiación, especialmente que reticulan por UV, pueden añadirse aditivos basados en polímeros, resinas y/o ceras no reactivos, así, por ejemplo, ésteres de resina de colofonia dado el caso hidrogenados y resinas de hidrocarburos alifáticos. Una formulación de ejemplo especialmente adecuada según la invención comprende un sistema de adhesivo termofusible reactivo que reticula por UV.

A continuación se describen más detalladamente los sistemas de adhesivo termofusible de poliuretano según la invención.

10 En los documentos EP 0 434 467 A o DE 41 28 274 A se describen poliuretanos termoplásticos como adhesivos termofusibles. A este respecto se trata de productos de reacción de polioles con poliisocianatos que dado el caso presentan un módulo elevado. Como polioles pueden utilizarse los polioles de por sí conocidos basados en poliéteres, poliésteres, poliacrilatos, polibutadienos, polioles basados en materias primas vegetales como polioles oleoquímicos. Para conseguir una buena reactividad, normalmente están contenidos isocianatos al menos en parte aromáticos. Mediante la selección de los polioles y/o isocianatos pueden influirse las propiedades del prepolímero, por ejemplo, el punto de fusión, la elasticidad o la adhesión. Pero también son adecuados poliuretanos termoplásticos reactivos que después de la aplicación dado el caso también pueden reticularse a largo plazo.

15 Además, los adhesivos termofusibles adecuados según la invención pueden contener otros aditivos habituales además de la carbodiimida polimérica como estabilizador del color. Ejemplos de éstos son resinas pegajosas como, por ejemplo, ácido abiético, éster de ácido abiético, resinas terpénicas, resinas de terpeno-fenol o resinas de hidrocarburo; cargas, por ejemplo, silicatos, talco, carbonatos cálcicos, arcilla, negro de humo o pigmentos; antioxidantes o estabilizadores, por ejemplo, del tipo de los fenoles estéricamente impedidos o de los derivados de amina aromáticos; aditivos fibrosos como fibras naturales, fibras de plástico o de vidrio. A este respecto, los antioxidantes pueden utilizarse en cantidades de hasta el 1,5% en peso referido al polímero. En general, estos aditivos estarán contenidos como suma en no más del 15% en peso en un adhesivo termofusible según la invención.

(2) Carbodiimida

30 El compuesto de carbodiimida polimérico que va a usarse preferiblemente según la invención no está sujeto inicialmente a ningún requisito especial en cuanto a su estructura química, en tanto que la carbodiimida polimérica pueda estabilizar el color de adhesivos termofusibles en el sentido de la presente invención y tenga una N-C-N (proporción de carbodiimida) de menos del 0,15%, referido a la composición total del adhesivo termofusible.

35 Como compuesto de carbodiimida polimérico que puede usarse en la presente invención puede usarse cualquiera que se sintetice mediante procedimientos conocidos generales. El compuesto puede obtenerse, por ejemplo, mediante la realización de una reacción de descarboxilación-condensación de distintos poliisocianatos usando un compuesto de organofósforo o un compuesto organometálico como catalizador de carbodiimidación a una temperatura de no menos de aproximadamente 70°C sin usar ningún disolvente o usando un disolvente inerte.

Procedimientos correspondientes para la preparación de carbodiimidadas poliméricas y compuestos correspondientemente adecuados se describen, por ejemplo, en el documento US 2.941.956, J. Org. Chem. 28, 2069-2075 (1963) y Chemical Review, 1981, tomo 81, nº 4, página 619 a 621.

40 Un diisocianato orgánico como material de partida para la preparación de un compuesto de policarbodiimida comprende, por ejemplo, diisocianato aromático, diisocianato alifático, diisocianato alicíclico o una mezcla de los mismos, y comprende especialmente 1,5-naftalendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4-tolulendiisocianato, 2,6-tolulendiisocianato, una mezcla de 2,4-tolulendiisocianato y 2,6-tolulendiisocianato, hexametilendiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, xililendiisocianato, isoforondiisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, metilciclohexanodiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 2,6-diisopropilfenilendisocianato y 1,3,5-triisopropilbenceno-2,4-diisocianato.

