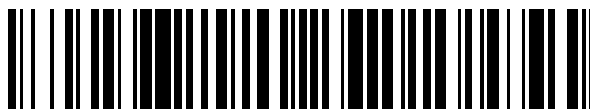


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 309**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011** **E 11710209 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2552987**

54 Título: **Adhesión por fusión con poliuretano termoplástico**

30 Prioridad:

29.03.2010 EP 10158187

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

08.05.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BOUDOU, MARINE;
HENZE, OLIVER STEFFEN y
KEMPFERT, DIRK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 459 309 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

Adhesión por fusión con poliuretano termoplástico

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la adhesión por fusión a base de un poliuretano termoplástico (TPU), así como a sustratos pegados con el mismo.

- 5 Se conoce ya usar poliuretanos termoplásticos como adhesivos termoplásticos. Los adhesivos termoplásticos permiten procedimientos de unión con sistemas de adhesivo sin disolvente, que contienen un 100 % de sólido, cuyo uso no requiere ni una instalación de recuperación de disolvente ni una evaporación del agua, tal como en el caso del uso de sistemas de adhesivo que son a base de agua. Los adhesivos termoplásticos se aplican como masas fundidas calientes, solidifican rápidamente al enfriarse y desarrollan de ese modo su resistencia.
- 10 Por la publicación para llamamiento a oposiciones de solicitud de patente alemana 1256822 se conoce ya usar masas fundidas o disoluciones de productos de reacción de diisocianatos y productos de esterificación de ácidos alcanodicarboxílicos como adhesivos para el pegado de plásticos de poli(cloruro de vinilo). Por la publicación para información de solicitud de patente alemana 1930336 y el documento DE 37 17 070 A1 se conoce ya usar poliesterpoliureatanos que presentan grupos hidroxilo terminales, que pueden obtenerse mediante la reacción de
- 15 polidialésteres, agentes de extensión de cadena y un diisocianato orgánico como adhesivos que contienen disolvente. Por el documento DE 40 35 280 A1 se conocen adhesivos termoplásticos cristalinos, que contienen grupos isocianato, a base de prepolímeros. Al igual que otros adhesivos termoplásticos reactivos con grupos isocianato terminales, tal como se describen por ejemplo en los documentos DE 101 63 857 A1, DE 197 00 014 A1 y DE 195 19 391 A1, tienen la desventaja de que reaccionan con la humedad y por lo tanto generan burbujas no
- 20 aceptables para muchos fines, tienen tiempos de reacción muy largos y necesitan altas temperaturas en la producción. Los adhesivos termoplásticos usados en la práctica a base de TPU están por regla general segmentados y presentan los denominados segmentos duros y blandos. Los segmentos duros se obtienen mediante reacción de los diisocianatos con agentes de extensión de cadena de bajo peso molecular, los segmentos blandos mediante
- 25 reacción de los diisocianatos con por ejemplo polioles o poliaminas con un peso molecular preferentemente de más de 499 g/mol. En los adhesivos termoplásticos de este tipo son desventajas su temperatura de procesamiento de más de 160 °C y sus viscosidades en estado fundido correspondientemente altas.
- Se conoce en sí producir TPU segmentados sin agentes de extensión de cadena, véase Iskender y Yilgor en: Polymer Reviews, 47:487 a 510, 2007. De acuerdo con el documento US 2005/0288476 A1 pueden obtenerse
- 30 poliuretanos termoplásticos segmentados mediante reacción estequiométrica de polímeros u oligómeros terminados en hidroxilo o amina, como segmentos blandos con diisocianatos en ausencia de agentes de extensión de cadena. Estos TPU presentan los denominados segmentos duros monodispersados y podrán procesarse en estado fundido. No obstante, no se sugiere un uso como adhesivo termoplástico.
- Los adhesivos termoplásticos usados en la práctica a base de TPU, que pueden producirse en una prensa extrusora de reacción, tienen por regla general un alto punto de fusión, (es decir superior a 160 °C), lo que hace difícil la
- 35 manipulación.
- Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la adhesión por fusión que pueda llevarse a cabo a una temperatura de fusión baja y a una viscosidad en estado fundido baja y en el que el adhesivo termoplástico pueda producirse de manera sencilla y rápida así como que pueda pegarse con pocas burbujas y
- 40 rápidamente, para poder ahorrar de ese modo energía y permitir una alta productividad para el cliente, con, al mismo tiempo, un alto requisito en cuanto a la resistencia mecánica.
- La invención se refiere a un procedimiento para la adhesión por fusión con uso de un poliuretano termoplástico (TPU) que puede obtenerse a partir de esencialmente un diisocianato A alifático simétrico y al menos un compuesto B reactivo con isocianato que contiene grupos hidroxilo y/o amino como adhesivo, caracterizado porque
- 45 - el peso molecular promedio en número (Mn) del compuesto B asciende al menos a 2200 g/mol, con la condición de que ascienda al menos a 950 g/mol, cuando el compuesto B es un éster del ácido sebácico,
- el diisocianato A y el compuesto B reactivo con isocianato se hacen reaccionar en presencia de un catalizador para la reacción de poliadición,
- el TPU no contiene ningún agente de extensión de cadena,
- 50 - el TPU tiene un índice K inferior a 1000 y
- la adhesión por fusión mediante el TPU en estado fundido tiene lugar a una temperatura de 50 °C a 160 °C en ausencia de disolventes y
- el compuesto B es un poliéster y adicionalmente se usa un polioléter.
- El procedimiento se realiza en ausencia de disolventes, entendiéndose por disolventes sustancias que disuelven el
- 55 TPU, en particular dimetilformamida, metiletilcetona, acetato de etilo, acetona, cloruro de metileno o tetrahidrofurano. El TPU usado de acuerdo con la invención no contiene ningún agente de extensión de cadena, entendiéndose por agentes de extensión de cadena compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos con isocianato, en particular grupos hidroxilo o amino, y presentando tales compuestos un peso molecular de 499 g/mol o menor. En

