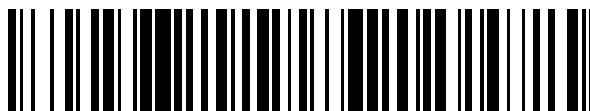


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 392**

51 Int. Cl.:

C08G 18/70 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08K 5/21 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2009** **E 09726954 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013** **EP 2262843**

54 Título: **Adhesivos termofusibles**

30 Prioridad:

03.04.2008 DE 102008017036

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

30.10.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**LEIMENSTOLL, MARC CHRISTIAN;
DÖRR, SEBASTIAN;
KARAFILIDIS, CHRISTOS y
REICHERT, PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 427 392 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos termofusibles

La presente invención se refiere a preparaciones reactivas que contienen componentes de poliuretano isocianatofuncionales. Estas preparaciones, que pueden usarse, entre otras aplicaciones, como adhesivos termofusibles, presentan una formación acelerada de resistencia inicial y resistencias mecánicas más altas.

Las preparaciones de poliuretano reactivas son un grupo de productos con un fuerte crecimiento dentro de las aplicaciones de poliuretanos como agentes de recubrimiento, espumantes, espesantes y particularmente como adhesivos termoplásticos, también denominados adhesivos termofusibles.

Para su síntesis se usan preferentemente poliéster- y/o polieterpolioles lineales en combinación con un exceso de poliisocianatos, preferentemente diisocianatos.

La ventaja de esta clase de productos consiste sobre todo en la ausencia de disolventes, lo que posibilita la aplicación de los productos con calor con viscosidades relativamente reducidas, a pesar de obtener una alta resistencia inicial, y después de un periodo relativamente corto, debido a la reacción adicional con la humedad, la obtención de compuestos adhesivos con una resistencia al calor muy elevada, muy por encima de las temperaturas de aplicación, y una resistencia a disolventes excelente.

Es esencial para un buen perfil de propiedades de los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos su capacidad, en caso de enfriamiento, de formar resistencias cohesivas muy rápidas (resistencias iniciales), lo que permite una manipulación de las partes ensambladas inmediatamente después del ensamblaje. A este respecto, para muchas aplicaciones es necesaria una formación de resistencia particularmente rápida, para, por ejemplo, posibilitar en el caso de tiempos de ciclo cortos un procesamiento posterior en continuo o poder absorber fuerzas de retroceso del sustrato sin que aparezcan fenómenos de despegue.

Para la formación de resistencias iniciales son responsables, como en el caso de todos los adhesivos termofusibles, solo fenómenos físicos, debido a que en un intervalo de segundos o minutos no se desarrolla ningún proceso químico esencial. En el caso de estos procesos físicos se trata, por una parte, del fuerte aumento de la viscosidad que se desarrolla de forma continua que se obtiene con la disminución de la temperatura, por otra parte, en el caso de usar componentes cristalinos, de un efecto de recristalización que conduce a un salto en el aumento de la resistencia.

El endurecimiento propio de adhesivos termofusibles de PUR reactivos, es decir, la reacción de reticulación de los componentes entre sí, se realiza en un periodo de horas a días mediante reacción de los grupos isocianato con agua del ambiente o de los sustratos adheridos entre sí dando poliureas. Los adhesivos termofusibles de PUR son después solo limitadamente fundibles o solubles en disolventes. Debido a esto, los adhesivos endurecidos tienen una buena resistencia al calor y resistencia frente a productos químicos tales como plastificantes, disolventes, aceites o combustibles.

Para formar una resistencia inicial rápidamente, en el caso de adhesivos termofusibles reactivos, se recurre a polioles, cuya concentración en el adhesivo termofusible es lo suficiente alta y su transición de primer o segundo orden (T_m o T_v) se encuentra a temperaturas relativamente altas. A este respecto, debe indicarse que la transición de primer o segundo orden también se realiza en un adhesivo termofusible formulado y no se atenúa mediante, por ejemplo, la miscibilidad del poliol cristalizante en la totalidad del sistema.

Los adhesivos termofusibles a base de poliésteres cristalinos tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 3 827 224 (correspondiente al documento EP-A 0 354 527) destacan por un tiempo abierto muy corto y una formación rápida asociada al mismo de resistencia inicial. Esto se logra mediante el uso de ésteres a base de ácido dodecanodioico, que son conocidos por tener una cinética de recristalización muy rápida y un punto de fusión elevado.

Por el documento WO2005/066256 se sabe que las temperaturas de transición, así como las entalpías de recristalización, de polímeros termoplásticos, semicristalinos, de alto peso molecular, tales como, por ejemplo, poliolefinas o poliésteres, pueden aumentarse añadiendo agentes de nucleación. Por medio de los mismos se pueden mejorar, por ejemplo, la deformabilidad y, con ello, los tiempos de ciclo en el moldeo por inyección.

El efecto de agentes de nucleación en la resistencia inicial de elastómeros de poliuretano termoplásticos de alto peso molecular que contienen disolvente se describe en la publicación "Initial Bond Strength of Polyurethane Contact Adhesives" (Adv. Urethane Sci. Tec., 1992, 11, 192-216).

Respecto al efecto de nanoureas sobre el comportamiento de recristalización de prepolímeros terminados en NCO de bajo peso molecular que contienen componentes de poliol cristalinos o semicristalinos y/o amorfos, no obstante, hasta la fecha no se sabe nada.

El objetivo en el que se basa la invención era modificar formulaciones de adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos de modo que se realice una formación de resistencia inicial rápida. Esto debería lograrse debido a que la formulación tiene una temperatura de recristalización más alta del componente de poliol cristalino y/o parcialmente cristalino del adhesivo termofusible de poliuretano.

- 5 Se ha hallado, sorprendentemente, que los denominados a continuación sistemas de adhesivos termofusibles a base de poliesterpolioles cristalinos o semicristalinos, o mezclas de estos con polioles cristalinos, semicristalinos, amorfos, líquidos u otros componentes mediante modificación con nanoureas se caracterizan, en comparación con formulaciones sin modificación con nanoureas, por una formación particularmente rápida de resistencia inicial.

