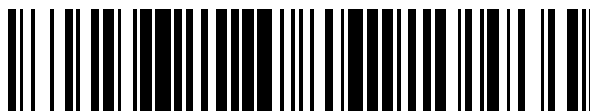


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 048**

51 Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09159432 .5**
96 Fecha de presentación: **05.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2119735**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Procedimiento de termofusión para la fabricación de una película de poliuretano reticulado químicamente**

30 Prioridad:
13.05.2008 DE 102008023252

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.10.2012

73 Titular/es:
**TESA SE
QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:
**SCHÜMANN, Uwe;
WEILAND, Kirstin;
Hansen, Sven y
von Possel, Esther**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 388 048 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 termofusión para la fabricación de una película de poliuretano reticulado químicamente

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de termofusión (hot-melt) para la fabricación continua de una película de poliuretano reticulado químicamente destinada a utilizarse con preferencia como capa de una cinta adhesiva o de un artículo autoadhesivo.

10 Solamente si están reticuladas químicamente, las cintas adhesivas en su estado pegado podrán resistir durante un largo período de tiempo un esfuerzo elevado de cizallamiento o cualquier otro esfuerzo de larga duración, por ejemplo una fuerza de pelado o una fuerza basculante-cizallante, en especial a temperaturas elevadas. La reticulación química tiene que haberse realizado en todas las capas de la cinta adhesiva, porque todas las capas intervienen en caso de un esfuerzo de larga duración.

15 Para lograr la reticulación química de películas poliméricas y en especial de aquellas que se emplean como capas de cintas adhesivas ya se conocen múltiples tecnologías. La mayor parte de estas tecnologías parten de sistemas de recubrimiento basados en disolventes, capaces de reticular, o de sistemas reactivos que a temperatura ambiente son líquidos, similares a jarabes o pastosos, incluso sin añadirse disolventes. En los sistemas reactivos que a temperatura ambiente son líquidos, similares a jarabes o pastosos y están exentos de disolventes, el polímero no se forma hasta después de haberse aplicado el recubrimiento, mientras que en los sistemas basados en disolventes el polímero ya existe normalmente sin reticular en solución antes de aplicar el recubrimiento.

25 Las películas poliméricas, que se obtienen por recubrimiento de un polímero disuelto en un disolvente y posterior evaporación de dicho disolvente, pueden reticularse por ejemplo incorporando un reticulante químico a la solución del polímero poco antes de aplicarla como recubrimiento. Por lo tanto, a temperatura ambiente un sistema de este tipo tiene por lo general una estabilidad suficiente para cumplir los requisitos del proceso de recubrimiento. Durante la evaporación del disolvente en el túnel de secado a temperaturas elevadas se desencadena la reacción de reticulación, de modo que la película polimérica finalmente se reticula químicamente.

30 Pero, las tecnologías basadas en disolventes tienen el inconveniente fundamental de que no son apropiadas para generar capas gruesas, sobre todo cuando el recubrimiento tiene que aplicarse con una velocidad económicamente viable. A partir de grosores de capa de aprox. 100 y 150 μm se producen múltiples burbujas visibles, debidas al disolvente en evaporación y, por tanto, a mermas sensibles de la calidad, de modo que queda descartada la utilización de la capa en una cinta adhesiva. También en el caso de fabricación de capas más delgadas, la velocidad de aplicación del recubrimiento está muy limitada por la necesidad de evaporar el disolvente. Además, los procesos de recubrimiento basados en disolventes provocan costes considerables debidos a la necesidad de recuperar o quemar dichos disolventes.

40 Los sistemas reactivos, que sin la adición de disolventes son líquidos, semejantes a jarabes o pastosos a temperatura ambiente, pueden someterse también a reticulación de muchas maneras. Muchos de los poliuretanos de dos componentes, epóxidos o siliconas ya conocidos en general son ejemplos típicos de sistemas reactivos reticulables líquidos y exentos de disolventes. Las cintas adhesivas o las capas de cinta adhesiva basadas en componentes de tipo jarabe se han descrito por ejemplo en EP 0 259 094 B1 o en EP 0 305 161 B1, en ellas la formación del polímero o la reticulación se consigue por fotopolimerización. Los sistemas reactivos líquidos o pastosos relacionados con la fabricación de capas de cinta adhesiva se han descrito por ejemplo en EP 0 894 841 B1 o en EP 1 095 993 B1.

50 Con los sistemas reactivos sin disolventes del tipo descrito se pueden fabricar capas delgadas y también gruesas, lo cual constituye una gran ventaja respecto a los sistemas basados en disolventes. Además, gracias a los sistemas descritos se pueden variar y ajustar de múltiples maneras las propiedades viscoelásticas de modo que a menudo se pueden desarrollar capas de cinta adhesiva "cortadas a medida", que satisfacen exactamente un determinado perfil de exigencias.

60 Pero, los materiales líquidos, semejantes a jarabe o pastosos a temperatura ambiente tienen el inconveniente de que en este estado no pueden bobinarse o por lo menos no pueden bobinarse con un grosor de capa constante. Solamente pueden bobinarse con un grosor de capa constante las películas poliméricas sólidas. La consolidación (solidificación) de sistemas reactivos sin disolventes, que son líquidos a temperatura ambiente, depende del progreso de la reacción química. El progreso de la reacción química necesita un cierto tiempo, que tiene que aguardarse. Solamente después de realizada la consolidación de la película por un grado suficientemente elevado de la reacción química en cuestión se podrá bobinar la película que se halla en forma de recubrimiento sobre una lámina auxiliar. Por consiguiente, estos sistemas están muy limitados en cuanto a velocidad de recubrimiento.

Los sistemas, cuya formación del polímero y su reticulación se inician desde fuera, por ejemplo por radiación UV o ESH, tienen por lo general el inconveniente adicional de que solamente se logra la formación de un polímero de propiedades prácticamente homogéneas si la radiación consigue alcanzar a todas las moléculas que participan en la formación del polímero y que se hallan en todos los estratos del grosor total de la película. Esto no se suele conseguir en especial cuando las capas tienen grosores elevados o bien cuando los sistemas llevan cargas de relleno, con lo cual las películas terminan presentando una estructura polimérica reticulada de modo no homogéneo.

Para poder conseguir velocidades de recubrimiento sin una limitación importante del grosor han dado buenos resultados los procesos de recubrimiento de termofusión (hot-melt), en especial los procesos de extrusión. En tal proceso se moldean polímeros fusibles (hot-melts), que a temperatura ambiente son sólidos, para convertirlos en estado fundido a temperaturas elevadas en una película y por lo general se aplican como recubrimiento sobre una lámina auxiliar. Después de enfriar y, por tanto solidificar, se pueden bobinar inmediatamente. La capacidad de bobinado no depende del progreso de la reacción química. En el sector de las cintas adhesivas se aplican de este modo como recubrimientos sobre todo adhesivos que contienen copolímeros de bloques de estireno, descritos por ejemplo en DE 10003318 A1 o DE 10252088 A1.

También los poliuretanos termoplásticos pueden transformarse por procesos de termofusión (hot-melt). Por ejemplo, en DE-A 2059570 se describe un procedimiento de fabricación continuo de un paso de poliuretano termoplástico sin poros. La fabricación de poliuretanos procesables como termoplásticos a partir de un prepolímero lineal terminado en grupos OH, obtenido en primer lugar como producto intermedio, se ha descrito por ejemplo en DE 102005039933. También en el documento DE 22 48 382 C2 se describe la obtención de poliuretanos termoplásticos a partir de prepolímeros terminados en grupos OH por un proceso de varios pasos. En EP 0 135 111 B1 se describe la obtención de poliuretanos ramificados, pero procesables como termoplásticos y, por tanto, no reticulados, por un proceso de varios pasos.

Los procesos de recubrimiento de termofusión (hot-melt) basados en polímeros termoplásticos o procesables como termoplásticos tienen la ventaja de la gran velocidad de recubrimiento que puede utilizarse y la posibilidad de fabricar capas gruesas, pero conducen a películas poliméricas que no están reticuladas o por lo menos no están reticuladas en grado suficiente, de modo que estas películas no son adecuadas como capas de cinta adhesiva, en las que es importante que sean resistentes a largo plazo, en especial a temperaturas elevadas.

La extrusión de elastómeros de poliuretano con uso simultáneo de trioles, que confieren un carácter reticulado a los elastómeros, se ha descrito por ejemplo en DE-A 1964834 y DE 23 02 564 C3. Pero en estos documentos se describe la reacción de materias de partida líquidas, de modo que surge el inconveniente de que, antes de bobinar estos elastómeros, hay que esperar la solidificación que depende del progreso de la reacción.

Ya se conocen procesos de recubrimiento de termofusión (hot-melt) que producen películas poliméricas reticuladas, por ejemplo por DE 102004 044086 A1. En este documento se describe un proceso de fabricación de una cinta adhesiva basada en un adhesivo termofusible de acrilato, al que en estado fundido dentro de la extrusora se le añade un reticulante térmico. Un inconveniente de este procedimiento estriba en la necesidad de que el adhesivo termofusible de acrilato tiene que polimerizarse en primer lugar en un disolvente y después este disolvente tiene que eliminarse de nuevo en una extrusora de concentración. Otro inconveniente es el peso molecular relativamente elevado del poliacrilato (M_w ponderal promedio: de 300000 a 1500000 g/mol). Los pesos moleculares elevados requieren temperaturas elevadas de transformación y, por tanto, los costes del proceso aumentan; además en los procesos de extrusión pueden provocar la desigualdad de las propiedades del polímero en sentido longitudinal y transversal.