particular en el TPU no está contenido ningún agente de extensión de cadena habitual tal como alcanodiolos de cadena lineal con dos o más átomos de carbono tal como butanodiol-1,4 y hexanodiol-1,6.

Ventajas de la invención, que están especialmente marcadas en las formas de realización preferidas, son el uso de poliuretano termoplástico económico, que puede producirse en una etapa de procedimiento en prensa extrusora. Este material tiene la ventaja de que endurece rápidamente mediante tiempos de cristalización más cortos, preferentemente en menos de 1 hora y, por lo tanto, permite también una rápida adhesión en caliente. Además, tanto en la producción, en particular también en la adhesión en caliente, se necesitan temperaturas más bajas, que permitan una manipulación más sencilla y en caso de una aplicación de gran superficie conlleven también un ahorro energético nada despreciable.

- 5 En una forma de realización especialmente preferida el poliuretano termoplástico tiene un índice de 850 a 999, preferentemente de 850 a 990 y de manera especialmente preferente de 850 a 980.

- 10 El índice está definido por la relación molar de los grupos isocianato utilizados en total en la reacción del componente A con respecto a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos, del componente B. En el caso de un índice de 1000 corresponde a un grupo isocianato del componente A un átomo de hidrógeno activo, es decir una función reactiva frente a isocianatos, del componente (B). En el caso de índices por debajo de 1000 existen menos grupos isocianato que grupos con átomos de hidrógeno activos, por ejemplo grupos OH.

El índice se calcula según la fórmula

$$K = \frac{n_{ISO}}{n_{OH}} = \frac{f_{ISO1} n_{ISO1}}{f_{P1} n_{P1}} \times 1000$$

FÓRMULA 1

- 20 en la que significan

K : índice

n_{ISO} : fracción molar total de moléculas que contienen NCO en moles

n_{OH} : fracción molar total de hidrógeno activo, en particular de moléculas que contienen OH (polioles) en moles

- 25 f_{ISO1} : funcionalidad de isocianato 1

n_{ISO1} : fracción molar de isocianato 1

f_{P1} : funcionalidad de polioli 1

n_{P1} : fracción molar de polioli 1

- 30 Se conocen en general procedimientos para la producción de poliuretanos. Por ejemplo, los poliuretanos pueden producirse mediante reacción de isocianatos con compuestos reactivos frente a isocianato en presencia de catalizadores y dado el caso adyuvantes habituales.