- 10 Esto es particularmente sorprendente, debido a que las temperaturas de recristalización de poliésteres puros con o sin adición de nanoureas se diferencian poco y la entalpía de recristalización disminuye con un contenido creciente de nanourea (Tabla 2).

Un objeto de la invención son preparaciones a base de productos de reacción de (A) isocianatos con (B) poliesterpolioles cristalinos o semicristalinos, dado el caso en mezcla con polioles cristalinos, semicristalinos, amorfos o líquidos de otro tipo u otros componentes, que contienen al menos un producto de reacción de

- 15 A) al menos un isocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático, preferentemente con un contenido de grupos NCO libres del 5 al 60 % en peso (con respecto a A) y

B) un poliol o mezcla de polioles que contiene al menos un poliol, así como del 0,001 al 50 % en peso con respecto a la cantidad total de B) de nanourea, eligiéndose la relación de A a B de modo que la relación molar de NCO a OH sea > 1 .

- 20 La preparación de las composiciones se realiza, por ejemplo, mezclando los polioles B) y los isocianatos A), eligiéndose la relación de A a B de modo que la relación molar de NCO a OH sea > 1 , preferentemente de 1,2 a 4,0, de modo particularmente preferente de 1,3 a 3,0, y la mezcla homogénea se envasa o se agita hasta obtener un valor de NCO constante y después se envasa. Como temperatura de reacción preferente se elige de 60 a 150 °C, preferentemente de 80 a 130 °C. La fabricación de las preparaciones también puede realizarse en continuo en una cascada de recipientes con agitación o equipos de mezcla adecuados, tales como, por ejemplo, mezcladores de giro rápido según el principio de rotor-estator o un mezclador estático.

También es posible modificar los polioles o la mezcla de polioles B) o una parte de los mismos con un déficit de A) y después de completar la reacción hacer reaccionar los polioles que contienen grupos uretano con un exceso de A) dando una composición que contiene grupos isocianato.

- 30 También es posible llevar a cabo la reacción de los polioles B) con los isocianatos A) en presencia de hasta el 5 % en peso de, por ejemplo, trimerizados de diisocianatos alifáticos y/o aromáticos, tales como, por ejemplo, HDI, o añadir dichos trimerizados después de completar la prepolymerización.

- 35 También son un objeto de la invención preparaciones que contienen las composiciones según la invención o el uso de composiciones según la invención como, o en, por ejemplo, espesantes, agentes de recubrimiento, espumantes, así como adhesivos, en particular adhesivos termoplásticos, tales como por ejemplo como adhesivos de sujeción para fijar de forma provisional componentes, en general como adhesivos para papel, especialmente como adhesivos de encuadernación o adhesivos para la fabricación de sacos de válvulas de fondo cruzado, hojas compuestas o laminados o como colas para bordes, o en su fabricación.

- 40 Las preparaciones según la invención pueden modificarse con la reacción con catalizadores activables por humedad, otras cargas inorgánicas u orgánicas, agentes de nucleación, aditivos, coadyuvantes, tensioactivos, colorantes, resinas, polímeros reactivos y no reactivos, estabilizantes, agentes fotoprotectores, agentes antioxidantes, biocidas, pigmentos y/o aceites extensores del modo habitual.

- 45 Los isocianatos adecuados como componente de isocianato A) son, por ejemplo, aquellos con un contenido de isocianato del 5 al 60 % en peso (con respecto al isocianato) con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatoheptano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatoheptano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-2-metiletil)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-benceno o sus mezclas. Por supuesto, también pueden usarse poliisocianatos, tratándose en este caso, por ejemplo, de compuestos de peso molecular alto con grupos isocianato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazintriona, oxadiazintriona y/o uretdiona a base de los diisocianatos mencionados anteriormente.

Diisocianatos preferentes como componente de isocianato A) son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).

- 5 Diisocianatos particularmente preferentes como componente de isocianato A) son 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) y/o una mezcla de los mismos.

Por un poliol o una mezcla de polioles B) se entiende en el marco de la presente invención un poliol con más de un grupo OH, preferentemente dos grupos OH terminales. Dichos polioles son conocidos por el experto. Son preferentes los poliesterpolioles. Pueden prepararse mediante rutas conocidas, por ejemplo a partir de ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos o a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y uno o varios dioles. También pueden usarse los derivados correspondientes, tales como, por ejemplo, lactonas, ésteres de alcoholes inferiores o anhídridos. Ejemplos de productos de partida adecuados son ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido glutámico, anhídrido de ácido glutámico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido de ácido ftálico, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ε-caprolactona.

- 15 Los poliesterpolioles son, a temperatura ambiente, bien líquidos (temperatura de transición vítrea $T_v < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) o bien sólidos. A este respecto, a temperatura ambiente los poliesterpolioles sólidos son bien amorfos (temperatura de transición vítrea $T_v > 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) o bien cristalizantes.

Los poliesteres cristalizantes adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales con al menos 2 átomos de carbono, preferentemente al menos 6 átomos de carbono, de modo particularmente preferente de 6 a 14 átomos de carbono por molécula tales como, por ejemplo, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico, preferentemente ácido adípico y ácido dodecanodioico y dioles lineales con al menos 2 átomos de carbono, preferentemente al menos 4 átomos de carbono, de modo particularmente preferente 4-6 átomos de carbono por molécula, preferentemente con un número par de átomos de carbono tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. También pueden mencionarse los derivados de policaprolactona a base de moléculas iniciales bifuncionales tales como, por ejemplo, 1,6-hexanodiol, como particularmente adecuados.

Los poliesterpolioles amorfos adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de ácido adípico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, etilenglicol, neopentilglicol y propanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilo.

Los poliesterpolioles líquidos a temperatura ambiente adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de ácido adípico, etilenglicol, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol.