Además, en el compuesto de policarbodiimida anteriormente descrito, su grado de polimerización puede controlarse a un nivel adecuado usando un compuesto como monoisocianato que puede reaccionar con un grupo isocianato terminal del compuesto de policarbodiimida.

50 El monoisocianato para el control del grado de polimerización mediante protección de un grupo terminal del compuesto de policarbodiimida comprende fenilisocianato, tolulenisocianato, dimetilfenilisocianato, ciclohexilisocianato, butilisocianato y naftilisocianato.

Además, el agente protector terminal para el control del grado de polimerización mediante protección de un grupo

terminal del compuesto de policarbodiimida no se limita a los monoisocianatos anteriormente descritos y comprende compuestos con un hidrógeno activo que puede reaccionar con isocianato, por ejemplo, (i) un compuesto alifático, aromático o alicíclico con un grupo -OH como metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, éteres monometílicos de oligo-, polietilenglicol y éteres monoalquílicos de oligo-, polipropilenglicol, alcoholes grasos y de oleílo; (ii) un compuesto con un grupo =NH como dietilamina y dicitclohexilamina; (iii) un compuesto con un grupo =NH₂ como butilamina y ciclohexilamina; (iv) un compuesto con un grupo -COOH como ácido succínico, ácido benzoico y ácido ciclohexanocarboxílico; (v) un compuesto con un grupo -SH como etilmercaptano, alilmercaptano y tiofenol; y (vi) un compuesto con un grupo epóxido.

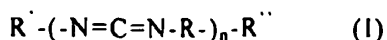
La reacción de descarboxilación-condensación del diisocianato orgánico anteriormente descrito se realiza en presencia de un catalizador de carbodiimidación adecuado. Como catalizador de carbodiimidación que se usará se prefieren un compuesto de organofósforo y un compuesto organometálico [un compuesto expresado por la fórmula general M-(OR)₄ en la que M es titanio (Ti), sodio (Na), potasio (K), vanadio (V), wolframio (W), hafnio (Hf), circonio (Zr), plomo (Pb), manganeso (Mn), níquel (Ni), calcio (Ca) y bario (Ba) y similares; R es un grupo alquilo o grupo arilo con 1 a 20 átomos de carbono], y desde el punto de vista de la actividad se prefieren especialmente óxido de fosfoleno de entre los compuestos de organofósforo y alcóxidos de titanio, hafnio y circonio de entre los compuestos organometálicos. Otros que son de mencionar son bases fuertes, por ejemplo, hidróxidos u óxidos alcalinos y alcalinotérreos, alcoholatos y fenolatos.

Los óxidos de fosfoleno anteriormente descritos comprenden especialmente 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1,3-dimetil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-metil-2-fosfoleno e isómeros de doble enlace de los mismos. De ellos, el 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno se prefiere especialmente debido a la disponibilidad fácilmente industrial.

El compuesto de carbodiimida es especialmente 4,4'-dicitclohexilmetanocarbodiimida (grado de polimerización = 2 a 20), tetrametilxililencarbodiimida (grado de polimerización = 2 a 20), N,N-dimetilfenilcarbodiimida (grado de polimerización = 2 a 20) y N,N'-di-2,6-diisopropilfenilencarbodiimida (grado de polimerización = 2 a 20) y similares, y no está especialmente limitado en tanto que el compuesto presente al menos un grupo carbodiimida en una molécula con la función.

A continuación se explican más detalladamente varias configuraciones preferidas del compuesto de carbodiimida polimérico.