- 35 A continuación se describirán a modo de ejemplo los componentes de partida y procedimientos para la producción de los poliuretanos preferidos. Los componentes usados habitualmente en la producción de los poliuretanos isocianatos A, compuestos (B) reactivos con isocianatos así como opcionalmente catalizadores D, que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos A y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales B, que se denominan también como polioli, y/o adyuvantes E, se describirán a continuación a modo de ejemplo:

Los isocianatos A como también los compuestos B reactivos con isocianatos (polioles) se denominan también como componentes estructurales.

Componentes que van a usarse de acuerdo con la invención:

- 40 Como isocianatos orgánicos (A) se utilizan en general isocianatos alifáticos simétricos conocidos, preferentemente diisocianatos, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato (H12MDI), preferentemente hexametilendiisocianato (HDI), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato (H12MDI), en particular hexametilendiisocianato.

- 45 Por un isocianato simétrico se entiende un isocianato que es una molécula simétrica que tiene dos grupos isocianato con igual reactividad. En el caso de una mezcla isomérica este es el isómero mayoritario.

- 50 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza esencialmente un isocianato. Esencialmente un TPU significa en este caso que además del isocianato esencial se utilizan otros isocianatos, con respecto al isocianato con menos del 5 % en peso, más preferentemente menos del 3 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 1 % en peso. Los oligómeros que se generan por la adición de un isocianato no se tienen en

cuenta a este respecto, estos productos se incluyen en el esencialmente un isocianato. Como compuestos (B) reactivos frente a isocianatos pueden utilizarse en general compuestos reactivos frente a isocianatos, conocidos, que contienen grupos hidroxilo y/o amino, ascendiendo el peso molecular promedio en número (Mn) del compuesto B al menos a 2200 g/mol, con la condición de que ascienda al menos a 950 g/mol cuando el compuesto B sea un éster del ácido sebácico. Preferentemente se utilizan poliolésteres, polioléteres y/o polidiolcarbonatos, que se resumen habitualmente también con el término "polioles". Los compuestos reactivos con isocianatos tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de como máximo 12000 g/mol, preferentemente como máximo de 6000 g/mol, en particular como máximo de 4000 g/mol, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular 2.

Todos los valores límite que se indican en la descripción, pueden combinarse discrecionalmente con todos los valores límite adicionales, también cuando por motivos de claridad no se detalla cada combinación individual.

Un compuesto (B) reactivo con isocianato preferido es un polidioléster. En una forma de realización preferida adicional se usa como compuesto (B) reactivo con isocianato un polidioléster, en particular a base de butanodiol y ácido adipico, con un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 2200 g/mol en mezcla con un polidioléter. El polidioléter puede tener en esta mezcla un peso molecular promedio en número (Mn) inferior a 2200 g/mol y al menos 500 g/mol, en particular al menos 650 g/mol. En una forma de realización especialmente preferida, el polidioléter usado para la mezcla es un politetrametilenglicol. En una forma de realización especialmente preferida se usan en esta mezcla para una parte en peso de polidioléster de 0,05 a 1 partes en peso de polidioléter.

En otra forma de realización preferida se usa como compuesto (B) reactivo con isocianato un éster de ácido sebácico, basándose el éster de ácido sebácico más preferentemente en butanodiol y teniendo un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 950 g/mol.

Catalizadores (D) adecuados que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (A) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (B), son los conocidos por el estado de la técnica y aminas terciarias habituales, tales como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como en particular compuestos dorganometálicos tales como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferentemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferentemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente compuestos de estaño. Los catalizadores se utilizan preferentemente en cantidades de 0,00001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto de polihidroxilo (B).

Además de catalizadores (D) pueden añadirse a los componentes estructurales (A) a (B) también adyuvantes (E) habituales. Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, agentes de nucleación, estabilizadores de oxidación, adyuvantes de desmoldeo y de deslizamiento, colorantes y pigmentos, estabilizadores, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes.