- 30 Como polieterpolioles son adecuados los poliéteres habituales en la química de poliuretanos, tales como, por ejemplo, los compuestos de adición o de adición mixtos de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno o epíclorohidrina, preferentemente de óxido de etileno y/u óxido de propileno, preparados usando moléculas de partida dihidroxílicos a hexahidroxílicos tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol o aminas que presentan enlaces 1- a 4-NH. Preferentemente se pueden mencionar los aductos de óxido de propileno y/u óxido de etileno bifuncionales, así como politetrahidrofurano. Dichos polieterpolioles y su preparación son conocidos por el experto.

Las nanoureas son partículas de poliurea dispersadas, reticuladas transversalmente, de escala nanométrica. La preparación de dispersiones de nanourea acuosas se describe en el documento WO-A 2005/063873. A este respecto se proporcionan isocianatos hidrófilos en presencia de un catalizador en agua, con lo que tiene lugar una reticulación transversal dentro de las partículas dispersadas por medio de enlaces de urea.

- 40 La preparación del poliol o la mezcla de polioles B) que contiene nanoureas se describe en el documento DE-A 100 200 700 4769. A este respecto, se trata de partículas de nanourea reticuladas transversalmente y al menos un medio de dispersión, que presenta al menos uno, preferentemente dos, grupos reactivos frente a grupos isocianato, siendo la proporción de agua, con respecto a la dispersión, del 0 al 5 % en peso.

- 45 Ejemplos de los medios de dispersión descritos son poliesterpolioles, poliacrilatopolioles, poliuretanopolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles, poliesterpoliacrilatopolioles, poliuretanopoliacrilatopolioles, poliuretanopoliesterpolioles, poliuretanopolieterpolioles, poliuretanopolicarbonatopolioles y poliesterpolicarbonatopolioles.

50 Como medio de dispersión son preferentes sustancias que pueden mezclarse con dispersiones de nanourea acuosas y que se puede eliminar el agua de su mezcla con la dispersión de nanourea acuosa, tales como, por ejemplo, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles y polioles de cadena corta.

- 55 Ejemplos de polioles de cadena corta adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidratado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol o éster neopentilglicólico del ácido

hidroxipiválico. Los polioles de cadena corta preferentes son 1,4- o 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano.

Ejemplos de alcoholes monohidroxílicos adecuados son etanol, n-butanol, n-propanol, etilenglicolmonobutiléter (2-butoxi-etanol), dietilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, alcohol diacetónico, alcohol bencílico, alcohol amílico, ciclohexanol, alcohol furfurílico, o-cresol, m-cresol, p-cresol y fenol. Los alcoholes monohidroxílicos preferentes son etilenglicolmonobutiléter, alcohol diacetónico, alcohol amílico o ciclohexanol.

Como medio de dispersión son particularmente preferentes poliesterpolioles tales como, por ejemplo, los policondensados conocidos de por sí de di- y dado el caso tri- y tetraoles y ácidos di- y dado el caso tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En vez de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos de los ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de los ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, siendo preferentes hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol y éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico. Además, también pueden usarse polioles tales como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato. Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Como fuente de ácido se pueden usar también los anhídridos correspondientes. Siempre que la funcionalidad promedio de los polioles que se van a esterificar sea ≥ 2 , pueden usarse adicionalmente también ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico. Los ácidos preferentes son ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. A este respecto, son particularmente preferentes el ácido adípico, el ácido isoftálico y el ácido trimelítico. Ácidos hidroxicarboxílicos que también pueden usarse como reactivos en la preparación de un poliesterpoliol con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico o ácido hidroxisteárico y similares. Son lactonas adecuadas caprolactona, butirólactona y homólogos. Es preferente la caprolactona.

Poliesterpolioles particularmente preferentes son aquellos a base de ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tetrahidroftálico como componente de ácido y etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4- o 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano como componente de alcohol.

También son preferentes como medio de dispersión policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, usándose preferentemente policarbonatodios con pesos moleculares promedio en número M_n de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Estos pueden obtenerse mediante la reacción de derivados de ácido carbónico tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con polioles, preferentemente dioles. Ejemplos de dioles de este tipo son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente. Preferentemente, los componentes de diol contienen del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, siendo preferentes 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Dichos derivados de hexanodiol son a base de hexanodiol y presentan, además de grupos OH terminales, grupos éster o éter. Dichos derivados se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o mediante la esterificación de hexanodiol consigo mismo dando di- o trihexilenglicol. En vez de policarbonatodios puros, o adicionalmente a los mismos, también pueden usarse polieterpolicarbonatodios. Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo se construyen preferentemente de forma lineal, pero también pueden obtenerse fácilmente mediante la introducción de componentes polifuncionales, en particular polioles de bajo peso molecular. Para ello son adecuados, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, glicósido de metilo o 1,3,4,6-dianhidrohexitol. Los policarbonatos preferentes se construyen a partir de carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo y 1-6-hexanodiol, 1-4-butanodiol y metil-1,3-propanodiol.

Como medio de dispersión también pueden usarse polieterpolioles. Son adecuados, por ejemplo, los politetrametilenglicolpoliéteres conocidos de por sí en la química de poliuretanos tales como los que pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura catiónica del anillo. También son polieterpolioles adecuados los productos de adición conocidos de por sí de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epoclorhidrina en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Como moléculas iniciadoras adecuadas pueden usarse todos los compuestos conocidos del estado de la técnica tales como, por ejemplo, agua, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiamina,

trietanolamina, 1-4-butanodiol. Es particularmente preferente el uso de polieterpolioles contruidos a partir de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

El poliol o mezcla de polioles B) que contiene las partículas de nanourea se prepara preferentemente mezclando el poliol o la mezcla de polioles, que presenta en promedio al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, con una dispersión acuosa de nanourea y, a continuación, en una segunda etapa, se elimina el agua, o alternativamente eliminando el agua simultáneamente en el proceso de mezclado. Las dispersiones de nanourea acuosas que se usan para ello se describen en el documento WO2005/063873.

La dispersión de nanourea acuosa y el medio de dispersión pueden mezclarse en una secuencia discrecional, puede añadirse un componente en continuo, en porciones o de una vez al otro componente. En una variante preferente del procedimiento el medio de dispersión y la dispersión acuosa de nanourea se mezclan en primer lugar totalmente entre sí y, a continuación, se elimina el agua de la mezcla.