Es un cometido de la presente invención desarrollar un procedimiento que permita fabricar películas poliméricas reticuladas químicamente en continuo y sin disolventes, por tanto no fusibles, destinadas a capas de cintas adhesivas, en dicho proceso debe ser posible bobinar las películas después de haberse aplicado como recubrimiento sobre un soporte auxiliar, sin tener que esperar a que progrese la reacción que se ha iniciado durante la aplicación del recubrimiento.

Tienen que cumplirse en especial los criterios siguientes: la base química de las películas poliméricas deberá elegirse de manera que proporcione un amplio abanico de variación para ajustar las propiedades viscoelásticas, de modo que sea posible el desarrollo de capas de cinta adhesiva "cortadas a medida" para satisfacer perfiles de exigencias variables. Con este procedimiento deberá ser posible fabricar capas soporte, capas adhesivas y también capas funcionales, por ejemplo capas de imprimación. El procedimiento deberá diseñarse de manera que no tenga los inconvenientes del estado de la técnica, o por lo menos no los tenga en un grado tan elevado. El proceso en su conjunto, incluida la producción del compuesto intermedio, deberá realizarse con preferencia sin disolventes, de modo que pueda prescindirse por completo del uso de disolventes. Además, las películas poliméricas reticuladas, no fusibles, deberán tener las mismas propiedades en sentido longitudinal y transversal.

Este cometido se cubre con un procedimiento, que se define en la reivindicación principal. El objeto de las reivindicaciones secundarias son desarrollos posteriores ventajosos del procedimiento.

- 5 Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento descrito seguidamente para la fabricación de láminas de poliuretano reticuladas químicamente, que consta de los pasos parciales siguientes:

10 A) reacción química de una mezcla que contiene varios polioles con uno o varios poliisocianatos, por lo menos uno de los polioles o por lo menos uno de los poliisocianatos contiene moléculas trifuncionales o de funcionalidad superior y la proporción entre el número total de grupos isocianato y el número total de grupos hidroxilo es inferior a 1,0, formándose un producto de reacción provisto de grupos funcionales hidroxilo, susceptible de fusión, que a continuación se llamará prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo,

15 B) introducción del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo y de uno o varios poliisocianatos en una máquina mezcladora que trabaja en continuo, dentro de dicha máquina mezcladora tiene lugar una reacción química del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo en estado fundido con los poliisocianatos,

20 C) aplicación de la masa fundida, que sale de la máquina mezcladora, en forma de recubrimiento sobre un material de tipo banda que avanza debajo de dicha máquina o entre dos materiales de tipo banda que avanzan debajo de dicha mecánica, con lo cual progresa la reacción iniciada en el paso parcial B).

25 El paso parcial A) es un paso preparativo. En este paso tiene lugar la reacción de polioles líquidos o sólidos, poliisocianatos y eventualmente otros compuestos previos de poliuretano, que al prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo. Este prepolímero hot-melt de poliuretano es en especial un prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo.

Los polímeros o prepolímeros, que tienen la propiedad de fundirse y, por tanto, de procesarse en modo termoplástico, se denominarán en este documento "hot-melts", como ya es habitual en el vocabulario técnico de los expertos.

30 En este documento se entiende por prepolímero hot-melt de poliuretano el producto de la reacción química de una mezcla de varios polioles con uno o varios poliisocianatos, que una vez finalizada dicha reacción es, a temperatura ambiente, sólido y de forma estable, de modo que no es posible procesarlo a temperatura ambiente en las máquinas mezcladoras conocidas si no se le añaden disolventes, diluyentes u otros aditivos que reducen la viscosidad. Las máquinas mezcladoras conocidas son por ejemplo las amasadoras, las mezcladoras internas, las extrusoras, las extrusoras de cilindros planetarios, las mezcladoras planetarias o los "dissolver" (dispersores de disco dentado empleados para la fabricación de pinturas). La procesabilidad de un producto de reacción fusible en el sentido de este documento solamente se da cuando se aporta calor, el calor externo se aporta por calentamiento o puede generarse por cizallamiento. Las temperaturas típicas de procesado en el sentido de este documento se sitúan entre 70 y 160°C, pero por lo menos en 40°C. En este escrito se entiende por temperatura ambiente el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 25°C, de forma ideal 23°C.

40 Un producto de reacción fusible en el sentido de este documento tiene, una vez finalizada la reacción, una viscosidad compleja por lo menos de 8000 Pas, con preferencia por lo menos de 10000 Pas, que se mide en un reómetro por un ensayo de oscilación sometiendo dicho producto a una fuerza cizallante con oscilación sinusoidal, en un montaje plancha-plancha, a una temperatura de 23°C y una frecuencia de oscilación de 10 rad/s. A 70°C y una frecuencia de 10 rad/s, la viscosidad compleja se situará por lo menos en 300 Pas, con preferencia por lo menos en 500 Pas.

50 El prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo ya contiene puntos de ramificación. Los puntos de ramificación parten de todas las moléculas trifuncionales o de funcionalidad superior, que participan en la formación química del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo. El grado de ramificación se ajusta por combinación con la longitud de las cadenas de polímero generadas de modo que se asegure la posibilidad de fusión de este prepolímero de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, de modo que, por tanto, no se formen estructuras reticuladas. Solamente cuando la porción de puntos de ramificación dentro del polímero supera un valor determinado, cuyo cálculo o estimación teórica se describirá brevemente a continuación, se inicia la gelificación, es decir, se forman estructuras reticuladas.

60 La proporción entre el número total de grupos isocianato y el número total de grupos hidroxilo, que a continuación se llamará proporción NCO/OH, de los compuestos de partida que participan en la formación molecular del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo ramificado, que puede procesarse por métodos termoplásticos, tiene que ser menor que 1,0 para conseguir que queden grupos funcionales hidroxilo sobrantes. Para descartar las estructuras reticuladas, no deberá superarse dicho punto de gel. El punto de gel teórico puede calcularse por la ecuación de P.J. Flory. La fórmula derivada de la ecuación de Flory para calcular la proporción NCO/OH

de gelificación en las reacciones de formación de poliuretanos a partir de dioles y trioles con diisocianatos en defecto, es la siguiente:

$$\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right)_{\text{Gelierung}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{(\text{Diol-OH})}{(\text{Triol-OH})} + 1}}$$

5 Si se alcanza o se supera la proporción NCO/OH de gelificación, entonces habrá que contar con que se formarán estructuras reticuladas, es decir, con que se iniciará la gelificación. Sin embargo, en la práctica no suele suceder, porque muchos de los dioles y trioles que son productos comerciales suelen contener una porción elevada indefinida de moléculas monofuncionales. Por consiguiente, la fórmula proporciona solamente una referencia aproximada, a partir de la cual la proporción NCO/OH alcanzará el punto de gelificación real.

10 En esta fórmula "Diol-OH" indica el número total de grupos hidroxilo, procedentes de polioles difuncionales, que participan en la reacción de formación del prepolímero. "Triol-OH" indica por tanto el número total de grupos hidroxilo, pertenecientes a polioles trifuncionales, que participan en la reacción de formación del prepolímero. Si, por ejemplo, se hacen reaccionar solamente polioles trifuncionales con el diisocianato para formar el prepolímero provisto de grupos funcionales hidroxilo, entonces la proporción crítica NCO/OH se sitúa en 0,5. Si se rebasa esta proporción NCO/OH, entonces habrá que contar con la formación de estructuras reticuladas, es decir, con la gelificación, que conduce a prepolímero no fusibles.

20 Para lograr que el prepolímero de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo sea sólido a temperatura ambiente tiene que procurarse que el punto de fusión cristalina, la temperatura de transición vítrea o eventualmente ambos se sitúen por encima de la temperatura ambiente. Esto puede realizarse de muchas maneras a través de la elección y combinación de los polioles y poliisocianatos que participan en la reacción de formación que desemboca en el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo. Pueden utilizarse por ejemplo polioles cristalinos sólidos a temperatura ambiente, o bien puede utilizarse una porción elevada de polioles de cadena corta, que después de la reacción con el poliisocianato conduce a una porción elevada de segmentos duros dentro de la estructura del prepolímero. El carácter de hot-melt puede lograrse con ventaja haciendo que la porción numérica de las moléculas, que participan en la formación de la molécula del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo y que tienen un peso molecular relativo inferior o igual a 1000, se elija de tal manera que sea por lo menos del 70 %, con preferencia por lo menos del 80 %. La porción numérica equivale siempre a la fracción molar.