Como agentes protectores contra la hidrólisis se usan preferentemente oligómeros y/o polímeros, carbodiimidas alifáticas o aromáticas. Para estabilizar los TPU de acuerdo con la invención contra el envejecimiento, se añaden al TPU preferentemente estabilizadores. Los estabilizadores en el sentido de la presente invención son aditivos que protegen a un plástico o a una mezcla de plásticos contra influencias ambientales perjudiciales. Ejemplos son antioxidantes primarios y secundarios, aminas impedidas, estabilizadores frente a la luz, absorbedores de UV, agentes protectores contra la hidrólisis, agentes de extinción y agentes ignífugos. Ejemplos de estabilizadores comerciales se indican en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), pág. 98 - pág. 136. Si el TPU de acuerdo con la invención se expone durante su aplicación a daño termo-oxidativo, pueden añadirse antioxidantes. Preferentemente se usan antioxidantes fenólicos. Ejemplos de antioxidantes fenólicos se indican en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001, pág. 98-107 y pág. 116-121. Se prefieren aquellos antioxidantes fenólicos cuyo peso molecular promedio en número (Mn) es mayor de 700 g/mol. Un ejemplo de un antioxidante fenólico usado preferentemente es propionato de pentaeritritil-tetraquis (3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilo) (Irganox (1010)). Los antioxidantes fenólicos se utilizan en general en concentraciones entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 2 % en peso, en particular entre el 0,5 y el 1,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del TPU.

Preferentemente los TPU se estabilizan adicionalmente con un absorbedor de UV. Los absorbedores de UV son moléculas que absorben luz UV de alta energía y que disipan la energía. Los absorbedores de UV habituales, que se usan en la técnica, pertenecen por ejemplo al grupo de los ésteres del ácido cinámico, de los difenilcianacrilatos, de las formamidinas, de los malonatos de bencilideno, de los diarilbutadienos, triazinas, así como de los benzotriazoles. Ejemplos de absorbedores de UV comerciales se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001, página 116 - 122. En una forma de realización preferida los absorbedores de UV presentan un peso molecular promedio en número (Mn) de más de 300 g/mol, en particular más de 390 g/mol. Así mismo, los absorbedores de UV usados preferentemente presentarán un peso molecular promedio en número (Mn) no superior a 5000 g/mol, de manera especialmente preferente no superior a 2000 g/mol. Es especialmente adecuado como absorbedor de UV el grupo de los benzotriazoles. Ejemplos de benzotriazoles

especialmente adecuados son Tinuvin® 213, Tinuvin® 328, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384 y Eversorb® 82. Preferentemente los absorbedores de UV se dosifican en cantidades entre el 0,01 y el 5 % en peso, con respecto a la masa total de TPU, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 2,0 % en peso, en particular entre el 0,2 y el 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del TPU. Con frecuencia no es aún suficiente una estabilización UV descrita anteriormente basándose en un antioxidante y un absorbedor de UV, para garantizar una estabilidad adecuada del TPU de acuerdo con la invención frente a la influencia perjudicial de los rayos UV. En este caso puede añadirse al componente (E) preferentemente además del antioxidante y del absorbedor de UV aún un fotoestabilizador de amina impedida (HALS) al TPU de acuerdo con la invención. La actividad de los compuestos HALS se basa en su capacidad para formar radicales de nitroxilo, que intervienen en el mecanismo de la oxidación de polímeros. Los HALS sirven como estabilizadores frente a UV altamente eficientes para la mayoría de los polímeros. Los compuestos HALS se conocen en general y se encuentran comercialmente disponibles. Ejemplos de estabilizadores Hals comercialmente disponibles se encuentran *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, Hanser Publishers, Múnich, 2001, pág. 123 - 136. Como estabilizadores de luz de amina impedida (*Hindered Amine Light Stabilizer*) se consideran preferentemente fotoestabilizadores de amina impedida en los que el peso molecular promedio en número (Mn) es mayor de 500 g/mol. Así mismo, el peso molecular promedio en número (Mn) de los compuestos HALS preferidos no será preferentemente mayor de 10000 g/mol, de manera especialmente preferente no será mayor de 5000 g/mol. Estabilizadores de luz de amina impedida especialmente preferidos son sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidilo) (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) y el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622). En particular se prefiere el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (Tinuvin® 622) cuando el contenido en titanio del producto es < 150 ppm, preferentemente < 50 ppm, en particular preferentemente < 10 ppm. Los compuestos HALS se utilizan en una concentración entre el 0,01 y el 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 1 % en peso, en particular entre el 0,15 y el 0,3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del TPU. Una estabilización frente a UV especialmente preferida contiene una mezcla de un estabilizador fenólico, un benzotriazol y un compuesto HALS en las cantidades preferidas descritas anteriormente.