En principio, la eliminación del agua es posible a presión atmosférica, a presión inferior a la atmosférica o a sobrepresión. En una variante particularmente preferente del procedimiento, el agua se elimina por destilación, operando a presión reducida y/o a temperatura aumentada.

También son posibles otras técnicas de separación del agua, tales como, por ejemplo, la deshidratación mediante procedimientos de membrana o mediante el uso de secantes aceptores de agua tales como, por ejemplo, gel de sílice o zeolita. También es posible la combinación de diversas técnicas de extracción del agua, simultánea o secuencialmente. La separación de agua usando aditivos es posible, por ejemplo añadiendo agentes de arrastre para facilitar la eliminación de agua por destilación.

En el procedimiento preferente se realiza el mezclado de la dispersión de nanourea con el medio de dispersión no acuoso preferentemente mediante mezclado por medio de un agitador. Otros tipos de mezclado tales como, por ejemplo, recirculación por bomba, mezclador estático, sacudidora, rotación de un recipiente, mezclador con espigas, dispersante por chorro, rotor y estator, o usando ultrasonidos, también son posibles. El mezclado se realiza a temperaturas que se encuentran entre 0 °C y 150 °C, preferentemente entre 10 °C y 120 °C y de modo particularmente preferente entre 20 °C y 100 °C. Se opera a temperaturas en las que el medio de dispersión está presente en forma líquida.

Para la separación del agua mediante destilación se opera a temperaturas de entre 20 °C y 200 °C, particularmente entre 25 °C y 150 °C y de modo particularmente preferente entre 40 °C y 100 °C. En caso de que la eliminación del agua se realice con vacío, la presión establecida se encuentra generalmente entre 1 y 900 hPa, particularmente entre 2 y 500 hPa, de modo particularmente preferente entre 5 y 100 hPa. También es posible un recorrido de perfiles de temperatura y/o presión. Como duración de la extracción del agua son adecuados, por ejemplo, periodos de entre 10 minutos y 24 horas, preferentemente de entre 30 minutos y 16 horas. Durante la eliminación del agua, la mezcla, preferentemente, se continúa mezclando, por ejemplo mediante un agitador y/o trasvase por bombeo.

En una variante particularmente preferente del procedimiento según la invención, el medio de dispersión en estado líquido o en estado fundido se dispone en un aparato con agitación y se añade gota a gota la dispersión de nanourea acuosa con agitación vigorosa, siendo los periodos de dosificación preferentes de un minuto a 10 horas, preferentemente de 10 minutos a 5 horas y, a continuación, se agita durante una hora a 10 horas, después el agua de la dispersión se elimina por destilación y la dispersión se seca a presión reducida.

En la preparación de las dispersiones de nanourea también pueden usarse codisolventes, antiespumantes, detergentes tensioactivos y otros coadyuvantes y aditivos. Si se usan codisolventes, estos pueden eliminarse de nuevo a partir de la dispersión de nanourea, por ejemplo conjuntamente con la eliminación del agua.

Las dispersiones de nanourea acuosas pueden obtenerse introduciendo poliisocianatos hidrofílicos en agua y, a continuación, degradando los grupos isocianato libres presentes mediante una reacción isocianato-agua dando amina primaria. Estos grupos amino forman después grupos urea mediante reacción con otros grupos isocianato y se reticular de este modo dando partículas de nanourea, en forma de dispersiones acuosas. En principio es posible que los grupos NCO de los poliisocianatos hidrofílicos se hagan reaccionar también antes o durante la reacción con agua con otros compuestos reactivos con isocianatos tales como aminas primarias o secundarias y/o alcoholes.

Como poliisocianatos hidrofílicos pueden usarse todos los compuestos que contienen grupos NCO conocidos por el experto de por sí, que están no iónicamente o potencialmente iónicamente hidrofílicos. Si se usan mezclas de distintos poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente, es preferente que al menos un poliisocianato presente una unidad estructural no iónicamente hidrofílica. Se usan de modo particularmente preferente exclusivamente poliisocianatos con grupos no iónicamente hidrofílicos.

Por compuestos iónicamente o potencialmente iónicamente hidrofílicos se entiende todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos, así como al menos una funcionalidad tal como, por ejemplo, -COOY, -SO₃Y, -PO (OY)₂ (Y (por ejemplo) = H, NH₄⁺, catión metálico), -NR₂, -NR₃⁺ (R = H, alquilo, arilo), que en caso de interacción con medios acuosos se someten a un equilibrio de disociación dependiente del valor del pH y,

de este modo, pueden estar cargados negativamente, positivamente o ser neutros. Los grupos reactivos con isocianatos preferentes son grupos hidroxilo o amino.

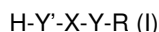
Dichos poliisocianatos se pueden obtener mediante procedimientos conocidos por el experto, haciendo reaccionar poliisocianatos con compuestos no iónicamente o iónicamente, o no iónicamente o potencialmente iónicamente, hidrofílicos, que en cada caso presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos.

Los compuestos iónicamente o potencialmente iónicamente hidrofílicos adecuados son, por ejemplo, ácidos mono y dihidroxicarboxílicos, mono y diaminocarboxílicos, ácidos mono y dihidroxisulfónicos, mono y diaminosulfónicos, así como ácidos mono y dihidroxifosfónicos o ácidos mono y diaminofosfónicos y sus sales tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido diemetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropilsulfónico o etilendiaminobutilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propielendiamino-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDA y ácido acrílico (EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales de metal alcalino y/o de amonio, el aducto del bisulfito de sodio en buteno-2-diol-1,4, sulfonato de poliéter, el aducto propoxilado de 2-butenol y NaHSO₃, por ejemplo descrito en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmula I-III), así como compuestos que contienen componentes que pueden transformarse en grupos catiónicos, por ejemplo a base de amina, tales como N-metil-dietanolamina como componentes hidrofílicos. También puede usarse ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS) tal como en el documento WO2001/88006 como compuesto o componente hidrofílico.

Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferentes son aquellos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Los compuestos iónicos particularmente preferentes son aquellos que contienen grupos carboxi y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, del ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1), así como del ácido dimetilolpropiónico.

Los compuestos no iónicamente hidrofílicos adecuados son, por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen preferentemente una proporción del 30 % en peso al 100 % en peso con respecto a la cantidad total de unidades de óxido de alquileo de unidades de óxido de etileno.

Los compuestos no iónicamente hidrofílicos preferentes son aquellos de la fórmula (I),



en la que

R representa un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente un resto alquilo no sustituido con 1 a 4 átomos de carbono,

X representa una cadena de poli(óxido de alquileo) con 5 a 90, preferentemente 20 a 70 miembros de cadena, que está constituida al menos en el 40 % en peso, preferentemente al menos en el 65 % en peso, de modo particularmente preferente del 55 al 89 % en peso con respecto a la cantidad total de unidades de óxido de alquileo por unidades de óxido de etileno y que además de unidades de óxido de etileno pueden presentar unidades de óxido de propileno, de óxido de butileno o de óxido de estireno, siendo preferentes las unidades de óxido de propileno, e

Y', Y representan oxígeno o también -NR', siendo R' = R o H.

Preferentemente los compuestos no iónicamente hidrofílicos corresponden al tipo mencionado anteriormente, presentando un peso molecular promedio en número de al menos 400 g/mol, preferentemente de al menos 500 g/mol y de modo particularmente preferente de 1200 a 4500 g/mol.

Para la preparación de los poliisocianatos hidrofílicos esenciales según la invención pueden usarse los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos conocidos por el experto de por sí con más de un grupo NCO por molécula y un contenido de isocianato del 0,5 al 50 % en peso, preferentemente del 3 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 5 al 25 % en peso o sus mezclas.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato, hexametildiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, metilbis-(4-isocianatociclohexano), tetrametilxilendiisocianato (TMXDI) o triisocianatononano (TIN, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato), así como sus mezclas. En principio, son adecuados también poliisocianatos aromáticos tales como 1,4-fenildiisocianato, 2,4-y/o 2,6-tolildiisocianato (TDI), difenilmetano-2,4'- y/o 4,4'-diisocianato (MDI), trifenilmetano-4,4'-diisocianato o naftileno-1,5-diisocianato.

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente también pueden usarse productos secuenciales de alto peso molecular con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u

oxadiazintriona. Dichos productos secuenciales son conocidos de un modo conocido de por sí por reacciones de modificación a partir de diisocianatos monoméricos descritas en el estado de la técnica.

Son preferentes poliisocianatos hidrofílicos o sus mezclas con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática o cicloalifática.

- 5 De modo particularmente preferente, los poliisocianatos hidrofílicos son a base de hexametildiisocianato, isofocondiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como mezclas de los diisocianatos mencionados anteriormente, siendo preferentes en el caso de mezclas aquellas con proporciones del 50 % en peso de poliisocianatos a base de hexametildiisocianato

- 10 La introducción de los poliisocianatos hidrofílicos al agua y la posterior reacción con agua para preparar las dispersiones de nanourea se realiza preferentemente mediante mezclado por medio de un agitador u otro tipo de mezclado tal como recirculación por bomba, mezclador estático, mezclador con espigas, dispersante por chorro, rotor y estator o usando ultrasonidos.

- 15 Básicamente, durante o después de la dispersión puede realizarse aún una modificación de grupos NCO con compuestos reactivos con isocianatos tales como aminas primarias o secundarias o (poli)alcoholes. Ejemplos son etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isofocondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, hidrazina, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, trimetiloetano, trimetilolpropano, glicerina, N-metiletanol- y N-metilisopropanolamina, 1-amino-propanol o dietanolamina.

Preferentemente la proporción molecular de grupos NCO de los poliisocianatos hidrofílicos con respecto al agua es de 1 a 100 a de 1 a 5, de modo particularmente preferente de 1 a 30 a de 1 a 10.

- 20 Básicamente es posible introducir los poliisocianatos hidrofílicos en una porción en el agua. También es posible una adición en continuo del poliisocianato hidrofílico, por ejemplo en un periodo de 30 minutos a 20 horas.

Es preferente una adición en porciones, siendo el número de porciones de 2 a 50, preferentemente de 3 a 20, de modo particularmente preferente de 4 a 10, y pudiendo ser las porciones iguales o también de tamaño diferente.

- 25 El tiempo de espera entre las porciones individuales es típicamente de 5 minutos a 12 horas, preferentemente de 10 minutos a 8 horas, de modo particularmente preferente de 30 minutos a 5 horas.

También es posible una adición en continuo distribuida en un periodo de 1 hora a 24 horas, preferentemente de 2 horas a 15 horas, del poliisocianato hidrofílico.

En la preparación de partículas de nanourea, la temperatura del recipiente es de 10 a 80 °C, preferentemente de 20 a 70 °C y de modo particularmente preferente de 25 a 50 °C.

- 30 Preferentemente, inmediatamente después de la reacción del poliisocianato hidrofílico con agua, se practica el vacío en el reactor a temperaturas interiores de 0 °C a 80 °C, preferentemente de 20 °C a 60 °C y de modo particularmente preferente de 25 °C a 50 °C. El vacío se realiza hasta una presión interior de 1 a 900 hPa, preferentemente de 10 a 800 hPa, de modo particularmente preferente de 100 a 400 hPa. La duración de la desgasificación posterior a la propia reacción es de 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 10 minutos a 8 horas.
- 35 También es posible una desgasificación mediante un aumento de la temperatura sin evacuación.

Preferentemente se realiza simultáneamente con la práctica del vacío un mezclado de la dispersión de nanourea, por ejemplo mediante agitación.

La preparación de la dispersión acuosa de nanourea se realiza en presencia de catalizadores.