35 En lo que respecta al uso de la película de poliuretano reticulado como capa de una cinta adhesiva o de un artículo autoadhesivo se ha puesto de manifiesto que pueden conseguirse propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas, que permiten desarrollar capas de cintas de adhesivas "cortadas a medida" de los perfiles de requisitos variables, si se forman cadenas de prepolímero lo más largas posible. Esto se logra ajustando la proporción entre el número total de grupos isocianato y el número total de grupos hidroxilo de las materias primas que intervienen en la formación de la molécula del prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, entre más de 0,90 y menos de 0,98. Los pesos moleculares ponderales promedio de los polímeros obtenidos se sitúan entonces entre aprox. 50000 y 150000 g/mol. Este es un intervalo que por un lado permite la aplicación del hot-melt como recubrimiento sin problema, sin que se generen propiedades diferentes de la película resultante en sentido longitudinal y transversal, lo cual sería molesto para el uso práctico, y que por otro lado permite ajustar con ventaja las propiedades viscoelásticas para las aplicaciones de la cinta adhesiva.

45 Las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas se consiguen además cuando los polioles que participan en la formación del prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, son polieterpolioles, con preferencia polipropilenglicoles, en una porción ponderal superior al 70 % en peso.

50 Un grado ventajoso de reticulación de la película de poliuretano con vistas a la utilización de dicha película como capa de una cinta adhesiva o de un artículo autoadhesivo se logra cuando la porción numérica de las moléculas, provistas de tres grupos funcionales o más de tres, que intervienen en la formación de la molécula del prepolímero

de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, se sitúa por lo menos en el 0,5 %, con preferencia por lo menos en el 2,0 %.

5 La obtención de los prepolímeros de poliuretano forma parte del estado de la técnica y se ha descrito por ejemplo en el manual "Kunststoff-Handbuch", tomo Poliuretanos, coordinador: Guenter Oertel, 3ª edición, pp. 88-103, (1993).

10 Los compuestos de partida para la obtención del prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, del paso parcial A pueden ser todos los polioles conocidos, por ejemplo los polieterpolioles, en especial los polietilenglicoles o polipropilenglicoles, poliesterpolioles, policarbonato-
 15 polioles, politetrametilenglicolester (politetrahidrofuranos), derivados de polibutadieno provistos de grupos funcionales hidroxilo, hidrogenados o no hidrogenados, poliisoprenos con grupos funcionales hidroxilo, hidrogenados y no hidrogenados, poliisobutilenos con grupos funcionales hidroxilo, poliolefinas con grupos funcionales hidroxilo, hidrocarburos con grupos funcionales hidroxilo, hidrogenados o no hidrogenados. Los polioles preferidos son los polipropilenglicoles. Como polipropilenglicoles pueden utilizarse todos los poliéteres comerciales basados en el óxido de propileno y un iniciador (starter) difuncional en el caso de los dioles y de un iniciador trifuncional en el caso de los trioles. Entre ellos se cuentan no solo los propilenglicoles fabricados por métodos convencionales, es decir, normalmente con un catalizador básico, p.ej. el hidróxido potásico, sino también los polipropilenglicoles especialmente puros, que se obtienen por catálisis DMC (cianuros bimetálicos) y cuya obtención se ha descrito p.ej. en US 5,712,216, US 5,693,584, WO 99/56874, WO 99/51661, WO 99/59719, WO 99/64152, US 5,952,261, WO 99/64493
 20 y WO 99/51657. Es característico de los polipropilenglicoles obtenidos por catálisis DMC que su funcionalidad "nominal" o teórica, exactamente 2 en el caso de los dioles y exactamente 3 en el caso de los trioles, se alcanza de hecho con buena aproximación. En el caso de los polipropilenglicoles obtenidos por métodos convencionales, la funcionalidad "real" es siempre algo inferior a la teórica, en especial en el caso de los polipropilenglicoles de peso molecular elevado. La causa está en una reacción secundaria de transposición del óxido de propileno en alcohol alílico. Pueden utilizarse además todos los dioles o trioles del polipropilenglicol, en los que se haya insertado el óxido de etileno por polimerización, como suele ocurrir en muchos polipropilenglicoles comerciales, con el fin de aumentar su reactividad con los isocianatos.

25 En la formación del prepolímero hot-melt de poliuretanos pueden participar también otros compuestos reactivos con los isocianatos, por ejemplo las polieteraminas.

30 Otros compuestos de partida pueden ser los prolongadores de cadena, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, éter de dihidroxietilo de la hidroquinona, etanolamina, N-fenildietanolamina o m-fenilenodiamina.
 35 Los prolongadores de cadena son compuestos difuncionales de bajo peso molecular, reactivos con los isocianatos. Pueden utilizarse también reticulantes. Los reticulantes son compuestos de bajo peso molecular, que tienen más de dos grupos funcionales reactivos con los isocianatos. Son ejemplos de reticulantes la glicerina, el trimetilpropano, la dietanolamina, la trietanolamina y/o el 1,2,4-butanotriol.

40 Pueden utilizarse igualmente compuestos monofuncionales reactivos con los isocianatos, por ejemplo los monooles. Estos compuestos sirven para interrumpir la cadena y por ello pueden utilizarse para regular la longitud de la cadena.

45 En el paso parcial A), la elección del poliisocianato se regirá por las propiedades del prepolímero hot-melt o de la película reticulada final, que se pretenden ajustar de modo específico. Se toman en consideración por ejemplo el diisocianato de isoforona, el diisocianato de hexametileno, el 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, el diisocianato de toluileno, el 4,4'-diisocianato de difenilmetano o el diisocianato de m-tetrametilxileno (TMXDI), las mezclas de los isocianatos recién mencionados o los isocianatos derivados químicamente de ellos, por ejemplo los tipos dimerizados, trimerizados o polimerizados, que contienen por ejemplo grupos urea, uretdiona o isocianurato. Un ejemplo de
 50 tipo dimerizado es el HDI-uretdiona Desmodur® N 3400 de la empresa Bayer. Un ejemplo de tipo trimerizado es el HDI-isocianurato Desmodur® N 3300, también de Bayer. Los poliisocianatos preferidos son los tipos alifáticos y cicloalifáticos. Es especialmente preferido el diisocianato de isoforona.

55 Para acelerar la reacción de los polioles con el poliisocianato o los poliisocianatos se pueden utilizar todos los catalizadores que los expertos ya conocen, por ejemplo aminas terciarias, compuestos orgánicos de bismuto o de estaño, para nombrar solo unos pocos. La concentración de los catalizadores se sintonizará con los poliisocianatos y polioles empleados y con el tiempo de residencia (permanencia) deseado dentro de la máquina mezcladora y con la temperatura de dicha mezcladora. La concentración se sitúa con ventaja entre el 0,01 % en peso y el 0,5 % del peso de la película de poliuretano reticulada químicamente que se pretende obtener.

60

En una forma de ejecución posible, el prepolímero hot-melt de poliuretano del paso parcial A) contiene otros ingredientes de formulación, por ejemplo cargas de relleno, resinas, en especial resinas de hidrocarburo que confieren pegajosidad, antioxidantes, filtros de protección a la luz, absorbentes UV, aditivos reológicos y auxiliares y aditivos diversos.

5 Como cargas de relleno pueden utilizarse no solo las reforzantes, por ejemplo el negro de humo, sino también las no reforzantes, por ejemplo la creta o el sulfato de bario. Otros ejemplos son el talco, la mica, el ácido silícico pirogénico, los silicatos, el óxido de cinc, las microesferillas de vidrio macizas, las microesferillas de vidrio huecas y/o las microesferillas de plásticos de todo tipo. Pueden utilizarse también mezclas de los materiales mencionados.

10 El uso de antioxidantes es ventajoso, aunque no imprescindible.

Entre los antioxidantes idóneos se cuentan por ejemplo los fenoles impedidos estéricamente, los derivados de hidroquinona, las aminas, los compuestos orgánicos de azufre o los compuestos orgánicos de fósforo. Los filtros de protección a la luz y los absorbentes de radiación UV pueden utilizarse también a título opcional.

15 Como filtro de luz se utilizan por ejemplo los compuestos descritos por Gaechter y Müller, en el manual titulado Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Munich 1979; en Kirk-Othmer (3ª) 23, 615 – 627; en la Encycl. Polym. Sci. Technol. 14, 125 - 148 y en Ullmann (4ª) 8, 21; 15, 529, 676.

20 Son ejemplos de aditivos reológicos el ácido silícico pirogénico, los silicatos laminares (bentonitas), las poliamidas de peso molecular elevado en polvo o derivados de aceite de ricino en polvo.

25 La utilización adicional de plastificantes es igualmente posible, pero es mejor prescindir de ellos por su gran tendencia a la migración.

30 La obtención del prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, puede realizarse por lotes (modo discontinuo), por ejemplo en una amasadora calentable, una mezcladora planetaria o en un "dissolver" (dispersador) o bien en continuo, por ejemplo en una extrusora o mediante una máquina mezcladora y dosificadora de dos componentes. La obtención del prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, puede realizarse también por pasos parciales, siendo posibles además las combinaciones de procedimientos de mezclado. Para conseguir la ausencia de burbujas, el mezclado se realiza a presión reducida.

35 En el paso parcial B, en una máquina mezcladora se mezcla en continuo, en masa fundida, el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, que se ha obtenido en el paso parcial A, con uno o varios poliisocianatos por lo menos difuncionales y, de este modo, se produce su reacción química en continuo. En continuo significa que, durante el mezclado, se introducen los compuestos a mezclar en la máquina mezcladora de modo constante y con velocidad uniforme y que la mezcla, en la que la reacción química progresa hacia la formación del polímero reticulado, abandona la máquina mezcladora de modo constante y con velocidad uniforme por otra salida. En la máquina mezcladora tiene lugar, pues, durante el mezclado un flujo o transporte constante y uniforme. El período de permanencia (residencia) de los materiales en la máquina mezcladora desde su introducción hasta su salida como mezcla químicamente reaccionante se sitúa normalmente entre 2 segundos y 5 minutos.