Datos más detallados acerca de los adyuvantes y aditivos mencionados anteriormente se desprenden de la literatura técnica, por ejemplo de *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001.

La producción de los TPU puede realizarse de acuerdo con los procedimientos conocidos de manera continua, por ejemplo con prensas extrusoras de reacción, o el procedimiento de cinta según el procedimiento de una sola vez o de prepolímero, o de manera discontinua según el proceso de prepolímero conocido. En estos procedimientos pueden mezclarse uno tras otro o simultáneamente los componentes (A), (B) y eventualmente (D) y/o (E) para la reacción, empezando directamente la reacción. En el caso del procedimiento de prensa extrusora, los componentes (A), (B), (D) y eventualmente (E) se introducen individualmente o como mezcla en la prensa extrusora y se llevan a reacción por ejemplo a temperaturas de 100 °C a 280 °C, preferentemente de 140 °C a 250 °C. La masa fundida se granula y se seca.

En una forma de realización especialmente preferida el poliuretano termoplástico se basa en un poliéster del ácido adipico o ácido sebacico con butanodiol y preferentemente HDI como poliisocianato.

El empleo de los poliuretanos de acuerdo con la invención como adhesivos termoplásticos se realiza a temperatura elevada. Preferentemente, los poliuretanos se funden de manera continua o discontinua a temperaturas de 50 °C a 160 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C y en otra forma de realización preferida de 60 °C a 150 °C y su masa fundida se pone en contacto con los sustratos que van a pegarse. Esta aplicación sobre al menos una de las superficies que van a pegarse puede realizarse por ejemplo mediante laminación, inyección, hilatura de la masa fundida caliente con una corriente de aire caliente y lámina de adhesivo termoplástico con una prensa caliente. En una forma de realización preferida, después de la aplicación del adhesivo termoplástico se realiza, inmediatamente el pegado con los sustratos que van a pegarse.

La aplicación del adhesivo se realiza en particular de manera continua, pegándose después de la aplicación del adhesivo termoplástico sobre una de las superficies que van a pegarse, la misma con la otra superficie eventualmente precalentada, que contiene adhesivo o libre de adhesivo, y procesándose adicionalmente el material compuesto preferentemente a presión y conformación eventual.

Los sustratos que van a pegarse son preferentemente materiales textiles, metales, madera, productos que contienen madera, corcho, cerámica, vidrio y fibras de vidrio, así como plásticos macizos o espumados, por ejemplo ABS, PVC, poliolefinas, poliuretanos y Neopreno®, que es un policloropreno. Para ello se usa preferentemente el TPU de acuerdo con la invención. Se prefieren especialmente materiales textiles, vidrio, poliuretano y policloropreno. En este caso los adhesivos termoplásticos de acuerdo con la invención pueden usarse para los más diversos campos de aplicación.

En una forma de realización adicional, la presente invención se refiere a cuerpos moldeados que contienen un poliuretano termoplástico que puede obtenerse a partir de al menos un diisocianato A y al menos un compuesto B reactivo con isocianato que contiene grupos hidroxilo y/o amino como adhesivo termoplástico, caracterizado porque

- el peso molecular promedio en número (Mn) del compuesto B asciende al menos a 2200 g/mol, con la condición de que ascienda al menos a 950 g/mol cuando el compuesto B sea un éster de ácido sebácico,
- el diisocianato A y el compuesto B reactivo con isocianato se hacen reaccionar en presencia de un catalizador para la reacción de poliadición,
- 5 - el TPU no contiene ningún agente de extensión de cadena y
- el TPU tiene un índice K inferior a 1000 y
- el compuesto B es un poliéster y adicionalmente se usa un polioléter.