- 40 Los catalizadores adecuados para ello son, por ejemplo, amoniaco, cloruro de hierro (II), cloruro de cinc, sales de estaño, hidróxidos de tetraalquilamonio, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de carbono y dado el caso grupos OH laterales, octoato de plomo o aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, diciclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietiléter, bis-(dimetilaminopropil)urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N,N'-dimorfolinodietiléter (DMDEE), N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, N-hidroxipropilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) o compuestos de alanolamina tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetil-aminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N'-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N,N',N'-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina. En caso de
- 50 usar aminas terciarias es posible retirar de nuevo el catalizador después de la preparación de la dispersión de nanourea, por ejemplo mediante destilación.

Son preferentes octoato de estaño, dietilhexoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño o mercaptido de dibutildilaurilestaño, 3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxido de tetrametilamonio, trietilamina, hidróxido de sodio, metilato de sodio o isopropilato de potasio. Un catalizador particularmente preferente es amoniaco.

Los catalizadores se usan en cantidades del 0,01 al 8 % en peso, preferentemente del 0,05 al 5 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,1 al 3 % en peso, con respecto al contenido total de sólidos de la dispersión resultante.

5 El catalizador puede mezclarse con los poliisocianatos hidrofílicos antes de la introducción en el agua o con el agua de dispersión o también añadirse solo después de la dispersión de los poliisocianatos hidrofílicos en agua. Es preferente, añadir el catalizador al agua de dispersión antes de la adición de los poliisocianatos hidrofílicos. También es posible distribuir el catalizador en porciones y añadirlas en distintos puntos temporales del proceso de reacción.

10 En la preparación del polioli o la mezcla de polioles B) que contienen nanoureas también pueden usarse antiespumantes, detergentes tensioactivos y otros coadyuvantes y aditivos. También pueden usarse otros aditivos de sectores tales como la formulación de barnices, espesantes y adhesivos tales como, por ejemplo, pigmentos o cargas.

Ejemplos:

Mientras no se indique lo contrario, todos los datos de porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

15 Mientras no se indique lo contrario, todas las mediciones analíticas se refieren a temperaturas de 23 °C.

Los tamaños de partícula indicados se determinaron mediante espectroscopia de correlación de láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited).

El control de grupos NCO libres se llevó a cabo mediante espectroscopia IR (bandas a 2260 cm⁻¹).

20 La determinación de agua se realizó mediante valoración de Karl-Fischer según la norma DIN 51777 parte 1. En presencia de aminas se lleva a cabo un tamponamiento con ácido benzoico.

Productos químicos

Bayhydur[®] VP LS 2336 (Bayer MaterialScience AG, Lev., Alemania):

Poliisocianato a base de hexametilendiisocianato hidrofílico, exento de disolventes, viscosidad: 6800 mPa s, contenido de isocianato: aproximadamente el 16,2 %, Bayer MaterialScienceAG, Leverkusen, Alemania.

25 Isofoam[®] 16 (Petrofer-Chemie, Hildesheim, Alemania):

Antiespumantes

Los otros productos químicos se obtuvieron en el mercado de productos químicos puros de Sigma-Aldrich GmbH, Taufkirchen, Alemania.

Preparación de una dispersión acuosa de nanourea N)

30 A una solución de 20,72 g de trietilamina en 4.952 g de agua desionizada se añadieron a 30 °C con agitación vigorosa 820,20 g de Bayhydur[®] VP LS 2336 y a continuación 0,32 g de Isofoam[®] 16 y se continuó con la agitación. Después de 3, 6 y 9 horas se añadieron respectivamente 820,20 g de Bayhydur[®] VP LS 2336 y en cada caso a continuación 0,32 g de Isofoam 16 y a continuación se agitó a 30 °C otras 4 horas. Después, a un vacío de 200 hPa y 30 °C se agitó durante otras 3 horas y la dispersión producida se envasó.

35 La dispersión acuosa blanca obtenida tenía las propiedades siguientes:

Tamaño de partícula (LCS): 83 nm.

Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C): < 50 mPas

pH (23 °C): 8,33

En los ejemplos y ejemplos comparativos se usaron los polioles siguientes:

40 Poliéster A:

Poliesterpoliol a base de ácido adípico y 1,6-hexanodiol con un índice de hidroxilo de aproximadamente 30 mg de KOH/g y un índice de acidez de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g. La preparación se realiza de un modo conocido por el experto y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester", 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.

45 Poliéster B:

En un aparato agitador con tubo de destilación se disponen 500 g de un poliéster A) a 55 °C. Con agitación, en un periodo de 20 minutos se añaden gota a gota 39,6 g de la dispersión N). Se practica el vacío con agitación a aproximadamente 20 hPa. La temperatura del baño de calentamiento se aumenta por etapas hasta 100 °C, hasta que no destila más agua. A continuación se practica de nuevo el vacío a 70 °C en un evaporador rotatorio durante aproximadamente 3 horas más a aproximadamente 1 hPa. El contenido de agua (correspondiente a Karl-Fischer) fue del 0,075 %.

Poliéster C:

En un aparato agitador con tubo de destilación se disponen 1.800 g de un poliéster A) a 60 °C. Con agitación, en un periodo de 30 minutos se añaden gota a gota 460 g de la dispersión N). Se practica el vacío con agitación a aproximadamente 20 hPa. La temperatura del baño de calentamiento se aumenta por etapas hasta 100 °C, hasta que no destila más agua. A continuación se agita de nuevo a la misma temperatura durante aproximadamente 3 horas más a aproximadamente 2 hPa. El contenido de agua (correspondiente a Karl-Fischer) fue del 0,08 %.

Poliéster D:

Poliesterpoliol a base de ácido adípico, ácido isoftálico, neopentilglicol y etilenglicol con un índice de hidroxilo de aproximadamente 55 mg de KOH/g y un índice de acidez de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g. La preparación se realiza de un modo conocido por el experto y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester", 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.

Poliéster E:

Poliesterpoliol a base de ácido dodecanodioico y 1,6-hexanodiol con un índice de hidroxilo de aproximadamente 30 mg de KOH/g y un índice de acidez de aproximadamente 0,5 mg de KOH/g. La preparación se realiza de un modo conocido por el experto y se describe, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, "Polyester", 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.