45 La funcionalidad de los poliisocianatos y la proporción entre el número total de grupos isocianato y el número total de grupos hidroxilo, que participan en la formación de la molécula del polímero resultante de la reacción química que progresa continuamente, se ajustan de tal manera que la película, una vez finalizada la reacción, esté químicamente reticulada y, por tanto, ya no puede fundirse de nuevo. La proporción NCO/OH se elige por lo general entre 1,0 y 1,1. Una proporción NCO/OH superior a 1,0, es decir, un exceso de NCO, conduce, como ya es sabido gracias a la reacción con la humedad ambiental prácticamente omnipresente, a la formación de la cadena del polímero o a la reticulación. Una proporción NCO/OH menor que 1,0 puede elegirse en especial cuando se emplean poliisocianatos provistos de tres o más grupos funcionales. Los poliisocianatos idóneos son todos los poliisocianatos por lo menos difuncionales. Los poliisocianatos que se toman en consideración son por ejemplo todos los poliisocianatos, que se han mencionado en la descripción del paso parcial A.

60 El mezclado continuo del prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, fundido, procesable por métodos termoplásticos, obtenido en el paso parcial A, con uno o varios poliisocianatos por lo menos difuncionales se realiza en una máquina mezcladora que trabaja en continuo, con preferencia en una extrusora, en especial en una extrusora de doble husillo, en una extrusora de rodillos planetarios, o en una máquina mezcladora dosificadora calentable de dos componentes. Son igualmente idóneas las conexiones en cascada de máquinas mezcladoras que trabajan en continuo o incluso en discontinuo. La máquina mezcladora estará diseñada según la

invención de modo que después de un corto período de residencia (permanencia) en ella se asegure un mezclado a fondo. La adición del prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, fundido, procesable por métodos termoplásticos, obtenido en el paso parcial A, y de los poliisocianatos por lo menos difuncionales se puede realizar por la misma entrada de la extrusora o por diferentes entradas, con preferencia por zonas sin presión.

5 Es favorable que los poliisocianatos por lo menos difuncionales se repartan finamente entre el prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, por ejemplo en forma de aerosol o de gotas finas.

10 En una máquina mezcladora y dosificadora de dos componentes se calienta el prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, y se transporta en estado fundido y temperatura constante como componente A, mientras que los poliisocianatos por lo menos difuncionales se acarrearán como componente B. El mezclado a fondo continuo se realiza en un cabezal mezclador dinámico o con preferencia en un tubo mezclador estático o en una combinación de procesos de mezclado dinámicos y estáticos.

15 Opcionalmente en el paso parcial B, durante el mezclado a fondo continuo del prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, en estado fundido, procesable por métodos termoplásticos, obtenido en el paso parcial A, con uno o varios poliisocianatos por lo menos difuncionales se pueden añadir y mezclar otros ingredientes de la formulación, por ejemplo cargas de relleno, resinas, en especial resinas de hidrocarburo que confieren pegajosidad, antioxidantes, filtros de protección a la luz, absorbentes UV, aditivos reológicos y auxiliares y aditivos diversos.

20 Durante y después del mezclado a fondo continuo del prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, en estado fundido, con uno o varios poliisocianatos por lo menos difuncionales, la reacción química que conduce al poliuretano reticulado progresa continuamente. La velocidad de reacción en estado no catalizado o en una catálisis moderada con un catalizador idóneo es suficientemente lenta de modo que durante un cierto tiempo todavía es posible la transformación por métodos termoplásticos. Durante este tiempo, que en general es del orden de minutos, tiene que realizarse el moldeo continuo de la mezcla químicamente reaccionante, caliente o muy caliente, para generar una película según el paso parcial C. Después del moldeo se enfría la película a temperatura ambiente, con lo cual solidifica, con independencia del progreso de la reacción de reticulación química. La reacción de reticulación sigue progresando también a temperatura ambiente hasta llegar a la finalización. La reacción de reticulación química finaliza definitivamente a temperatura ambiente en general al cabo de una o dos semanas. Una vez finalizada la reacción, el polímero resultante está tan reticulado que ya no puede fundirse de nuevo.

35 El moldeo continuo de la mezcla químicamente reaccionante, caliente o muy caliente, inmediatamente después del proceso de mezclado continuo del paso parcial B durante la fase de reacción química que progresa de modo continuo en estado fundido para formar una película que, cuando se enfría a temperatura ambiente, queda inmediatamente sólida y bobinable según el paso parcial C), se realiza con preferencia mediante una aplicación a rodillo o mediante la boquilla de una extrusora, pero también puede realizarse por otros procedimientos, por ejemplo con una rasqueta flotante (de tipo coma). La película moldeada se aplica en continuo sobre un material soporte móvil de tipo banda y después se bobina. El material soporte móvil de tipo banda puede ser por ejemplo una lámina antiadhesiva o un papel antiadhesivo. Pero puede ser también un material recubierto previamente con un adhesivo o con una capa funcional o un soporte o cualquier combinación de los materiales de tipo banda ya mencionados.

45 De modo sorprendente y no previsible para los expertos, ahora se ha encontrado que el procedimiento de la invención permite en un proceso de recubrimiento de termofusión (hot-melt) la fabricación de un polímero químicamente reticulado, pero todavía fluido en un grado apropiado para las aplicaciones de adhesivos, a temperaturas de recubrimiento relativamente bajas. En un grado apropiado para las aplicaciones de adhesivos significa que la tensión requerida para conseguir la deformación mecánica del polímero, por ejemplo un estiramiento longitudinal, disminuye con el tiempo cuando se mantiene esta deformación y tiene un trazado asintótico con respecto a un valor límite.

50 Dado que el prepolímero en especial ya contiene ramificaciones y además posee un peso molecular relativamente alto, de lo contrario no sería sólido a temperatura ambiente, los expertos tendrán que contar además con que después de añadir (dosificar) el poliisocianato a este prepolímero en forma de masa fundida, es decir, a temperaturas claramente superiores a la temperatura ambiente, se iniciará inmediatamente la gelificación, por consiguiente se formarán de inmediato estructuras reticuladas, que hacen imposible la continuación del mezclado a fondo y la siguiente aplicación del recubrimiento y el moldeo en forma de lámina. Que esto no ocurra fue algo imprevisible para los expertos.

60 Dado que, gracias al recubrimiento hot-melt, la capacidad de bobinado de la película no depende del progreso de la reacción ni de la velocidad de evaporación del disolvente, sino que depende únicamente de la velocidad de enfriamiento

to de la película, se pueden alcanzar grandes velocidades de recubrimiento, lo cual constituye una ventaja económica. Se evitan también los costes de calentamiento de un tramo del túnel de secado y los costes de incineración del disolvente o de recuperación del disolvente. Dado que en procedimiento de la invención se puede obtener el prepolímero incluso sin disolventes, esto permite ahorrar también los costes de la incineración o de la recuperación de los disolventes.

Debido a la ausencia de disolventes en el procedimiento de la invención se podrán fabricar en principio películas poliméricas de cualquier grosor, sin que la evaporación del disolvente provoque la formación de burbujas ni espuma. Dado que la adición continua de los poliisocianatos o del poliisocianato que producen la reticulación química al prepolímero hot-melt de poliuretano, ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, se realiza poco antes del moldeo de la mezcla en forma de película, no es necesario bloquear los grupos reactivos. Por consiguiente no quedan en la película agentes bloqueantes que puedan liberarse en un momento posterior y eventualmente molestar durante la aplicación.

Dado que la reticulación no se inicia desde fuera por radiación, por ejemplo por radiación UV o ESH, la formación del polímero puede conseguirse con propiedades prácticamente homogéneas cuando la película producida tiene un grosor grande o cuando la película contiene una gran cantidad de cargas de relleno. Las cargas de relleno pueden incorporarse en grandes cantidades, por ejemplo del orden del 50 % y más, no solo en el paso parcial A) sino también en el paso parcial B).

Debido a que un prepolímero hot-melt de poliuretano, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, por lo general tiene un peso molecular ponderal promedio menor que muchos otros polímeros procesables por métodos termoplásticos, podrá fundirse a temperaturas relativamente bajas y procesarse por métodos termoplásticos. Durante y después del moldeo de la masa fundida en forma de película no se producen por lo general diferencias en sentido longitudinal y transversal de la película que sean relevantes en el aspecto técnico adhesivo.