Cuerpos moldeados preferidos son rodillos, suelas de zapatos, revestimientos en automóviles, tubos flexibles, recubrimientos, cables, perfiles, materiales laminados, suelos para edificios y transporte, enchufes, clavijas de cables, cojines, fuelles, sillines, espumas, también mediante espumado adicional, cables de arrastre, módulos solares, escobillas de limpiaparabrisas, revestimientos para cables, juntas, correas, tejido no tejido, elementos de amortiguación, láminas o fibras, que se produjeron preferentemente mediante fundición inyectada, calandrado, sinterización de polvo y/o extrusión.

Además, la invención se refiere a las denominadas piezas moldeadas que contienen una adhesión por fusión con uso del TPU que va a usarse de acuerdo con la invención.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos se usaron los siguientes componentes:

Tabla 1

Nombre abreviado	Composición
ISO-1	4,4-MDI
ISO-2	HDI
poliol 1	polidioléster (butanodiol-ácido adípico) con un peso molecular promedio en número (Mn) de 2500 g/mol
poliol 2	polidioléster (butanodiol-ácido sebácico) con un peso molecular promedio en número (Mn) de 1000 g/mol
poliol 3	polidioléster (butanodiol-ácido adípico) con un peso molecular promedio en número (Mn) de 1000 g/mol
poliol 4	(politetrametilenglicol) con un peso molecular promedio en número (Mn) de 650 g/mol

Con estos componentes se llevaron a cabo las siguientes comparaciones:

Ejemplo 1 (comparativo)

Se produjo un TPU a partir de ISO-2 y poliol 1 (índice de OH = 46,0) con uso de dioctoato de estaño como catalizador con una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 58 de la empresa Werner und Pfleiderer Stuttgart con una longitud parcial de desplazamiento de 48 D, dividida en 12 envoltentes. El TPU y el poliol se utilizaron en una relación tal que resultó un índice K de 970. El dioctoato de estaño se utilizó en una cantidad de 15 ppm con respecto a la masa total. La granulación se realizó por medio de un dispositivo de granulación bajo el agua habitual de la empresa Gala (UWG). El material se procesó a continuación para dar placas moldeadas por inyección (dimensión de las placas moldeadas por inyección 110 x 25 x 2). Las placas de ensayo se mantuvieron durante 20 horas a 100 °C y se determinaron sus propiedades mecánicas.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se produjo un TPU a partir de ISO-2 y poliol 2 (índice de OH = 112,6) con uso de dioctoato de estaño como catalizador con una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 58 de la empresa Werner und Pfleiderer Stuttgart con una longitud parcial de desplazamiento de 48 D, dividida en 12 envoltentes. El TPU y el poliol se utilizaron en una relación tal que resultó un índice K de 970. La granulación se realizó por medio de un dispositivo de granulación bajo el agua habitual de la empresa Gala (UWG). El material se procesó a continuación para dar placas moldeadas por inyección (dimensión de las placas moldeadas por inyección 110 x 25 x 2). Las placas de ensayo se mantuvieron durante 20 horas a 100 °C y se determinaron sus propiedades mecánicas.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Se produjo un TPU a partir de ISO-2, poliol 1 (índice de OH = 46,0) y poliol 4 (índice de OH=170,1) con una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK58 de la empresa Werner y Pfleiderer, Stuttgart, con una longitud parcial de desplazamiento de 48 D, dividida en 12 envoltentes. A este respecto, por una parte en peso de poliol 1 se introdujeron 0,57 partes en peso de poliol 4. La mezcla de poliol se introdujo con el isocianato en una relación tal que resultó un índice K de 970. La reacción de poliadición se llevó a cabo con uso de dioctoato de estaño como catalizador, introduciéndose el dioctoato de estaño en una cantidad de 40 ppm, con respecto a la masa total.