Poliéter A

Vorano® P 400, The DOW Chemical Company, Midland, MI, Estados Unidos

Estabilizante S

Irganox® 1010, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim, Alemania.

Isocianato I:

Desmodur® 44M (4,4'-difenilmetanodisocianato), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania

Preparación de los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos (ejemplos y ejemplos comparativos):

El ejemplo comparativo 1 y los ejemplos 1 y 2 se llevaron a cabo con el índice = 2,20. Para determinar la resistencia inicial de una formulación relevante en la práctica que contenía poliésteres modificados con nanoureas se ajustó el contenido en grupos uretano a un valor constante ($U = 0,66 \text{ mol/kg}$, ejemplos 3 - 4 y ejemplo comparativo 2). De ello resultan cuadros de cantidades diferentes para adhesivos termofusibles que contienen poliésteres modificados con nanoureas (ejemplo 1-4) en comparación con adhesivos termofusibles que no contienen poliésteres modificados con nanoureas (ejemplos comparativos 1 y 2).

En un vaso de precipitados de esmerilado plano de 2 l se disponen las proporciones indicadas en la tabla 1 de poliol, se funden a 130 °C y después se extrae el agua durante 1 h a 130 °C y 15 hPa (+/- 10 hPa) de vacío. A continuación se añade la cantidad de sustancia correspondiente de isocianato I. Después de un periodo de agitación de aproximadamente 20 minutos los productos se envasan en cartuchos de aluminio y se cierran de forma hermética al aire. Los cartuchos se recuecen durante 4 h a 100 °C en una cabina de secado al aire.

Tabla 1: Resumen de los ejemplos y los ejemplos comparativos

Denominación	Reactantes	Proporción [% en peso]
Ejemplo comparativo 1	Isocianato I	12,48
	Poliéster A	87,52
Ejemplo comparativo 2	Isocianato I	15,2
	Poliéster A	32,5
	Poliéster D	16,2
	Poliéster E	32,5
	Poliéter A	3,3
	Estabilizante S	0,3
Ejemplo 1	Isocianato I	11,84

(continuación)

Denominación	Reactantes	Proporción [% en peso]
Ejemplo 2	Poliéster B	88,16
	Isocianato I	10,57
Ejemplo 3	Poliéster C	89,43
	Isocianato I	14,2
	Poliéster B	32,9
	Poliéster D	16,4
	Poliéster E	32,9
	Poliéster A	3,3
Ejemplo 4	Estabilizante S	0,3
	Isocianato I	12,9
	Poliéster C	33,4
	Poliéster D	16,7
	Poliéster E	33,4
	Poliéster A	3,3
	Estabilizante S	0,3

Determinación de transformaciones físicas:

La determinación de transformaciones físicas tales como puntos de fusión o temperaturas de transición vítrea se realiza midiendo el calor de reacción con un calorímetro Pyris Diamond DSC de la empresa Perkin-Elmer. La temperatura se calibra mediante indio o plomo, el calor de reacción mediante indio. Como gas de lavado se usa nitrógeno con un caudal de 30 ml/min. El enfriamiento se realiza mediante nitrógeno líquido. El gradiente de temperatura es de 20 K/min. Se mide en un intervalo de temperatura de entre -100 °C y +150 °C. El peso de las muestras es de entre 9,5 y 11,4 mg de masa de muestra en cubetas de Al (cazoletas normales). Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Determinación de la resistencia a la tracción y al cizallamiento de adhesiones de madera de haya:

Para la preparación de las probetas se usaron placas de madera de haya de un tamaño de 40 x 20 x 5 mm, que se almacenaron a 23 °C y el 50 % de humedad relativa. Los cartuchos con el producto que se desea caracterizar se funden durante 45 minutos a 120 °C en una cabina de secado al aire y el contenido se aplica a continuación con ayuda de una pistola de cartucho como una oruga de pegamento sobre las probetas de madera fijadas de una forma especial. A continuación el molde se cierra herméticamente. El molde garantiza una longitud de solapamiento de 10 mm, una superficie de pegado de 2 cm² y un espesor de junta de pegado de 0,8 mm. Los cuerpos de muestra se retiran del molde después de un periodo definido y, a continuación, se miden a 23 °C y una humedad relativa del 50 % en el ensayo de tracción y cizallamiento. Para determinar la resistencia inicial se analizaron las probetas después de 5, 10, 30, 60 y 120 minutos. La determinación de la resistencia final se realiza después de 14 días. De cada producto se preparan 5 probetas, se miden y se saca la media de los resultados individuales. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Caracterización reológica de los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos:

Antes del análisis se funden los productos, que están envasados en cartuchos de aluminio, en una cabina de calentamiento por aire a aproximadamente 125 °C durante aproximadamente 30 minutos. Para la medición de las magnitudes viscoelásticas de los adhesivos termofusibles de poliuretano se mide a una frecuencia constante de 1 Hz. Para la medición a una velocidad de enfriamiento constante se reduce la temperatura de 130 °C a 0 °C con una velocidad de 2 K/min. Debido a que las muestras se contraen al enfriar, la medición debe llevarse a cabo con un reómetro que disponga de una "función de autotensión". Para la valoración se aproxima la temperatura a dos módulos de almacenamiento (G') diferentes. A este respecto, se eligieron los límites superior e inferior conocidos por la literatura para "adhesivos sensibles a la presión" de la banda de Dahlquist ($G' = 5 \cdot 10^4$ mPas y $G' = 5 \cdot 10^5$ mPas).

Debido a que la velocidad de enfriamiento de 2 K/min no se corresponde a la velocidad de enfriamiento real de un adhesivo termofusible en la aplicación se llevan a cabo mediciones de solidificación que presentan una velocidad de refrigeración claramente superior. Para la medición de la solidificación se transfiere el adhesivo termofusible de PUR fundido en continuo al recipiente de medición frío (temperatura ambiente) e inmediatamente se mide reológicamente a temperatura ambiente. La velocidad de enfriamiento resulta, por lo tanto, del enfriamiento mediante la temperatura del ambiente y es en los primeros minutos de aproximadamente 40 - 80 K/min. El comportamiento reológico se registra en función del tiempo. Como medida de la formación de resistencia del sistema se eligió el tiempo hasta lograr un módulo de $G' = 1 \cdot 10^6$ mPas.