De modo sorprendente y no previsible para los expertos, gracias a la ramificación del prepolímero hot-melt ahora es posible la obtención de estructuras poliméricas reticuladas provistas al mismo tiempo de fracciones fluidas. Estas estructuras poliméricas conducen a propiedades viscoelásticas, como las requeridas en el sector de las cintas adhesivas, para conseguir fuerzas adhesivas elevadas y al mismo tiempo resistencias elevadas al cizallamiento. Como ya es sabido se requiere siempre un cierto grado de fluidez viscosa para generar adhesión sobre los sustratos a pegar. Se requiere igualmente un cierto grado de poder de recuperación elástica (cohesión) para poder resistir los esfuerzos de cizallamiento, en especial a temperatura elevada. Se pueden conseguir propiedades adhesivas ventajosas no solo cuando la capa adhesiva se ha diseñado para que tenga las propiedades viscoelásticas correspondientes, sino también cuando se aplica este mismo criterio a las demás capas de la cinta adhesiva, por ejemplo la capa soporte o la capa de imprimación. En cambio, los prepolímeros hot-melt sin ramificar conducen a la reticulación ya sea formando estructuras poliméricas de carácter elástico especial sin fracciones fluidas importantes, o bien formando estructuras poliméricas de fracciones fluidas muy elevadas y fracciones elásticas muy bajas. De este modo solamente se alcanzaría de modo insuficiente el grado apropiado para las aplicaciones adhesivas. Los polímeros que tienen un carácter elástico elevado fluyen muy poco sobre los sustratos, es decir, despliegan fuerzas escasas de adhesión. Si los prepolímeros hot-melt sin ramificar se reticulan poco o nada en absoluto, entonces tendrán un carácter elástico reducido y las fuerzas de cohesión serán muy escasas.

Un prepolímero hot-melt ramificado fabricado por el procedimiento de la invención puede reticularse con ventaja empleando solamente isocianatos difuncionales.

Otra ventaja del procedimiento de la invención estriba en que la película se pega por reacción sobre las demás capas de la cinta adhesiva durante la fase de la reticulación. Esto es posible porque durante el moldeo de la mezcla en el paso parcial C) y un cierto tiempo después, mientras dura la reacción progresiva continua, quedan todavía grupos NCO reactivos en la superficie de la película.

Con los ejemplos siguientes se pretende ilustrar la invención con mayor detalle, pero no limitarla a ellos.

Los siguientes métodos de ensayo se aplican para caracterizar brevemente las probetas preparadas con arreglo a los métodos descritos.

Cromatografía de infiltración a través de gel (GPC)

Para caracterizar los prepolímeros hot-melt de poliuretano, ramificados, provistos de grupos funcionales hidroxilo, procesables por métodos termoplásticos, del paso parcial A) se realizan las determinaciones de los pesos molecula-

res numéricos y ponderales promedio por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC). Las mediciones se realizan en la empresa Polymer Standards Service de Mainz.

- 5 El calibrado se realiza en todos los casos con poli(metacrilato de metilo). Las determinaciones se realizan con arreglo al método analítico AM 1005. Como eluyente se emplea THF con un 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético (TFAc). Se emplea como columna previa una columna del tipo PSS-SDV, 10 µm, diámetro interior 8,0 mm x longitud 50 mm y como columna analítica una PSS-SDV, 10 µm lineal, diámetro interior 8,0 mm x longitud 300 mm. Se emplea una bomba del tipo TSP P 100. El caudal es de 0,5 ml/min. La concentración aproximada de las muestras es de 1,5 g/l. El sistema de inyección es del tipo TSP AS 3000. El volumen inyectado es de 100 µl. La medición se efectúa a 23°C. El detector es del tipo Shodex RI 71. La evaluación se realiza con el programa PSS-WinGPC Unity, versión 7.20.

Análisis dinámico-mecánico (DMA) para determinar la viscosidad compleja (η^*)

- 15 Para caracterizar los prepolímeros hot-melt de poliuretano, ramificados, provistos de grupos funcionales hidroxilo, procesables por métodos termoplásticos, del paso parcial A) se realizan también determinaciones de la viscosidad compleja mediante un análisis dinámico-mecánico (DMA).

20 Las mediciones se realizan en un reómetro DSR 200 N de tensión de cizallamiento controlada de la empresa Rheometric Scientific, efectuando un ensayo oscilatorio con un esfuerzo de cizallamiento de oscilamiento sinusoidal, en un montaje de placa-placa. Se determina la viscosidad compleja con un barrido de temperaturas y una frecuencia de oscilación de 10 rad/s. La viscosidad compleja η^* se define de este modo: $\eta^* = G^* / \omega$, en la que G^* = módulo de cizallamiento complejo, ω = frecuencia angular).

- 25 Las demás definiciones son:

$$G^* = \sqrt{(G'')^2 + (G')^2}$$

en la que (G'' = módulo de viscosidad (módulo de atenuación), G' = módulo de elasticidad (módulo de almacenado)).

- 30 $G'' = \tau/\gamma \cdot \text{sen}(\delta)$
en la que τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación

- 35 $G' = \tau/\gamma \cdot \text{cos}(\delta)$
en la que τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación

$\omega = 2\pi \cdot f$
en la que f = frecuencia.

- 40 El grosor de las probetas analizadas es siempre de 1 mm. El diámetro de las probetas es de 25 mm en cada caso. El tensado previo se realiza con una fuerza de 3 N. La tensión aplicada a las probetas en todas las mediciones es de 2500 Pa.

45 Determinación de las propiedades de tracción en el ensayo de tracción-alargamiento

- 50 Se determinan las propiedades de alargamiento a la tracción de las películas de poliuretano químicamente reticulado obtenidas en el paso parcial C) y almacenadas a temperatura ambiente durante dos semanas, tanto en sentido longitudinal (sentido del moldeo), como en sentido transversal (sentido que forma un ángulo de 90° con el sentido de moldeo en el plano de la película).

- 55 Las mediciones se realizan con arreglo a la norma DIN EN ISO 527- de 1 a 3 con probetas normalizadas de tamaño 5A y con una velocidad de separación de las mordazas del dinamómetro de 300 mm/min. Se mide la resistencia a la tracción y el correspondiente alargamiento. La resistencia a la tracción es la fuerza máxima medida durante el estiramiento de la probeta, dividido por la sección inicial de dicha probeta y se indica en las unidades N/mm². El alargamiento en el ensayo de la resistencia a la tracción es la variación de longitud referida a la longitud inicial de la probeta cuando se aplica la fuerza máxima y se indica en las unidades %.

Determinación del comportamiento de relajación

Se determina el comportamiento de relajación de películas de poliuretano químicamente reticuladas obtenidas en el paso parcial C) y almacenadas a temperatura ambiente durante dos semanas, tanto en sentido longitudinal (sentido del moldeo), como en sentido transversal (sentido que forma un ángulo de 90° con el sentido de moldeo en el plano de la película). Los estudios del comportamiento de relajación se realizan también en un ensayo de tracción-alargamiento arreglo a la norma DIN EN ISO 527- de 1 a 3 con probetas normalizadas de tamaño 5A. Con una velocidad de separación de las mordazas de 100 mm/min se estira la probeta un 50 % en sentido longitudinal, porcentaje referido a la longitud inicial de la probeta. Se mide la tensión correspondiente en el momento de alcanzarse un alargamiento del 50 %. La tensión se define como la fuerza de tracción aplicada a la probeta, referida a la sección transversal inicial de la longitud a medir. El alargamiento del 50 % se sigue manteniendo. Después de un período de cinco minutos se determina de nuevo la tensión. La disminución porcentual de la tensión es la relajación:

relajación = 100 x (tensión inicial – tensión final) / tensión inicial.

Fuerza adhesiva

Se determina la fuerza adhesiva con arreglo al ensayo PSTC-101. Según este método se coloca la tira adhesiva a medir sobre un sustrato (acero), se comprime dos veces con un peso de 2 kg y después se arranca con un dinamómetro en condiciones definidas. El ángulo, desde el que estira la mordaza del dinamómetro, es de 90° en cada caso, la velocidad de arranque es de 300 mm/min. La fuerza necesaria para arrancar la cinta es la fuerza adhesiva, que se indica en las unidades N/cm. Las tiras adhesivas medidas estaban reforzadas por el reverso con una lámina de poliéster de 25 µm de grosor.

Ensayo de cizallamiento

El ensayo de cizallamiento se realiza con arreglo a la norma PSTC-107. Según este método se coloca la tira adhesiva a medir sobre un soporte (acero), se presiona sobre ella cuatro veces con un peso de 2 kg y después se somete a un esfuerzo constante de cizallamiento. Se determina la duración de la resistencia en minutos.

La superficie pegada es en cada caso de 13 x 20 mm. La fuerza de cizallamiento aplicada sobre esta superficie pegada es de 1 kg. La medición se realiza no solo a temperatura ambiente (23°C) sino también a 70°C. Las tiras adhesivas ensayadas están reforzadas por el reverso con una lámina de poliéster de 25 µm de grosor.

Los prepolímeros hot-melt de poliuretano reticulados, provistos de grupos funcionales hidroxilo, procesables por métodos termoplásticos, del paso parcial A) se preparan en la máquina mezcladora habitual, calentable y conectada al vacío, que tiene un agitador de tipo disco dentado (dissolver) de la empresa Molteni. Durante el mezclado, que dura en cada caso aprox. dos horas, se ajusta la temperatura de la mezcla aprox. entre 70°C y 100°C y para desgaseificar los componentes se conecta la mezcladora al vacío.