Se determinaron las propiedades que pueden verse en la siguiente tabla 3:

Tabla 2

			Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 de acuerdo con la Invención
Propiedad	Unidad	Norma de ensayo			
Índice			970	970	970
Densidad	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1, B	1,179	1,111	1.122
Dureza Shore A	-	DIN 53 505	96	96	96
Resistencia a la tracción	MPa	DIN 53 504	17	22	10
Alargamiento de rotura	%	DIN 53 504	770	390	1060
Resistencia al desgarre progresivo	kN/m	DIN ISO 34-1	93	97	44
Abrasión	mm ³	DIN ISO 4649	99	8	298
Temperatura de fusión	°C		68	127	64
Temperatura de cristalización	°C		9	27	-15

En el ejemplo 3 de acuerdo con la invención se aprecia que se obtiene un TPU con propiedades mecánicas adecuadas.

- 5 El ejemplo 4 de acuerdo con la invención muestra claramente la mejor combinación de una temperatura de fusión lo más baja posible y una temperatura de cristalización lo más alta posible y permite la producción mejorada de TPU.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

- 10 Se produjo un TPU a partir de ISO-2 y polioli 1 (índice de OH = 46,0) con uso de dioctoato de estaño como catalizador con una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 58 de la empresa Werner und Pfleiderer Stuttgart con una longitud parcial de desplazamiento de 48 D, dividida en 12 envoltentes. El TPU y el polioli se utilizaron en una relación tal que resultó un índice K de 970. El dioctoato de estaño se utilizó en una cantidad de 15 ppm, con respecto a la masa total. La granulación se realizó por medio de un dispositivo de granulación bajo el agua habitual de la empresa Gala (UWG). El material se procesó a continuación para dar placas moldeadas por inyección (dimensión de las placas moldeadas por inyección 110 x 25 x 2). Las placas de ensayo se mantuvieron durante 20 horas a 100 °C y se determinaron sus propiedades mecánicas.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

- 20 Se produjo un TPU a partir de ISO-2 y polioli 2 (índice de OH = 112,6) con uso de dioctoato de estaño como catalizador con una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 58 de la empresa Werner und Pfleiderer Stuttgart con una longitud parcial de desplazamiento de 48 D, dividida en 12 envoltentes. El TPU y el polioli se utilizaron en una relación tal que resultó un índice K de 970. La granulación se realizó por medio de un dispositivo de granulación bajo el agua habitual de la empresa Gala (UWG). El material se procesó a continuación para dar placas moldeadas por inyección (dimensión de las placas moldeadas por inyección 110 x 25 x 2). Las placas de ensayo se mantuvieron durante 20 horas a 100 °C y se determinaron sus propiedades mecánicas.

Ejemplo 7

- 25 Se produjo un TPU a partir de ISO-2, polioli 1 (índice de OH = 46,0) y polioli 4 (índice de OH = 170,1) con una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK58 de la empresa Werner y Pfleiderer, Stuttgart, con una longitud parcial de desplazamiento de 48 D, dividida en 12 envoltentes. A este respecto, por una parte en peso de polioli se introdujeron 10,57 partes en peso de polioli 4. La mezcla de polioli se introdujo con el isocianato en una relación tal que resultó un índice K de 970. La reacción de poliadición se llevó a cabo con uso de dioctoato de estaño como catalizador, introduciéndose el dioctoato de estaño en una cantidad de 40 ppm, con respecto a la masa total.

Se determinaron las propiedades que pueden verse en la siguiente tabla 3:

Tabla 3

			Ejemplo 5 de acuerdo con la invención	Ejemplo 6 de acuerdo con la invención	Ejemplo 7
Propiedad	Unidad	Norma de ensayo			
Índice			970	970	970
Densidad	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1, B	1,179	1,111	1.122
Dureza Shore A	-	DIN 53 505	96	96	96
Resistencia a la tracción	MPa	DIN 53 504	17	22	10
Alargamiento de rotura	%	DIN 53 504	770	390	1060
Resistencia al desgarre progresivo	kN/m	DIN ISO 34-1	93	97	44
Abrasión	mm ³	DIN ISO 4649	99	8	298
Temperatura de fusión	°C		68	127	64
Temperatura de cristalización	°C		9	27	-15

En los ejemplos 5 a 7 de acuerdo con la invención se aprecia que se obtiene un TPU con propiedades mecánicas adecuadas.