Una carbodiimida polimérica correspondiente presenta la fórmula general (I)



en la que

- R significa un resto aromático, alifático, cicloalifático o aralifático que en el caso de un resto aromático o aralifático en una posición orto, preferiblemente en ambas posiciones orto con respecto al átomo de carbono aromático que lleva el grupo carbodiimida, puede llevar sustituyentes alifáticos y/o cicloalifáticos con al menos 2 átomos de carbono, preferiblemente restos alifáticos ramificados o cíclicos con al menos 3 átomos de carbono, especialmente grupos isopropilo,
- R' es igual a arilo, aralquilo o significa R-NCO, R-NHCONHR¹, R-NHCONRR² y R-NHCOOR³,
- R'' es igual a -N=C=N-arilo, -N=C=N-alquilo, -N=C=N-cicloalifático, -N=C=N-aralquilo, -NCO, -NHCONHR¹, -NHCONR¹R² o significa NHCOOR³,
- siendo en R' y en R'', independientemente entre sí, R¹ y R² iguales o distintos y representando un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo y teniendo R³ uno de los significados de R¹ o significando un resto poliéster o poliamida y
- n representa un número entero de 2 (dímero) a 5.000, preferiblemente de 2 a 500.

En una **primera configuración preferida** de estas carbodiimidias poliméricas, R representa un resto aromático o aralifático que en al menos una posición orto, preferiblemente en ambas posiciones orto con respecto al átomo de carbono aromático que lleva el grupo carbodiimida, lleva sustituyentes alifáticos y/o cicloalifáticos con al menos 2 átomos de carbono, preferiblemente restos alifáticos ramificados o cíclicos con al menos 3 átomos de carbono, especialmente grupos isopropilo.

Especialmente adecuadas son aquellas carbodiimidias de fórmulas generales (I) y (II) que están sustituidas con

isopropilo en las posiciones orto con respecto al grupo carbodiimida y que también están sustituidas con isopropilo en la posición para con respecto al grupo carbodiimida.

En una **segunda configuración preferida** de estas carbodiimidas poliméricas, R representa un resto aromático que está unido por un resto alquilo C₁ a C₈, preferiblemente resto alquilo C₁ a C₄, con el grupo carbodiimida (-N=C=N-).

Además, también pueden usarse carbodiimidas alifáticas poliméricas, por ejemplo, basadas en isoforondiisocianato o H12-MDI (MDI hidrogenado) que pueden obtenerse de la empresa Nishinbo®.

Para la preparación de las policarbodiimidas de fórmula general (I) pueden usarse diisocianatos que se hacen reaccionar mediante condensación con disociación de dióxido de carbono a elevadas temperaturas, por ejemplo, a 40°C a 200°C, en presencia de catalizadores dando las carbodiimidas correspondientes. Procedimientos adecuados se describen en los documentos DE-A-11 30 594 y FR 1 180 370. Como catalizadores han dado buen resultado, por ejemplo, bases fuertes o compuestos de fósforo. Preferiblemente se usan óxidos de fosfoleno, fosfolidinas u óxidos de fosfolina, así como los sulfuros correspondientes. Además, como catalizadores pueden usarse aminas terciarias, compuestos metálicos que reaccionan básicamente, sales metálicas de ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos no básicos.

Para la preparación de las policarbodiimidas utilizadas son adecuados todos los isocianatos, usándose en el marco de la presente invención preferiblemente policarbodiimidas que se basan en isocianatos aromáticos sustituidos con alquilo C₁ a C₄ como, por ejemplo, 2,6-diisopropilfenilisocianato, 2,4,6-triisopropilfenil-1,3-diisocianato, 2,4,6-trietilfenil-1,3-diisocianato, 2,4,6-trimetilfenil-1,3-diisocianato, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, tetrametilxililendiisocianato o sus mezclas y en aralquilos sustituidos como 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato-etil)-benceno. Se prefiere especialmente que las policarbodiimidas se basen en 2,4,6-triisopropilfenil-1,3-diisocianato.

Además, las policarbodiimidas todavía pueden contener grupos NCO reactivos e isocianatos monoméricos completamente unidos cuando se han preparado a partir de isocianatos.

Estas policarbodiimidas que contienen grupos NCO pueden modificarse de forma que los compuestos que contienen hidrógeno reactivos como alcoholes, fenoles o aminas eliminen los grupos isocianato presentes (véanse los documentos DE 11 56 401 A y DE 24 19 968 A). En relación a esto también se remite especialmente al uso de ésteres monoalquílicos de polipropilenglicol, restos de alcoholes grasos y de oleílo.

Las carbodiimidas poliméricas de fórmula general (II) pueden estar además rematadas en los extremos con compuestos de isocianato.

Las carbodiimidas poliméricas en el sentido de la presente invención pueden obtenerse comercialmente de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH bajo la designación Stabaxol® P (contenido de N-C-N: 13-14%), Stabaxol® P100 (contenido de N-C-N: 13-14%), Stabaxol® P200 (contenido de N-C-N: 6-7,5%) o Stabaxol® P400 (contenido de N-C-N: 13-14%). En el marco de la presente invención también pueden usarse productos comercializados por la empresa Rasching bajo la designación Stabilisator 2000, 9000 y 11000.

Se prefiere especialmente una carbodiimida polimérica basada en tetrametilxililendiisocianato que está rematada en los extremos con éter monometílico de polietilenglicol. Más preferiblemente, esta carbodiimida polimérica no contiene grupos isocianato libres en posición terminal.

Las carbodiimidas también pueden usarse en el marco de la presente invención como mezclas de varias carbodiimidas.

Además, en el sentido de la presente invención se prefiere que se usen carbodiimidas que contienen un contenido reducido de isocianatos libres. Las carbodiimidas preferidas contienen preferiblemente menos del 1% en peso de isocianatos libres.

Las carbodiimidas que van a usarse según la invención para la estabilización del color de los adhesivos termofusibles de poliuretano curados se mezclan con éstos preferiblemente después de la preparación de los adhesivos termofusibles. Por ejemplo, las policarbodiimidas que van a usarse según la invención pueden mezclarse directamente con los adhesivos termofusibles de poliuretano dando una mezcla. A este respecto, la mezcla puede realizarse en las unidades de mezcla típicas para el procesamiento de plásticos (DIN 24450, Saechtling-Kunststofftaschenbuch). Especialmente adecuadas como unidades de mezcla son amasadoras, prensas extrusoras de un solo husillo, prensas extrusoras de doble husillo, prensas extrusoras en cascada, prensas extrusoras de desgaseificación, prensas extrusoras de varios husillos y prensas extrusoras de rodillos planetarios. Normalmente se

trabaja por encima de la temperatura de fusión de al menos uno de los componentes.

En la preparación de los adhesivos termofusibles de poliuretano curados según la invención todavía pueden incorporarse otros aditivos conocidos como, por ejemplo, estabilizadores, cargas, colorantes, agentes ignífugos y lubricantes.

5 En el marco de la presente invención, el adhesivo termofusible de poliuretano se utiliza, por ejemplo, en un sector de la industria del embalaje, especialmente para pegar cajas, sobres y bolsas; de la ropa, especialmente para pegar hombreras en chaquetas, de los filtros de aceite, especialmente en vehículos para pegar rollos de papel en la carcasa; de la electrotecnia, especialmente en el recubrimiento por extrusión de componentes y sistemas electrónicos como recambio de carcasas; de los pasacables y manguitos de estanqueidad, especialmente para líneas en automóviles; de la industria del mobiliario y de la madera; de la técnica del laminado; de la industria del calzado; de los pañales, especialmente para pegar el material no tejido absorbente en la envuelta; de la industria de las alfombras; en el sector del bricolaje, especialmente en forma de pistolas para adhesivo termofusible con barras de adhesivo; y de la encuadernación, especialmente para colocar la cubierta al libro.

15 La presente invención se explica más detalladamente mediante los ejemplos representados a continuación que sin embargo no limitan de ninguna forma la invención.

Ejemplos de realización:

Preparación y curado de los adhesivos termofusibles:

20 Un poliéster (poliol 1 = Dynacoll® 7320, poliol 2 = Dynacoll® 7380, que pueden obtenerse de la empresa Evonik Degussa) se fundió a aproximadamente 120°C y se secó a vacío 45 minutos. Luego se añadieron las cantidades de Stabaxol P200 especificadas en la siguiente tabla y la mezcla se homogeneizó bien. La cantidad de isocianato especificada en la Tabla 1 se introdujo con gas inerte y con agitación. Después de un tiempo de reacción de 45 minutos a 120°C, el contenido de isocianato ascendió al 3% (determinado por valoración). A partir del prepolímero obtenido de esta manera se creó una película de 1 mm de espesor que se reticuló bajo humedad y condiciones estándar de 23°C/50% de humedad relativa del aire.

25 Tabla 1: Cantidades de utilización

Mezcla	A	B	C
Poliéster 1 (% en peso)	40	40	40
Poliéster 2 (% en peso)	60	60	60
Stabaxol P 200 (contenido de carbodiimida: 6%) (% en peso)	-	1,1	0,83
MDI (34% de NCO) (% en peso)	14	14	14

Para los ensayos de envejecimiento, a partir de las muestras reticuladas A a C se punzaron probetas de ensayo y se valoró el cambio en la coloración después de un almacenamiento a 100°C y una humedad relativa del aire del 95%. Los resultados de los ensayos se indican a continuación.

30 Los resultados ópticos de los cuerpos moldeados antes y después del envejecimiento son del siguiente modo:

Mezcla	Resultados ópticos antes del envejecimiento	Resultados ópticos después del envejecimiento
A	Cuerpo moldeado blanco	Cuerpo moldeado amarillo
B	Cuerpo moldeado blanco	Cuerpo moldeado blanco, sin cambio en la coloración
C	Cuerpo moldeado blanco	Cuerpo moldeado blanco, sin cambio en la coloración

Puede apreciarse que mediante la adición de aditivos según la invención se consigue una estabilidad del color mejorada.

REIVINDICACIONES

1.- Uso de carbodiimidias poliméricas para la estabilización del color de adhesivos termofusibles de PU curados, caracterizado porque la proporción de N-C-N (proporción de carbodiimida) asciende a menos del 0,15% en peso, referido a la composición total del adhesivo termofusible.

5 2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la carbodiimida presenta la fórmula general (I)



en la que

- 10
- o R significa un resto aromático, alifático, cicloalifático o aralifático que, en el caso de un resto aromático o aralifático en ambas posiciones orto con respecto al átomo de carbono aromático que lleva el grupo carbodiimida, puede llevar sustituyentes alifáticos y/o cicloalifáticos con al menos 2 átomos de carbono,
 - o R' es igual a arilo, aralquilo o significa R-NCO, R-NHCONHR¹, R-NHCONR¹R² y R-NHCOOR³,
 - o R'' es igual a -N=C=N-arilo, -N=C=N-alquilo, -N=C=N-cicloalifático, -N=C=N-aralquilo, -NCO, -NHCONHR¹, -NHCONR¹R² o significa NHCOOR³,
 - o siendo en R' y en R'', independientemente entre sí, R¹ y R² iguales o distintos y representando un resto alquilo, cicloalquilo o aralquilo y teniendo R³ uno de los significados de R¹ o significando un resto poliéster o poliamida y
 - o n representa un número entero de 2 a 5.000.
- 15

3.- Uso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque las carbodiimidias se utilizan como mezclas.

20 4.- Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el adhesivo termofusible se usa en un sector de la industria del embalaje, de la ropa, de los filtros de aceite, de la electrotecnia, de los pasacables y manguitos de estanqueidad, de la industria del mobiliario y de la madera, de la técnica del laminado, de la industria del calzado, de los pañales, de la industria de las alfombras, en el sector del bricolaje y de la encuadernación.

25 5.- Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el adhesivo termofusible se usa para pegar cajas, sobres y bolsas, para pegar hombreras en chaquetas, en vehículos para pegar rollos de papel en la carcasa en filtros de aceite, en el recubrimiento por extrusión de componentes y sistemas electrónicos como recambio de carcasas en la electrotecnia, para líneas en automóviles en pasacables y manguitos de estanqueidad, para pegar el material no tejido absorbente en la envuelta en pañales, en forma de pistolas para adhesivo termofusible con barras de adhesivo, en la industria de las alfombras o en el sector del bricolaje y para colocar la cubierta al libro.