La reacción química continua de los prepolímeros hot-melt de poliuretano, ramificados, provistos de grupos funcionales hidroxilo, procesables por métodos termoplásticos, por mezclado continuo de la masa fundida con uno o varios poliisocianatos por lo menos difuncionales se realiza en una parte de los ensayos en una máquina calentable mezcladora y dosificadora de dos componentes, provista de un tubo mezclador estático calentable y bombas dosificadoras de engranajes, que arrojan un caudal máx. de aprox. 2 l/min y en otra parte de los ensayos en una extrusora de doble husillo de la empresa Leistritz, Alemania, tipo LSM 30/34. La máquina se calienta eléctricamente desde fuera aprox. entre 70°C y 90°C, se enfría con aire procedente de varias soplantes y está diseñada para asegurar un mezclado a fondo del prepolímero y el poliisocianato durante el corto período de permanencia en la extrusora. Para ello, los ejes mezcladores de la extrusora de doble husillo se disponen de manera que en ello se alternan los elementos transportadores con los mezcladores. La adición del correspondiente poliisocianato se realiza con un equipo dosificador apropiado, empleando auxiliares de dosificación en las zonas de acarreo sin presión de la extrusora de doble husillo.

Después de la mezcla químicamente reaccionante, de una temperatura de aprox. 80°C, del paso parcial B) de la extrusora de doble husillo (salida: boquilla redonda de 5 mm de diámetro) se realiza el moldeo para generar una película según el paso parcial C) directamente con la posterior máquina aplicadora de dos cilindros entre las dos láminas de poliéster de 50 µm de grosor, siliconadas por ambas caras, que se avanzan por debajo de la boquilla. En una parte de los ensayos, las láminas de poliéster de 50 µm de grosor, siliconadas por ambas caras, que se avanzan por debajo de la boquilla, se recubren previamente con el adhesivo de poliacrilato Durotac 280-1753 de la empresa National Starch con un grosor de 50 µm. Por lo tanto, la mezcla químicamente reaccionante, a una temperatura aprox. de 80°C, se aplica en estos ensayos como recubrimiento entre los adhesivos de poliuretano por contacto directo con ellos. La velocidad de avance se varía de 1 m/min a 20 m/min. Después del enfriamiento de la película y,

por tanto, de su solidificación se arranca de nuevo inmediatamente una de las láminas de poliéster siliconado por ambas caras que circula por debajo de la máquina. De este modo se dispone ya de una película bobinable.

5 Una parte de las películas bobinadas sobre la lámina de poliéster siliconada sin recubrimiento previo de adhesivo se desenrolla de nuevo al cabo de dos semanas de almacenaje a temperatura ambiente y se lamina con el adhesivo de poliacrilato Durotac 280-1753 de la empresa National Starch aplicado con rasqueta con un grosor de 50 µm sobre una lámina de poliéster siliconada. La laminación (doblado) se realiza sin ningún tratamiento previo. Los ensayos con el adhesivo de poliacrilato sirven para probar su utilización como capa soporte o capa funcional en una cinta adhesiva.

10 En la tabla 1 se recogen los materiales base empleados para la fabricación de la película de poliuretano reticulada químicamente, a saber, indicando el nombre comercial y el fabricante. Estas materias primas pueden adquirirse a cualquier suministrador del mercado.

15 Tabla 1: materiales básicos empleados para la fabricación de láminas de poliuretano reticulado químicamente

nombre comercial	base química	peso molecular numérico medio Mn (g/mol)	índice de OH o de NCO (moles OH/kg o moles NCO/kg)	fabricante/ proveedor
Voranol [®] P 400	polipropilenglicol, diol	400	4643	Dow
Voranol [®] 2000L	polipropilenglicol, diol	2000	989	Dow
Voranol [®] CP 6055	polipropilenglicol, triol	6000	491	Dow
MP-Diol [®]	2-metil-1,3-propanodiol	90,12	22193	Lyondell
Lutensol [®] AO7	oxoalcohol C ₁₃ C ₁₅ etoxilado	520	1961	BASF
Vestanat [®] IPDI	diisocianato de isoforona	222,3	8998	Degussa
Desmodur [®] N 3300	poliisocianato alifático basado en diisocianato de hexametileno	aprox. 579	5190	Bayer
Tinuvin [®] 292	amina impedida estéricamente, filtro solar y antioxidante			Ciba
Tinuvin [®] 400	derivado de triazina, absorbente UV			Ciba
Coscat [®] 83 Aerosil [®] R 202 Omyacarb [®] 4BG	trisneodecanoato de bismuto CAS nº 34264-26-6 ácido silícico pirogénico, creta molida hidrofugada			Caschem Evonik Omya

Ejemplos

20 Ejemplo 1

Para la fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente se utiliza el procedimiento del modo siguiente:

25 Paso parcial A)

El prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos se obtiene por mezclado homogéneo y, por tanto, reacción de los siguientes materiales de partida en las proporciones ponderales indicadas.

30 Tabla 2: composición des prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos del ejemplo 1

material de partida	fracción ponderal (% en peso)	número de grupos OH o NCO, referidos a la fracción ponderal porcentual	proporción porcentual del número de grupos OH y NCO entre sí	proporción porcentual del número de moléculas que llevan grupos OH o NCO entre sí (idealizada)*
Voranol P 400	17,23	80,00 mmoles de OH	21,82	22,31
Voranol CP 6055	48,88	24,00 mmoles de OH	6,54	4,46
MP-Diol	3,60	80,00 mmoles de OH	21,82	22,31
Voranol 2000L	8,09	8,00 mmoles de OH	2,18	2,23
Tinuvin 400	0,21			
Tinuvin 292	0,10			
Coscat 83	0,41			
Aerosil R 202	2,06			
Vestanat IPDI	19,42	174,72 mmoles NCO	47,64	48,70
suma	100,00	366,72	100,00	100,00

* calculada a partir de la proporción porcentual del número grupos OH entre sí en el supuesto muy idealizado de que el Voranol P400, el MP-Diol y el Voranol 2000L tiene exactamente una funcionalidad 2 y el Voranol CP 6055 tiene exactamente una funcionalidad 3.

5 En primer lugar se mezclan a una temperatura de 70°C y una presión de 100 mbares durante 1,5 horas todos los materiales de partida indicados, excepto el MP Diol y el Vestanat IPDI. A continuación se mezcla el MP Diol durante 15 min y después el Vestanat IPDI, también durante un período de 15 minutos. Por el calor de la reacción se calienta la mezcla a 100°C y una parte se almacena en un recipiente de depósito. Otra parte se procesa directamente en el paso parcial B).

10 La proporción NCO/OH es de 0,91. El punto de gelificación teórico se estima en 0,89. A pesar de superar el punto de gelificación teórico, el prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, resultante de la reacción, puede fundirse, es decir, puede procesarse por métodos termoplásticos. Como razón se supone que algunos de los polioles empleados tienen incluso fracciones monofuncionales. El 4,46 % de las moléculas que participan en la formación de la molécula del prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos son trifuncionales (consideración idealizada) y por consiguiente capaces de formar estructuras ramificadas. El 93,32 % de las moléculas que participan en la formación de la molécula del prepolímero hot-melt de poliuretano, ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, tienen un peso molecular relativo inferior o igual a 1000 (en la consideración idealizada).

20 El prepolímero resultante es sólido a temperatura ambiente. La viscosidad compleja η^* a temperatura ambiente (23°C) es de 22000 Pas y a 70°C es de 5500 Pas.

25 El peso molecular ponderal medio M_w es de 125000 g/mol, el peso molecular numérico medio M_n es de 17800 g/mol.

Paso parcial B)

30 Se alimenta en continuo el prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos del paso parcial A) a una extrusora de doble husillo calentada previamente a 80°C. Al mismo tiempo se dosifica en continuo el poliisocianato por el mismo punto de entrada de la extrusora de doble husillo en forma de gotas finas. Como poliisocianato dosificado se emplea en una parte de los ensayos el Vestanat IPDI, en otra parte el Desmodur N3300.

35 En los dos ensayos se ajusta la proporción NCO/OH a 1,05. Por consiguiente, las proporciones ponderales son las siguientes:

100 partes en peso de prepolímero : 2,99 partes en peso de Vestanat IPDI o
100 partes en peso de prepolímero : 5,18 partes en peso de Desmodur N 3300.

40 En los ensayos se realiza la mezcla y el transporte en continuo. El tiempo hasta la salida del material extruido de la extrusora es de aproximadamente dos minutos.

Paso parcial C)

ES 2 388 048 T3

5 El material extruido se vierte directamente en una máquina aplicadora de dos cilindros y se recubre entre dos láminas de poliéster siliconadas por ambas caras, que circulan por debajo, con lo cual se forma una película. El grosor de la película es de 1,0 mm. Después de enfriar la película a temperatura ambiente se bobina, pero previamente se retira una de las dos láminas de poliéster siliconada. En un ensayo complementario se aplica el recubrimiento entre dos láminas de poliéster siliconadas por ambas caras, que se han recubierto previamente con el adhesivo de poliacrilato Durotac 280-1753 de la empresa National Starch en un grosor de 50 µm, que circulan por debajo.

10 El grosor de la película es también en este caso de 1,0 mm y después de enfriarla a temperatura ambiente se bobina, pero previamente se retira una de las dos láminas de poliéster siliconada. Se almacenan las láminas bobinadas a temperatura ambiente durante dos semanas y después se someten a ensayo. Los resultados de los ensayos se recogen en la siguiente tabla 3.

	reacción del prepolímero con Vestanat IPDI		reacción del prepolímero con Desmodur N 3300	
	película sin adhesivo poliacrilato	película con Durotac 280-1753	película sin adhesivo poliacrilato	película con Durotac 280-1753
resistencia tracción longitudinal (N/mm ²)	0,3	n.b.	2,3	n.b.
resistencia tracción transversal (N/mm ²)	0,3	n.b.	2,4	n.b.
alargamiento longitudinal (%)	420	n.b.	480	n.b.
alargamiento transversal (%)	410	n.b.	490	n.b.
relajación longitudinal (%)	55	n.b.	46	n.b.
relajación transversal (%)	54	n.b.	48	n.b.
fuerza adhesiva, acero, ángulo de 90°, 300 mm/min (N/cm)	3,5	8,4	2,6	7,6
tiempo resistencia cizallamiento a temperatura ambiente (min)	2500	> 10000	2000	> 10000
tiempo resistencia cizallamiento a 70°C (min)	200	> 10000	250	> 10000
fusibilidad (ensayo a 200°C)	no funde	no funde	no funde	no funde

n.b. = no determinable

15 A título comparativo, la fuerza adhesiva del adhesivo Durotac 280-1753, aplicado sobre una lámina de poliéster de 25 µm de grosor es de 5,9 N/cm.

Ejemplo 2

20 Para la fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente se utiliza el procedimiento del modo siguiente:

Paso parcial A)

25 El prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, contiene esta vez un agente para interrumpir las cadenas, se obtiene por mezclado homogéneo y, por tanto, reacción de los siguientes materiales de partida en las proporciones ponderales indicadas.

30 Tabla 4: composición des prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos del ejemplo 2

material de partida	fracción ponderal (% en peso)	número de grupos OH o NCO, referidos a la fracción ponderal porcentual	proporción porcentual del número de grupos OH y NCO entre sí	proporción porcentual del número de moléculas que llevan grupos OH o NCO entre sí (idealizada)*
Voranol P 400	16,69	77,48 mmoles de OH	21,21	21,39
Voranol CP 6055	47,34	23,25 mmoles de OH	6,37	4,27
MP Diol	3,49	77,40 mmoles de OH	21,19	21,37
Voranol 2000L	7,84	7,75 mmoles de OH	2,12	2,14
Lutensol® AO7	2,47	4,84 mmoles de OH	1,33	2,68
Tinuvin 400	0,21			
Tinuvin 292	0,10			
Coscat 83	0,41			
Aerosil R 202	2,06			
Vestanat IPDI	19,40	174,52 mmoles NCO	47,78	48,15
suma	100,00	365,24	100,00	100,00

* calculada a partir de la proporción porcentual del número grupos OH entre sí en el supuesto muy idealizado de que el Voranol P400, el MP Diol y el Voranol 2000L tiene exactamente una funcionalidad 2, el Voranol CP 6055 tiene exactamente una funcionalidad 3 y el Lutensol AO7 tiene una funcionalidad de 1.

5 En primer lugar se mezclan a una temperatura de 70°C y una presión de 100 mbares durante 1,5 horas todos los materiales de partida indicados, excepto el MP Diol y el Vestanat IPDI. A continuación se mezcla el MP Diol durante 15 min y después el Vestanat IPDI, también durante un periodo de 15 minutos. Por el calor de la reacción se calienta la mezcla a 100°C y una parte se almacena en un recipiente de depósito. Otra parte se procesa directamente en el paso parcial B).

10 La proporción NCO/OH es de 0,92. El punto de gelificación teórico se estima en 0,89. A pesar de superar el punto de gelificación teórico, el prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, resultante de la reacción, puede fundirse, es decir, puede procesarse por métodos termoplásticos. Como razón se supone que algunos de los polioles empleados tienen incluso fracciones monofuncionales. El 4,27 % de las moléculas que participan en la formación de la molécula del prepolímero de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos son trifuncionales (consideración idealizada) y por

15 consiguiente capaces de formar estructuras ramificadas. El 93,59 % de las moléculas que participan en la formación de la molécula del prepolímero hot-melt de poliuretano, ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, tienen un peso molecular relativo inferior o igual a 1000 (en la consideración idealizada).

20 El prepolímero resultante es sólido a temperatura ambiente. La viscosidad compleja a temperatura ambiente (23°C) es de 20000 Pas y a 70°C es de 4800 Pas.

25 El peso molecular ponderal medio M_w es de 115000 g/mol, el peso molecular numérico medio M_n es de 16400 g/mol.

Paso parcial B)

30 Se alimenta en continuo el prepolímero hot-melt de poliuretano ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos del paso parcial A) a una extrusora de doble husillo calentada previamente a 80°C. Al mismo tiempo se dosifica en continuo el poliisocianato por el mismo punto de entrada de la extrusora de doble husillo en forma de gotas finas. Como poliisocianato dosificado se emplea en una parte de los ensayos el Vestanat IPDI, en otra parte el Desmodur N3300.

35 En los dos ensayos se ajusta la proporción NCO/OH a 1,05. Por consiguiente, las proporciones ponderales son las siguientes:

100 partes en peso de prepolímero : 2,88 partes en peso de Vestanat IPDI o
100 partes en peso de prepolímero : 4,99 partes en peso de Desmodur N 3300.

40 En los ensayos se realiza la mezcla y el transporte en continuo. El tiempo hasta la salida del material extruido de la extrusora es de aproximadamente dos minutos.

Paso parcial C)

El material extruido se vierte directamente en una máquina aplicadora de dos cilindros y se recubre entre dos láminas de poliéster siliconadas por ambas caras, que circulan por debajo, con lo cual se forma una película. El grosor de la película es de 1,0 mm. Después de enfriar la película a temperatura ambiente se bobina, pero previamente se retira una de las dos láminas de poliéster siliconada. En un ensayo complementario se aplica el recubrimiento entre dos láminas de poliéster siliconadas por ambas caras, que se han recubierto previamente con el adhesivo de poliacrilato Durotac 280-1753 de la empresa National Starch en un grosor de 50 µm, que circulan por debajo.

El grosor de la película es también en este caso de 1,0 mm y después de enfriarla a temperatura ambiente se bobina, pero previamente se retira una de las dos láminas de poliéster siliconada. Se almacenan las láminas bobinadas a temperatura ambiente durante dos semanas y después se someten a ensayo. Los resultados de los ensayos se recogen en la siguiente tabla 5.

	reacción del prepolímero con Vestanat IPDI		reacción del prepolímero con Desmodur N 3300	
	película sin adhesivo poliacrilato	película con Durotac 280-1753	película sin adhesivo poliacrilato	película con Durotac 280-1753
resistencia tracción longitudinal (N/mm ²)	0,2	n.b.	1,8	n.b.
resistencia tracción transversal (N/mm ²)	0,2	n.b.	1,9	n.b.
alargamiento longitudinal (%)	680	n.b.	760	n.b.
alargamiento transversal (%)	670	n.b.	770	n.b.
relajación longitudinal (%)	67	n.b.	64	n.b.
relajación transversal (%)	65	n.b.	64	n.b.
fuerza adhesiva, acero, ángulo de 90°, 300 mm/min (N/cm)	4,7	8,4	2,9	7,3
tiempo resistencia cizallamiento a temperatura ambiente (min)	1100	>10000	2200	9500
tiempo resistencia cizallamiento a 70°C (min)	50	5000	250	8950
fusibilidad (ensayo a 200°C)	no funde	no funde	no funde	no funde

n.b. = no determinable

A título comparativo, la fuerza adhesiva del adhesivo Durotac 280-1753, aplicado sobre una lámina de poliéster de 25 µm de grosor es de 5,9 N/cm.

Ejemplo comparativo 1

Para la fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente se utiliza el procedimiento del modo siguiente:

Paso parcial A)

El prepolímero hot-melt de poliuretano no ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos se obtiene por mezclado homogéneo y, por tanto, reacción de los siguientes materiales de partida en las proporciones ponderales indicadas.

Tabla 6: composición des prepolímero de poliuretano no ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos del ejemplo comparativo 1

material de partida	fracción ponderal (% en peso)	número de grupos OH o NCO, referidos a la fracción ponderal porcentual	proporción porcentual del número de grupos OH y NCO entre sí	proporción porcentual del número de moléculas que llevan grupos OH o NCO entre sí (idealizada)*
Voranol P 400	24,57	114,08 moles de OH	22,29	22,29
MPDiol	5,14	114,00 moles de OH	22,27	22,27
Voranol 2000L	40,38	39,93 moles de OH	7,80	7,80
Tinuvin 400	0,21			
Tinuvin 292	0,10			
Coscat 83	0,42			
Aerosil R 202	2,08			
Vestanat IPDI	27,10	243,89 moles de NCO	47,64	47,64
suma	100,00	511,90	100,00	100,00

* calculada a partir de la proporción porcentual del número grupos OH entre sí en el supuesto muy idealizado de que el Voranol P400, el MP Diol y el Voranol 2000L tiene exactamente una funcionalidad 2.

5 En primer lugar se mezclan a una temperatura de 70°C y una presión de 100 mbares durante 1,5 horas todos los materiales de partida indicados, excepto el MP Diol y el Vestanat IPDI. A continuación se mezcla el MP Diol durante 15 min y después el Vestanat IPDI, también durante un período de 15 minutos. Por el calor de la reacción se calienta la mezcla a 100°C y una parte se almacena en un recipiente de depósito. Otra parte se procesa directamente en el paso parcial B).

10 La proporción NCO/OH es de 0,91. El punto de gelificación teórico se estima en 1,0. El prepolímero hot-melt de poliuretano no ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, resultante de la reacción, es sólido a temperatura ambiente y puede fundirse, es decir, puede procesarse por métodos termoplásticos. Como razón se supone que algunos de los polioles empleados tienen incluso fracciones monofuncionales. En la formación de la molécula del prepolímero de poliuretano no ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos no participan moléculas trifuncionales (el 0 % de las moléculas que participan son trifuncionales). Por consiguiente, no se forman estructuras ramificadas. El 92,20 % de las moléculas que participan en la formación de la molécula del prepolímero hot-melt de poliuretano, ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, tienen un peso molecular relativo inferior o igual a 1000 (en la consideración idealizada).

20 El prepolímero resultante es sólido a temperatura ambiente. La viscosidad compleja η^* a temperatura ambiente (23°C) es de 16000 Pas y a 70°C es de 500 Pas.

El peso molecular ponderal medio M_w es de 75000 g/mol, el peso molecular numérico medio M_n es de 14800 g/mol.

25 Paso parcial B)

30 Se alimenta en continuo el prepolímero hot-melt de poliuretano no ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos del paso parcial A) a una extrusora de doble husillo calentada previamente a 80°C. Al mismo tiempo se dosifica en continuo el poliisocianato por el mismo punto de entrada de la extrusora de doble husillo en forma de gotas finas. Como poliisocianato dosificado se emplea en una parte de los ensayos el Vestanat IPDI, en otra parte el Desmodur N3300.

En los dos ensayos se ajusta la proporción NCO/OH a 1,05. Por consiguiente, las proporciones ponderales son las siguientes:

35 100 partes en peso de prepolímero : 4,20 partes en peso de Vestanat IPDI o
100 partes en peso de prepolímero : 7,28 partes en peso de Desmodur N 3300.

40 En los ensayos se realiza la mezcla y el transporte en continuo. El tiempo hasta la salida del material extruido de la extrusora es de aproximadamente dos minutos.

Paso parcial C)

45 El material extruido se vierte directamente en una máquina aplicadora de dos cilindros y se recubre entre dos láminas de poliéster siliconadas por ambas caras, que circulan por debajo, con lo cual se forma una película. El grosor de la película es de 1,0 mm. Después de enfriar la película a temperatura ambiente se bobina, pero previamente se retira una de las dos láminas de poliéster siliconada. En un ensayo complementario se aplica el recubrimiento entre

dos láminas de poliéster siliconadas por ambas caras, que se han recubierto previamente con el adhesivo de poliacrilato Durotac 280-1753 de la empresa National Starch en un grosor de 50 µm, que circulan por debajo.

- 5 El grosor de la película es también en este caso de 1,0 mm y después de enfriarla a temperatura ambiente se bobina, pero previamente se retira una de las dos láminas de poliéster siliconada. Se almacenan las láminas bobinadas a temperatura ambiente durante dos semanas y después se someten a ensayo. Los resultados de los ensayos se recogen en la siguiente tabla 7.

	reacción del prepolímero con Vestanat IPDI		reacción del prepolímero con Desmodur N 3300	
	película sin adhesivo poliacrilato	película con Durotac 280-1753	película sin adhesivo poliacrilato	película con Durotac 280-1753
resistencia tracción longitudinal (N/mm ²)	0,2	n.b.	0,9	n.b.
resistencia tracción transversal (N/mm ²)	0,2	n.b.	0,7	n.b.
alargamiento longitudinal (%)	1180	n.b.	980	n.b.
alargamiento transversal (%)	1210	n.b.	990	n.b.
relajación longitudinal (%)	95	n.b.	89	n.b.
relajación transversal (%)	94	n.b.	91	n.b.
fuerza adhesiva, acero, ángulo de 90°, 300 mm/min (N/cm)	3,5	7,4	2,2	5,6
tiempo resistencia cizallamiento a temperatura ambiente (min)	100	120	210	320
tiempo resistencia cizallamiento a 70°C (min)	<1	<1	5	7
fusibilidad (ensayo a 200°C)	Funde	funde	no funde	no funde

- 10 n.b. = no determinable

A título comparativo, la fuerza adhesiva del adhesivo Durotac 280-1753, aplicado sobre una lámina de poliéster de 25 µm de grosor es de 5,9 N/cm.

- 15 Utilizando un prepolímero de poliuretano no ramificado, provisto de grupos funcionales hidroxilo, procesable por métodos termoplásticos, las fuerzas de cohesión de la película de poliuretano son muy escasas cuando en el paso parcial B se reticula con un poliisocianato trifuncional. La consecuencia es que los tiempos de resistencia en el ensayo de cizallamiento, en especial a 70°C, son muy bajos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente, que consta de los pasos parciales siguientes:
- 5 A) reacción química de una mezcla que contiene varios polioles con uno o varios poliisocianatos, por lo menos uno de los polioles o por lo menos uno de los poliisocianatos contiene moléculas trifuncionales o de funcionalidad superior y la proporción entre el número total de grupos isocianato y el número total de grupos hidroxilo es inferior a 1,0, formándose un producto de reacción provisto de grupos funcionales hidroxilo, susceptible de fusión, que a continua-
- 10 ción se llamará prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo,
B) introducción del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo y de uno o varios poliisocianatos en una máquina mezcladora que trabaja en continuo, dentro de dicha máquina mezcladora tiene lugar una reacción química del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo en estado fundido con los poliisocianatos,
- 15 C) aplicación de la masa fundida, que sale de la máquina mezcladora, en forma de recubrimiento sobre un material de tipo banda que avanza debajo de dicha máquina o entre dos materiales de tipo banda que avanzan debajo de dicha mecánica, con lo cual progresa la reacción iniciada en el paso parcial B).
2. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción provisto de grupos hidroxilo, fusible, del paso A) está ramificado.
- 20 3. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción entre los grupos isocianato y el número total de grupos hidroxilo de los poliisocianatos y polioles que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo se sitúa en un valor mayor que 0,90 y menor que 0,98.
- 25 4. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción numérica de las moléculas de tres o más grupos funcionales, que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos hidroxilo, se sitúa por lo menos en el 0,5 %.
- 30 5. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción numérica de las moléculas de peso molecular relativo inferior o igual a 1000, que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos hidroxilo, se sitúa por lo menos en el 70 %.
- 35 6. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polioles, que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, en una fracción ponderal superior al 70 % en peso son polieterpolioles, porcentaje referido al peso total de los polioles.
- 40 7. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo intervienen, aparte de los polioles, otros compuestos reactivos con los isocianatos.
- 45 8. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos uno de los poliisocianatos, que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, tiene dos o más grupos funcionales isocianato.
- 50 9. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los poliisocianatos, que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, en una fracción ponderal superior al 70 % en peso son de tipo alifático o cicloalifático, porcentaje referido al peso total de los poliisocianatos.
- 55 10. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los poliisocianatos, que participan en la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, en una fracción ponderal superior al 70 % en peso contienen el diisocianato de isoforona, porcentaje referido al peso total de los poliisocianatos.
- 60

11. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo se realiza con la adición de un catalizador.
- 5 12. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo se realiza con la adición de un catalizador que contiene bismuto y carbono.
- 10 13. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo contiene cargas de relleno, resinas, auxiliares y aditivos.
- 15 14. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción entre el número total de los grupos isocianato y el número total de los grupos hidroxilo durante la reacción química del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo en masa fundida con los poliisocianatos dentro de una máquina mezcladora que trabaja en continuo se sitúa entre un valor superior a 0,90 y un valor inferior a 1,2.
- 20 15. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción química del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo en masa fundida con uno o varios poliisocianatos se realiza en continuo dentro de una extrusora.
- 25 16. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción química del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo en masa fundida con uno o varios poliisocianatos se realiza en continuo dentro de una máquina mezcladora y dosificadora de dos componentes.
- 30 17. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la viscosidad compleja del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo medida a 23°C y con una velocidad de 10 rad/segundo es mayor que 8000 Pas.
- 35 18. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la viscosidad compleja del prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo, medida a 70°C y con una velocidad de 10 rad/segundo es mayor que 300 Pas.
- 40 19. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la lámina de poliuretano reticulado tiene un grosor comprendido entre 20 µm y 3000 µm.
- 45 20. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fabricación se realiza sin disolventes.
- 50 21. Procedimiento de fabricación de una lámina de poliuretano reticulado químicamente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción química que genera el prepolímero hot-melt de poliuretano provisto de grupos funcionales hidroxilo se realiza en continuo según el paso parcial A).
- 55 22. Uso de una lámina de poliuretano reticulado químicamente, que puede obtenerse por el procedimiento de las reivindicaciones de 1 a 21, como capa soporte de una cinta adhesiva o de un artículo autoadhesivo.
23. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 21, caracterizado porque la película de poliuretano reticulado químicamente obtenido de este modo se utiliza como capa adhesiva en una cinta adhesiva o en artículo autoadhesivo.
24. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 21, caracterizado porque la película de poliuretano reticulado químicamente obtenido de este modo se utiliza como capa funcional en una cinta adhesiva o en un artículo autoadhesivo.