La caracterización de las propiedades viscoelásticas de los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos se realiza con el reómetro VOR-Melt de la empresa BOHL1N Instruments por medio de un programa de oscilación y el

sistema placa/placa 25HT. El aparato sirve para la caracterización de las propiedades viscoelásticas de sustancias muy viscosas tales como plásticos en estado fundido, cauchos etc. en función de la temperatura y la frecuencia.

Resultados:

Las temperaturas de transición obtenidas a partir de los ensayos de DSC para los poliésteres puros y poliésteres que contienen nanourea se indican en la tabla 2. Las resistencias a la tracción y al cizallamiento a partir de la caracterización de adhesiones de madera de haya se resumen en la tabla 3 y las caracterizaciones reológicas en la tabla 4.

Tabla 2: temperaturas de transición de poliésteres que contienen nanoureas

Poliéster	T _m [°C]	T _{crist} [°C]	ΔH _{crist} [J/g]
A	56,8	38,0	-92,3
B	54,8	36,0	-83,3
C	56,0	38,5	-78,3

Tabla 3: resistencias de tracción y cizallamiento de adhesiones de madera de haya en N/mm2 después de endurecimiento a 23 °C y el 50 % de humedad relativa y distintos tiempos de endurecimiento

Tiempo [min]		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
5	[MPa]	1,93	2,36	2,92	2,18	2,88	3,83
10	[MPa]	2,18	3,10	2,99	2,99	3,31	4,65
30	[MPa]	2,36	3,27	3,17	5,34	4,11	5,17
60	[MPa]	2,95	3,94	4,05	5,45	4,39	5,29
120	[MPa]	3,45	3,80	4,50	6,85	5,02	5,62

Tabla 4: comportamiento de enfriamiento de adhesivos termofusibles de PU reactivos a distintas velocidades de enfriamiento. (Velocidad de enfriamiento constante de 2 K/min y después del ensayo de solidificación (temperaturas iniciales en cada caso 130 °C))

	Velocidad de enfriamiento constante		Ensayo de solidificación
	G' = 5*10 ⁴ Pa [°C]	G' = 5*10 ⁵ Pa [°C]	G' = 1*10 ⁶ Pa [°C]
Ejemplo comparativo 1	40,5	39,5	17,0
Ejemplo 1	42,0	41,0	16,0
Ejemplo 2	43,5	41,5	11,0
Ejemplo comparativo 2	52,7	50,6	10,4
Ejemplo 3	53,6	52,0	10,3
Ejemplo 4	53,7	52,0	10,1

Discusión de los resultados:

En la tabla 2 se confrontan las temperaturas de transición medidas por DSC del poliéster puro A sin modificación con nanourea y las de los poliésteres puros B y C que contienen nanourea. Queda claro que las nanoureas no presentan ninguna influencia significativa sobre la temperatura de fusión. Al observar las temperaturas de cristalización tampoco se detecta ninguna influencia significativa.

En los ensayos de tracción y cizallamiento se observan, sin embargo, unas resistencias sorprendentemente mejoradas para adhesivos termofusibles que contienen poliésteres modificados con nanourea (tabla 3).

También se observa una resistencia inicial sorprendentemente aumentada de un adhesivo termofusible que contiene poliésteres modificados con nanourea en comparación con un adhesivo termofusible que no contiene poliésteres modificados con nanourea, mediante el procedimiento de análisis reológico (tabla 4). Los límites superior e inferior del criterio de Dahlquist se alcanzan con una velocidad de enfriamiento constante con adhesivos termofusibles que contienen poliésteres modificados con nanourea (ejemplos 1 - 4) a temperaturas superiores que para adhesivos termofusibles que no contienen poliésteres modificados con nanourea (ejemplos comparativos 1 y 2). También para velocidades de enfriamiento altas (ensayo de ajuste) es claro el efecto del poliéster modificado con nanourea sobre la resistencia inicial.

La presencia de nanourea en prepolímeros de poliuretano terminados en NCO de bajo peso molecular representa una ventaja considerable en la aplicación, pues estos sistemas, debido a su tendencia aumentada a la recristalización, alcanzan ya pronto el intervalo de Dahlquist. Con ello, poseen en comparación con los sistemas usados hasta la fecha unas resistencias iniciales suficientes para poder mantener los sustratos que se desean pegar en su posición sin fijación mecánica más tempranas.

REIVINDICACIONES

1. Preparaciones a base de productos de reacción de (A) isocianatos con (B) poliesterpolioles cristalinos o semicristalinos, dado el caso en mezcla con polioles cristalinos, semicristalinos, amorfos o líquidos de otro tipo u otros componentes, que contienen al menos un producto de reacción de
- 5 A) al menos un isocianato aromático, alifático, aralifático y/o cicloalifático, preferentemente con un contenido de grupos NCO libres del 5 al 60 % en peso (con respecto a A) y
- B) un poliol o mezcla de polioles que contiene al menos un poliol, así como del 0,001 al 50 % en peso con respecto a la cantidad total de B) de nanourea,
- eligiéndose la relación de A a B de modo que la relación molar de NCO a OH sea > 1 .
- 10 2. Preparaciones según la reivindicación 1, en las que la relación de A a B se elige de modo que la relación molar de NCO a OH sea de 1,2 a 4,0.
3. Uso de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2 como agentes de recubrimiento.
4. Uso de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2 como espumantes.
5. Uso de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2 como espesantes.
- 15 6. Uso de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2 como adhesivos.
7. Uso de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2 como adhesivos termoplásticos.
8. Uso de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2 como adhesivos para papel.
9. Procedimiento para la fabricación de preparaciones según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** se mezclan los polioles B) y los isocianatos A), eligiéndose la relación de A a B de modo que la relación molar de NCO a OH sea > 1 y la mezcla homogénea obtenida de este modo se envasa inmediatamente o se agita hasta obtener un
- 20 valor de NCO constante y después se envasa.