Ejemplo 8 (ejemplo de aplicación)

- 5 Se usó un TPU de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo 5 para pegar un sustrato de nailon impermeable al agua. Para ello se aplicó la lámina de TPU (100 µm) en estado fundido a una temperatura de 150 °C en ausencia de disolventes con 1 kN de presión durante un minuto entre dos capas de sustrato con una prensa caliente. Después del prensado se sometieron a ensayo las muestras de manera habitual con una máquina de ensayo de resistencia a la tracción (empresa Zwick, modelo Z 2.5) para determinar su resistencia a la separación.
- 10 Las muestras eran de 2,5 cm de anchura, 20 cm de longitud y pegadas en 12 cm. De los 8 cm no pegados se sujetaron 4 cm en la máquina. La medición se llevó a cabo a una velocidad de 100 mm/min. Las muestras mostraron una resistencia a la separación muy buena de 13,2 N/mm con una capacidad de procesamiento buena.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la adhesión por fusión con uso de un poliuretano termoplástico (TPU) que puede obtenerse a partir de esencialmente un diisocianato A alifático simétrico y al menos un compuesto B reactivo con isocianato que contiene grupos hidroxilo y/o amino como adhesivo, **caracterizado porque**
- 5
 - el peso molecular promedio en número (Mn) del compuesto B asciende al menos a 2200 g/mol, con la condición de que ascienda al menos a 950 g/mol cuando el compuesto B sea un éster de ácido sebácico,
 - el diisocianato A y el al menos un compuesto B reactivo con isocianato se hacen reaccionar en presencia de un catalizador para la reacción de poliadición,
 - el TPU no contiene ningún agente de extensión de cadena,
- 10
 - el TPU tiene un índice K inferior a 1000, preferentemente inferior a 990 y de manera especialmente preferente inferior a 980
 - la adhesión por fusión mediante el TPU en estado fundido se realiza a una temperatura de 50 °C a 160 °C en ausencia de disolventes y
 - el compuesto B es un poliéster y adicionalmente se usa un polioléter.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto reactivo con isocianato presenta de forma terminal grupos hidroxilo y/o amino.
3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el índice K presenta un valor entre 850 y 999, preferentemente entre 850 y 990 y de manera especialmente preferente entre 850 y 980.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diisocianato es un dicitlohexilmetanodiisocianato (H12MDI).
5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diisocianato es un hexametilendiisocianato (HDI).
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador es un compuesto de estaño.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliéster presenta un peso molecular promedio en número (Mn) de como máximo 12000 g/mol, preferentemente como máximo de 6000 g/mol, en particular como máximo de 4000 g/mol.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto B es un poliéster a base de butanodiol y ácido adipico.
9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, **caracterizado porque** el compuesto B es un poliéster a base de butanodiol y ácido sebácico.
10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el TPU se usa para el pegado de materiales textiles, metales, madera, productos que contienen madera, corcho, cerámica, vidrio y fibras de vidrio así como plásticos macizos o espumados.
- 35 11. Láminas, artículos de fundición inyectada o artículos de extrusión que contienen un poliuretano termoplástico que puede obtenerse a partir de esencialmente un diisocianato A alifático simétrico y al menos un compuesto B reactivo con isocianato que contiene grupos hidroxilo y/o amino como adhesivo termoplástico, **caracterizados porque**
- 40
 - el peso molecular promedio en número (Mn) del compuesto B asciende al menos a 2200 g/mol, con la condición de que ascienda al menos a 950 g/mol cuando el compuesto B sea un éster de ácido sebácico,
 - el diisocianato A y el compuesto B reactivo con isocianato se hacen reaccionar en presencia de un catalizador para la reacción de poliadición,
 - el TPU no contiene ningún agente de extensión de cadena y
- 45
 - el TPU tiene un índice K inferior a 1000 y
 - el compuesto B es un poliéster y adicionalmente se usa un polioléter.
12. Láminas, artículos de fundición inyectada o artículos de extrusión que contienen una adhesión por fusión con uso de un poliuretano termoplástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores.