

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 799**

21 Número de solicitud: 201731444

51 Int. Cl.:

C09J 7/38 (2008.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

A61L 24/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

20.12.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.02.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

06.02.2019

Fecha de concesión:

19.06.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.06.2019

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍN MARTÍNEZ , José Miguel y
FUENSANTA SORIANO, Mónica**

54 Título: **ADHESIVOS TERMOPLÁSTICOS DE POLIURETANO SENSIBLES A LA PRESIÓN (PSA) CON
PEGAJOSIDAD CONTROLADA EN UN CORTO RANGO DE TEMPERATURAS**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura, que comprende:

- un isocianato de fórmula general $R(NCO)_n$, donde n es al menos 2,
- al menos un poliol o mezcla de polioles, donde la relación NCO/OH es mayor de 1, la funcionalidad es al menos 2, y el peso molecular del poliol o polioles está comprendido entre 400-5000 g/mol, caracterizado por que tiene pegajosidad óptima en los rangos de temperatura seleccionados de entre $10 - 39^{\circ}C$, $5 - 20^{\circ}C$ y $-10 - 5^{\circ}C$. La presente invención se refiere además al procedimiento para la preparación de estos adhesivos y al uso de los mismos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 698 799 B2

DESCRIPCIÓN

**ADHESIVOS TERMOPLASTICOS DE POLIURETANO SENSIBLES A LA PRESIÓN (PSA)
CON PEGAJOSIDAD CONTROLADA EN UN CORTO RANGO DE TEMPERATURAS**

Campo de la invención

- 5 La presente invención se encuadra en el campo general de los adhesivos y en particular, se refiere a un adhesivo sensible a la presión de poliuretano termoplástico, cuya pegajosidad se controla en un corto rango de temperatura.

Antecedentes de la invención

- 10 Según la definición del glosario Pressure Sensitive Tape Council, un adhesivo sensible a la presión (PSA) es el que presenta pegajosidad permanente, es capaz de adherirse a diferentes sustratos únicamente ejerciendo una ligera presión (1-10 Pa) con los dedos durante unos segundos (1-5 segundos) sin necesidad de activación (calor, disolvente o agua), mantiene la unión al sustrato en el tiempo y se separa sin dejar residuos sobre el
15 sustrato.

Para que la unión tenga lugar, el adhesivo debe poseer alta movilidad molecular y fluidez bajo una ligera presión para que se cree un buen contacto con el sustrato, y al mismo tiempo debe poseer una alta fuerza cohesiva intermolecular y cierta elasticidad. Este último requisito es necesario para disipar la energía mecánica durante la separación de la unión.

- 20 Las cintas adhesivas fueron los primeros productos que se fabricaron con adhesivos sensibles a la presión y se emplearon por primera vez en 1840. Más tarde se fabricaron las primeras etiquetas y películas protectoras, que aparecieron en 1930 y 1940 respectivamente. Hoy en día, los productos basados en PSAs son casi indispensables en la vida cotidiana e incluyen cintas de embalaje, etiquetas, notas adhesivas, uso en automoción, uso médico,
25 etc.

- Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) para uso médico, ya sea para contacto prolongado con la piel o reutilizables, son de especial interés. Actualmente, los adhesivos sensibles a la presión más comunes se basan en caucho, polímeros acrílicos o polisiloxanos. Debido a que la piel presenta una superficie heterogénea y rugosidad, el adhesivo PSA
30 debe ser capaz de deformarse bajo una ligera presión y asegurar el mayor grado de contacto posible sobre la piel. Durante la fase de unión, el adhesivo PSA debe comportarse viscosamente (como líquido) y ser capaz de humectar toda la superficie del sustrato, y

además debe resistir fuerzas de cizalla y despegarse con facilidad aplicando esfuerzos de pelado.

Los PSAs acrílicos pueden ser diseñados de manera que presenten buenas propiedades de pegajosidad y adhesión. Los PSAs derivados de polisiloxanos pueden poseer pegajosidad adecuada cuando se adicionan resinas, pero estas resinas pueden migrar a la superficie del PSA y pueden causar alergias y/o daños a la piel, por lo que su uso tiende a desaparecer. Los PSAs derivados de poliisobutileno suelen contener aceites nafténicos que también tienden a migrar a la superficie generando pérdida de adhesión.

En comparación con los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) de cauchos o acrílicos, los PSAs basados en poliuretano son más hidrofílicos. Además, son biocompatibles con la piel, por lo que se prefieren en aplicaciones médicas. El principal problema que presentan los PSAs de poliuretano es su baja pegajosidad comparada con la de los PSAs acrílicos.

Es importante mencionar que los adhesivos de poliuretano no presentan, por si mismos, las propiedades características de los PSAs.

Los PSAs de poliuretano pueden prepararse de diversas formas:

1- Adición de resinas de colofonia, las resinas de cumarona-indeno, las resinas de hidrocarburo y las resinas de politerpeno a poliuretanos [US 3925283; US 3718712]. La elección de las resinas se realiza en base a su acidez, es decir miligramos de KOH por gramo de resina, y no debe ser superior a 10. Además, requieren la adición de un plastificante para mejorar la fluidez y disminuir la viscosidad. Sin embargo, estos PSAs presentan migraciones de la resina a la superficie, aumentando su adhesión a pelado con el tiempo, no pudiéndose separar con facilidad y sin producir daños sobre el sustrato al que se ha aplicado.

2- Usar una relación isocianato/poliol (o relación NCO/OH) inferior a la unidad [US 4087392; US 3930102; US 5714543; US 5591820.] y adicionar agentes de entrecruzamiento [Y. Nakamura, S. Nakano, K. Ito, K. Imamura, S. Fujii, M. Sasaki, Y. Urahama. Adhesion properties of polyurethane pressure-sensitive adhesive. J Adh Sci Tech. 2013; 27: 263–277]. Sin embargo, la pegajosidad de estos PSAs de poliuretano es insuficiente.

3- Adicionar mezclas en diferentes cantidades de polioles monofuncionales (poliéster, poliéter) de diferente peso molecular y funcionalidad (2 y 3) durante la síntesis de los poliuretanos [US 5227409; US 5102714]. Sin embargo, los PSAs obtenidos presentan un grado de entrecruzamiento muy bajo, lo que facilita la migración de cadenas de bajo

peso molecular a la superficie del PSA, deteriorando la estabilidad de la adhesión con el tiempo. También se han utilizado polioles con insaturaciones C=C para preparar PSAs de poliuretano [US 3879248; US 3743616; N. Akram, R. S. Gurney, M. Zuber, M. Ishaq, J. L. Keddie. Influence of polyol molecular weight and type on the tack and peel properties of waterborne polyurethane pressure-sensitive adhesives. Macromol. React. Eng. 2013; 7: 493–503], pero poseen alta sensibilidad a la oxidación.

4- Adicionar copolímeros con características típicas de un PSA a poliuretanos [US 5910536]. Estos PSAs presentan una alta pegajosidad pero no se separan fácilmente del sustrato, es decir que poseen una fuerza de pelado excesivamente elevada.

En los PSAs de uso médico para contacto con la piel humana se requiere que no irriten la piel ni generen alergias y que se unan a la piel de forma rápida, manteniendo su adhesión en el tiempo a temperatura corporal. Además, tras ser retirados no deben dejar residuos sobre la piel ni causar traumas ni heridas. En este sentido, la solicitud de patente americana US2012/121686 hace referencia a un adhesivo de poliuretano para aplicaciones biológicas que sólo es activo a una temperatura de 37 °C y una humedad relativa del 100%.

La patente americana US6093270 describe un adhesivo termoplástico de poliuretano que comprende, entre otros componentes, resinas, pigmentos, y otros aditivos, pero éstos adhesivos se aplican en sustratos tales como papel y cartulina, textil o madera a temperatura ambiente.

En casos particulares, como es el etiquetado en alimentación y en productos farmacéuticos que precisan refrigeración, el adhesivo debe mantener su unión a baja temperatura.

Existe pues la necesidad de proporcionar adhesivos PSAs de poliuretano termoplástico que tengan las propiedades viscoelásticas que solucionen los problemas descritos en el estado de la técnica, es decir que presenten buena pegajosidad en diferentes rangos cortos y controlables de temperatura, apropiados para usos médicos, embalaje o etiquetados, entre otros.

Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos anteriormente puesto que se refiere a adhesivos PSAs basados en poliuretano que presentan buen equilibrio pegajosidad-adhesión-cohesión con capacidad de modificación de su pegajosidad al variar la temperatura, tanto para un rango pequeño de temperaturas, especialmente en aplicaciones

en contacto con piel (se pretende que los PSAs presenten buena adhesión a 37 °C y una menor o nula pegajosidad a temperaturas menores a 25 °C), como en un rango algo más amplio de temperaturas para aplicaciones especiales en alimentación o etiquetado para transporte de mercancías (se requiere tack nulo a temperaturas por debajo de -10 °C y buen tack a temperatura ambiente).

Así pues la presente invención, en un primer aspecto, se refiere a un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura (de aquí en adelante, adhesivo termoplástico de la presente invención), que comprende:

- un isocianato de fórmula general $R(NCO)_n$, donde n es al menos 2,
- al menos un poliol o mezcla de polioles,

donde la relación NCO/OH es mayor de 1, la funcionalidad es al menos 2, el peso molecular del poliol o polioles está comprendido entre 400-5000 g/mol y donde la pegajosidad es óptima en los rangos de temperatura seleccionados de entre 10 – 39 °C, 5 – 20 °C y -10 – 5 °C.

En una realización particular, el isocianato del adhesivo PSA de la presente invención es seleccionado de entre isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos derivados de metilen difenil 4,4'-diisocianato (MDI), isocianatos derivados de 2,6-toluen diisocianato (TDI), y prepolímeros de isocianato.

- En una realización particular, el poliol o mezcla de polioles del adhesivo PSA de la presente invención es seleccionado de entre poliéter, poliéster, policaprolactona, policarbonato diol y mezclas de los mismos.

En una realización particular, los polioles que forman parte de la mezcla de polioles, pueden ser de la misma o de distinta naturaleza química.

- En una realización particular, la relación NCO/OH está comprendida entre 1.01-1.40.

En una realización particular, para una pegajosidad óptima en un rango de temperatura comprendido entre 10 – 39 °C, la mezcla de polioles del adhesivo PSA de la presente invención, comprende polioles con peso molecular de 400 g/mol, 1000 g/mol y 2000 g/mol, siendo el porcentaje de polioles de peso molecular 2000 g/mol menor al 50% del total de los mismos, y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.05-1.10. Preferentemente, la mezcla de polioles comprende poli(tetrahidrofurano)s y/o propilenglicoles con peso molecular de 400 g/mol, 1000 g/mol y 2000 g/mol, siendo el porcentaje de polioles de peso

molecular 2000 g/mol menor al 50% del total de los mismos. Más preferentemente, la mezcla de polioles comprende polipropilenglicol y policarbonato diol.

En otra realización en particular, para una pegajosidad óptima en un rango de temperatura comprendido entre 5 – 20 °C, la mezcla de polioles del adhesivo PSA de la presente invención, comprende polioles con pesos moleculares de 1000 g/mol y 2000 g/mol, y una relación NCO/OH comprendida entre 1.20-1.35. Preferentemente, la mezcla de polioles comprende una mezcla de propilenglicol con peso molecular de 1000 g/mol y poli(tetrahidrofurano)s con pesos moleculares de 1000 g/mol y 2000 g/mol.

En otra realización más en particular, para una pegajosidad óptima en un rango de temperatura comprendido entre -10 – 5°C, la mezcla de polioles del adhesivo PSA de la presente invención, comprende polioles con peso molecular de 2000 g/mol, y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.30-1.40. Más en particular, la mezcla de polioles comprende una mezcla de polipropilenglicol y poliéster poliol donde la cantidad máxima de poliéster poliol es del 50% en peso total de la mezcla de polioles.

En una realización particular, el adhesivo PSA de la presente invención comprende un extendedor de cadena. Más en particular, el extendedor de cadena es seleccionado de entre diol o diamina, más preferentemente es seleccionado de entre 1,4-butanodiol y alcohol aminas como etanol amina.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un soporte que comprende el adhesivo de la presente invención.

En la presente invención por “soporte” se refiere a cualquier superficie en o sobre la cual se pueda contener o incorporar el adhesivo de la presente invención.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del adhesivo de la presente invención en etiquetas, prótesis, films, cintas de embalaje, productos farmacéuticos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) para la preparación del adhesivo PSA de la presente invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla de un isocianato o mezclas de isocianatos, y un poliol o mezcla de polioles,
- b) adición del catalizador,

c) valoración de los NCO libres en la reacción, hasta conseguir una relación NCO/OH mayor de 1,

d) adición de extendedor de cadena hasta la obtención del poliuretano.

En una realización particular, el isocianato de la etapa a) del procedimiento de la presente invención, es seleccionado de entre isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos derivados de metilen difenil 4,4'-diisocianato (MDI), isocianatos derivados de 2,6-toluen diisocianato (TDI) y prepolímeros de isocianato.

En una realización particular, el poliol o mezcla de polioles de la etapa a) de la presente invención es seleccionado de entre poliéter, poliéster, policaprolactona, policarbonato diol y mezclas de los mismos.

En una realización particular, la relación NCO/OH está comprendida entre 1.01-1.40.

En una realización particular, el catalizador de la etapa b) del procedimiento de la presente invención es un catalizador orgánico seleccionado de entre catalizadores orgánicos de estaño, aminas terciarias, guanidinas, amidinas cíclicas, carbenos *N*-heterocíclicos y ácidos orgánicos. Más en particular, el catalizador es seleccionado de entre dibutil dilaurato de estaño (DBTL) , diacetato de dibutil estaño (DBTDA), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.10]dec-5-eno (TBC), *N*-metil-1,5,7-triazabicyclododeceno (MTBD), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU); 1,3-bis(diterbutil)imidazol-2-ilideno; ácido trifluoroacético (TFA), difenil fosfato (DPP) y ácido triflorometan sulfúrico (MSA). Preferentemente, el catalizador utilizado en la etapa b) del procedimiento de la presente invención es seleccionado de entre dibutil dilaurato de estaño (DBTL) y diacetato de dibutil estaño (DBTDA).

En una realización particular, el extendedor de cadena de la etapa d) de la presente invención, es seleccionado de entre diol o diamina. Más en particular, el extendedor de cadena es seleccionado de entre diol o diamina, más preferentemente es seleccionado de entre 1,4-butanodiol y alcohol aminas como etanol amina.

En una realización particular, el tiempo de la reacción de la etapa d) del procedimiento de la presente invención es de 10 minutos.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra la variación de pegajosidad con la temperatura de algunos PSAs de poliuretano preparados con mezclas de polipropilen glicoles de pesos moleculares 1000 y 2000 g/mol y relación NCO/OH igual a 1.10.

La figura 2 muestra la variación de pegajosidad a 25 y 37 °C de PSAs de poliuretano en función del porcentaje en peso de poli(tetrahidrofurano) de peso molecular 1000 g/mol para PSAs preparados con mezclas de polipropilen glicol de peso molecular 2000 g/mol y poli(tetrahidrofurano) de peso molecular 1000 g/mol con una relación NCO/OH igual a 1.20.

- 5 La figura 3 muestra la ventana de viscoelasticidad de Chang a distintas temperaturas de un PSA de poliuretano preparado con una mezcla de polipropilen glicol de peso molecular 2000 g/mol y poliadipato de 1,4-butanodiol de peso molecular 2000 g/mol con una relación en peso 50/50 y una relación NCO/OH igual a 1.30.

- 10 La figura 4 muestra la variación de la pegajosidad con la temperatura de PSAs de poliuretano preparados con mezclas de polipropilen glicol de peso molecular 2000 g/mol y policarbonato de 1,6-hexanodiol de peso molecular 2000 g/mol.

Descripción detallada de la invención

- 15 La invención se refiere a PSAs con propiedades inteligentes de manera que su pegajosidad se controla por la temperatura en un estrecho rango de valores, 20 – 39 °C, 5 – 20 °C y -10 – 5 °C. Mediante el empleo de diferentes polioles o mezclas de polioles y condiciones de síntesis se obtienen nuevas formulaciones de PSAs de poliuretanos termoplásticos.

- 20 Los PSAs de poliuretano se prepararon mediante reacción de un isocianato o mezcla de isocianatos, con un poliol o mezcla de polioles (poliéter, poliéster, policaprolactona, policarbonato diol) con pesos moleculares entre 400 y 5000 g/mol.

- Algunos isocianatos adecuados para esta invención se muestran en la Tabla 1. Preferiblemente se prefieren isocianatos aromáticos derivados de metilen difenil 4,4'-diisocianato (MDI) con funcionalidad 2, aunque también pueden emplearse isocianatos derivados de 2,6-toluen diisocianato (TDI) o prepolímeros de isocianato que presentan una
25 funcionalidad superior a 2. Además, también son isocianatos adecuados para esta invención hexametilendiisocianato, MDI hidrogenado, isoforon diisocianato, diisocianato de L-lisina, etc.

Tabla 1. Algunos isocianatos adecuados para esta invención.

Nombre comercial	Composición	NCO (%)	Funcionalidad	Proveedor
Desmodur 44M Flakes	1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato)metil]benceno, contenido en 2,4'-MDI < 1.8	33.6	2	Covestro
Desmodur T80	2,4-diisocianato-1-metil-benceno, contenido en 2,4-TDI = 67%	48	2	Covestro
Desmodur T65N	2,4-diisocianato-1-metil-benceno, contenido en 2,4-TDI = 80%	48	2	Covestro
Suprasec 5025	MDI polimérico	31	2.7	Huntsman

Algunos polioles adecuados para esta invención se muestran en la Tabla 2. Preferiblemente se prefieren poliéteres de funcionalidad 2 y peso molecular igual o superior a 2000 g/mol para impartir pegajosidad adecuada. Una disminución en el peso molecular del poliol favorece la cohesión del poliuretano y la adición de polioles de mayor funcionalidad proporciona reticulación física adicional al poliuretano. Por otro lado, también pueden usarse polioles de cadena corta, como glicerol, en el caso en el que se precise un aumento de la reticulación del poliuretano.

Tabla 2. Algunos polioles adecuados para esta invención.

Nombre comercial	Composición	Peso molecular (g/mol)	Índice de OH (mg KOH/g)	Funcionalidad	Proveedor
Alcupol® D-4011	Polipropilenglicol reactivo, contiene óxido de etileno	4000	28	2	Repsol
Alcupol® D-2021	Polipropilenglicol no reactivo, no contiene óxido de etileno	2000	56	2	Repsol
Alcupol® D-1011	Polipropilenglicol no reactivo, no contiene óxido de etileno	1000	110	2	Repsol

Alcupol® D-0511	Polipropilenglicol no reactivo, no contiene óxido de etileno	450	250	2	Repsol
Alcupol® X-1950	Poliéter trifuncional	886	190	3	Repsol
Alcupol® X-1550	Poliéter trifuncional	1032	163	3	Repsol
Alcupol® F-5611	Poliéter trifuncional	3000	56	3	Repsol
Alcupol® F-3531	Poliéter trifuncional	4800	35	3	Repsol
Alcupol® F-2831	Poliéter trifuncional	6000	28	3	Repsol
PTMEG2000	Poli(tetrahidrofurano)	2000	—	2	Sigma Aldrich
PTMEG1000	Poli(tetrahidrofurano)	1000	—	2	Sigma Aldrich
Hoopol® F501	Poliadipato de 1,4-butanodiol	2000	54-58	2	Synthesia
Hoopol® S105-55	Poliadipato de 1,6- hexanodiol	2000	53-58	2	Synthesia
Hoopol® F620	Poliadipato de neopentil glicol	1000	107-117	2	Synthesia
Hoopol® F600	Poliadipato de neopentil glicol	2000	54-58	2	Synthesia
Eternacoll® UHC 50-100	Copolímero de policaprolactona y policarbonato de 1,6- hexanodiol, 50/50	1000	110	2	UBE
Eternacoll® UHC 50-200	Copolímero de policaprolactona y policarbonato de 1,6- hexanodiol, 50/50	2000	58	2	UBE
Eternacoll® PHA 50-200	Copolímero de policaprolactona y policarbonato de 1,5- pentanodiol, 50/50	2000	56	2	UBE
Eternacoll® UH 200	Policarbonato de 1,6- hexanodiol	2000	56	2	UBE
Eternacoll® UG 200	Policarbonato diol de dietilen glicol	2000	56	2	UBE

El PSA de poliuretano se preparó con una relación NCO/OH entre 1.05 y 1.40 preferentemente entre 1.10-1.20 con exceso de isocianato, usándose un diol o una diamina de peso molecular pequeño como extendedor de cadena, preferiblemente 1,4-butanodiol, o alcohol aminas, como etanol amina.

- 5 La reacción se llevó a cabo en presencia de catalizador orgánico de estaño como por ejemplo dibutil dilaurato de estaño (DBTL) o diacetato de dibutil estaño (DBTDA). Otros catalizadores útiles para esta invención son aminas terciarias como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO); guanidinas y amidinas cíclicas como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.10]dec-5-eno (TBC), *N*-metil-1,5,7-triazabicyclododeceno (MTBD), 1,8-
10 diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU); carbenos *N*-heterocíclicos como 1,3-bis(diterbutil)imidazol-2-ilideno, etc; ácidos orgánicos como ácido trifluoroacético (TFA), difenil fosfato (DPP), ácido trifluorometan sulfúrico (MSA), etc.

Los PSAs de poliuretano se prepararon en un reactor de cuatro bocas de 500 mL, equipado con un controlador de temperatura, atmósfera inerte de nitrógeno, y varilla de agitación con
15 un sistema de agitación Heidolf RZR-2000 (Kelheim, Germany). La reacción de polimerización se realizó en dos etapas. Una primera etapa en la que se reaccionó la cantidad adecuada de poliol (poliéter, poliéster, policaprolactona, policarbonato diol, o mezclas de ellos) con diisocianato, a 80 °C en atmósfera de nitrógeno durante dos horas, con una agitación de 250 rpm. Transcurridos 90 minutos se adicionó el catalizador reduciendo
20 la agitación a 80 rpm. Antes de adicionar el extendedor de cadena, se determinó la cantidad de NCO libres en el prepolímero, mediante valoración por retroceso con dibutilamina (ASTM D5155). A continuación, se adicionaron al prepolímero los equivalentes correspondientes de extendedor de cadena para que no quedara NCO sin reaccionar, manteniendo la reacción durante 10 minutos.

- 25 En las Tablas 3 a 6 se muestran algunos ejemplos de formulaciones de PSAs de poliuretano adecuados para esta invención.

Para aplicaciones con una variación notable de pegajosidad en un corto rango de temperatura (10 – 39 °C), se prepararon PSAs con una relación NCO/OH de 1.10, y mezclas de polipropilen glicoles de pesos moleculares 400, 1000 o 2000 g/mol y con funcionalidad 2,
30 preferiblemente mezclas con menos del 50 % en peso de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol. Especialmente para aplicaciones médicas, la síntesis de PSAs se realizó con mezclas de MDI y policarbonato diol, preferiblemente copolímero de

caprolactona y policarbonato de 1,6-hexanodiol de peso molecular 2000 g/mol y una relación NCO/OH de 1.05.

5 **Tabla 3.** Composiciones de PSAs de poliuretano preparados con mezclas de polipropilen glicoles de distintos pesos moleculares.

Poliol (g) ^{a, b}				Diisocianato (g)	NCO/OH
D-2021	D-1011	D-0511	X-1950	MDI	
68.6	0	0	14.4	9.9	1.10
70	0	0	0	9.6	1.10
52.5	17.5	0	0	12.0	1.10
35	35	0	0	14.4	1.10
17.5	52.5	0	0	16.8	1.10
0	70	0	0	19.2	1.10
52.5	0	17.5	0	17.9	1.10
35	0	35	0	26.2	1.10
17.5	0	52.5	0	34.5	1.10

^a En todos los casos se adicionaron 0.04 mmoles de catalizador DBTL y la cantidad necesaria de 1.4-butanodiol como extendedor de cadena.

^b Los cálculos se han realizado fijando la masa total de polioli en 70 g.

10 **Tabla 4.** Composiciones de PSAs de poliuretano preparados con mezclas de polipropilen glicol y poli(tetrahidrofurano)s con diferentes pesos moleculares.

Poliol (g) ^{a, b}			Diisocianato (g)	NCO/OH
D-2021	PTMEG2000	PTMEG1000	MDI	
35	35	0	9.2	1.05
35	35	0	9.6	1.10
35	35	0	10.5	1.20
35	35	0	11.8	1.35
17.5	26.25	26.25	12.6	1.05
17.5	26.25	26.25	16.2	1.35

52.3	8.75	8.75	10.3	1.05
52.3	8.75	8.75	13.3	1.35
24.5	22.75	22.75	12.8	1.10
24.5	22.75	22.75	16.20	1.40
35	17.5	17.5	12.0	1.10
35	17.5	17.5	13.1	1.20
0	70	0	9.2	1.20
52.5	0	17.5	13.1	1.20
50	0	50	15.7	1.20
17.5	0	52.5	18.4	1.20
0	0	70	21.0	1.20

^a En todos los casos se adicionaron 0.04 mmoles de catalizador DBTL y la cantidad necesaria de 1.4-butanodiol como extendedor de cadena.

^b Los cálculos se han realizado fijando la masa total de polirol en 70 g.

5

Tabla 5. Composiciones de PSAs de poliuretano preparados con mezclas de polipropilen glicol y poliéster polirol de distintos pesos moleculares.

Poliol ^{a, b}		Diisocianato	
D-2021	F501	MDI	NCO/OH
70	0	11.40	1.30
75	25	11.40	1.30
50	50	11.40	1.30

^a En todos los casos se adicionaron 0.04 mmoles de catalizador DBTL y la cantidad necesaria de 1.4-butanodiol como extendedor de cadena.

10 ^b Los cálculos se han realizado fijando la masa total de polirol en 70 g.

Tabla 6. Composiciones de PSAs de poliuretano preparados con mezclas de polipropilenglicol y policarbonato diol.

Poliol ^{a, b}				Diisocianato	
D-2021	UH200	UG200	UHC-50-200	MDI	NCO/OH
0	0	70	0	9.2	1.05
0	0	0	70	9.2	1.05
52.5	17.5	0	0	11.4	1.30
35	35	0	0	11.4	1.30
35	35	0	0	9.9	1.13
17.3	52.5	0	0	11.4	1.30
17.3	52.5	0	0	11.4	1.13

^a En todos los casos se adicionaron la cantidad adecuada de 1.4-butanodiol como extendedor de cadena y 0.04 mmoles de DBTL como catalizador.

5 ^b Los cálculos se han realizado fijando la masa total de polioli en 70 g.

Para aplicaciones con buena pegajosidad y cohesión a temperatura ambiente (5-20 °C), se prepararon PSAs con relación NCO/OH de 1.05-1.35 y con mezclas de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol y poli(tetrahidrofurano)s de pesos moleculares 1000 o 2000 g/mol. Más concretamente para aplicaciones con PSAs con una unión permanente y una mayor adherencia se emplearon mezclas ternarias de poliéteres y relaciones NCO/OH entre 1.20 y 1.40.

15 Para PSAs en alimentación con pegajosidad y adhesión a baja temperatura (temperaturas inferiores a 5 °C), se utilizaron formulaciones basadas en mezclas de polipropilenglicol de peso molecular superior a 2000 g/mol y poliéster polioli de peso molecular 2000 g/mol con cantidades de poliéster menores del 50 % en peso y una relación NCO/OH de 1.30.

20 Para obtener el film de PSA sobre un soporte o "carrier" polimérico, como bien conoce un experto en la materia, se pueden emplear varios métodos. Para preparar films de PSA de espesor inferior a 50 micras es preferible disolver el adhesivo en metil etil cetona y extender la disolución mediante una varilla de gramaje. Para espesores superiores a 50 micras se prensa la cantidad adecuada de adhesivo en una prensa de platos calientes a 100 °C aplicando una presión de 3-4 kg/m². En la presente invención, el espesor de film de

adhesivo PSA recomendado estaba en el rango de 10 a 150 micras, preferiblemente entre 20 y 60 micras.

A continuación, se realiza una breve descripción de los métodos de caracterización empleados en esta invención.

- 5 Las propiedades reológicas de los PSAs se determinaron en un reómetro Discovery Hybrid DHR2 (TA Instruments, New Castle, DE, USA), usando platos paralelos (diámetro del plato superior = 20 mm); la distancia entre platos fue 0.4 mm. En la región de viscoelasticidad lineal, se llevaron a cabo ensayos de barrido de frecuencia a 25 °C utilizando una amplitud de 2.5 % en el rango de frecuencia angular de 0.01 a 100 rad/s. Los valores obtenidos de
- 10 módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') a frecuencias 0.1 y 100 rad/s y a diferente temperatura se emplean para obtener las ventanas viscoelásticas de Chu [S.-G. Chu. Dynamic mechanical properties of pressure-sensitive adhesives. In: L.-H. Lee (Ed.), Dynamic mechanical properties of pressure-sensitive adhesives. Adhesive Bonding. Plenum Press, New York, pp. 97-137] que se usan para estimar si un adhesivo cumple los requisitos para
- 15 que se pueda usar como PSA. Para ello, el valor de G' a una frecuencia de 0.1 rad/s debe estar comprendido entre $2\text{--}4 \cdot 10^4$ Pa, y además se debe cumplir que $5 < G'(\omega=100 \text{ rad/s})/G'(\omega=0.1 \text{ rad/s}) < 300$.

- Las medidas de pegajosidad de los PSAs se llevaron a cabo mediante el ensayo de “probe tack” en un equipo Texture Analyzer TA.XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra), que
- 20 posee una cámara termostatzada provista de un baño termostatzado Viscotherm VT10 (Physica, Zurich, Suiza), la cual ha sido desarrollada en el laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante. La pegajosidad de los PSAs se evaluó entre 10 y 37 °C (temperatura de la piel). Las películas de PSA se depositaron sobre una lámina de acero inoxidable con un espesor de 50-80 μm . Se utilizó un vástago cilíndrico de acero
- 25 inoxidable de 3 mm de diámetro (superficie de contacto lisa), empleándose las siguientes condiciones experimentales:

- Velocidad de acercamiento del vástago a la muestra: 0.1 mm/s
- Fuerza aplicada a la muestra: 5 N
- Tiempo de contacto del vástago con la muestra: 1 segundo
- 30 - Velocidad de separación del vástago de la muestra: 10 mm/s.

Los valores obtenidos son la media aritmética de al menos 5 réplicas.

Las medidas de adhesión de pelado a 180° fueron evaluadas en uniones aluminio 5754/adhesivo/film de PET (politereftalato de etileno). Las dimensiones de las probetas de aluminio 5754 fueron 3 cm x 15 cm y las del film de PET eran de 3 cm x 18 cm. El área en la que se aplicó el PSA fue 21 cm² (3 cm de ancho y 7 cm de largo), dejando 11 cm de film de PET sin adhesivo para poder sujetarlo en las mordazas del equipo de ensayo. Las probetas de aluminio 5754 se limpiaron con MEK (etil metil cetona) antes de aplicar el adhesivo, para eliminar contaminantes.

La preparación de las uniones adhesivas se realizó aplicando un espesor de 50-100 µm de PSA sobre la probeta de aluminio 5754. Después se colocó la probeta de film de PET encima del adhesivo y se presionó pasando por encima 30 veces un rodillo manual de 2 kg. La adhesión de pelado a 180° se obtuvo en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (Instron Ltd., Buckinghamshire, Inglaterra) empleando una velocidad de pelado de 152 mm/min. Los valores obtenidos son la media aritmética de 5 réplicas y se expresan en N/cm.

Ejemplos

A continuación, se enumeran algunos ejemplos que muestran la invención y proporcionan ilustraciones adicionales para la selección de los componentes, cantidades y propiedades para obtener los PSAs de poliuretano con pegajosidad controlada en un corto intervalo de temperatura (10 – 39 °C, 5 – 20 °C y -10 – 5 °C).

Ejemplo 1

Se preparó un PSA de poliuretano por reacción de MDI con funcionalidad 2 y una mezcla de polioles di- y tri-funcionales (D2012 y X-1950) en proporciones 98% y 2% respectivamente, con una relación NCO/OH igual a 1.10. Se midieron los valores de pegajosidad, adhesión de pelado a 180° y las propiedades reológicas a 25 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7. Los valores de pegajosidad a 25 y 37 °C fueron parecidos (566-617 kPa), la fuerza de pelado a 180° fue 5.4 N/cm a 25 °C siendo el tipo de fallo producido fallo de adhesión. La adición del polirol trifuncional (X-1950) no cambió la pegajosidad del adhesivo entre 25 y 37 °C. Los valores obtenidos en reología plato-plato mostraron que se cumplían los criterios de Chu, ya que $G' a 0.1 \text{ rad/s}$ era $1.8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ y $G' (\omega=100 \text{ rad/s})/G' (\omega=0.1 \text{ rad/s})$ era 15.5.

Tabla 7

Pegajosidad a 25 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)	G' (10 ⁴ Pa)		G' (ω =100 rad/s)/G' (ω =0.1 rad/s)	G'' (10 ⁴ Pa)	
			ω =0.1 rad/s	ω =100 rad/s		ω =0.1 rad/s	ω =100 rad/s
617±27	566±66	5.4±0.19	1.8	28.0	15.5	1.6	10.9

Ejemplos 2-6

Se prepararon PSAs de poliuretano por reacción de MDI con mezclas de polipropilenglicoles de pesos moleculares 1000 y 2000 g/mol. Se midió la pegajosidad a diferentes temperaturas y la fuerza de pelado a 180° a 25 °C. Los valores de la Tabla 8 mostraron que una disminución del porcentaje en peso de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol favoreció la pegajosidad a 37 °C y disminuyó considerablemente la pegajosidad a 10 °C. Todas las formulaciones presentaban una fuerza de pelado a 180° adecuada para ser empleados como PSAs (2.4-11.2 N/cm), siendo el tipo de fallo observado de cohesión del adhesivo en los ejemplos 2-5 y fallo de adhesión en el ejemplo 6.

Tabla 8

No	D2021 (% en peso)	D1011 (% en peso)	NCO/OH	Pegajosidad a 10 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
2	100	0	1.10	880±55	708±8	4.1±0.2
3	75	25	1.10	812±11	933±62	3.6±0.2
4	50	50	1.10	420±52	913±71	3.4±0.1
5	25	75	1.10	10±1	272±14	11.2±0.9
6	0	100	1.10	3±1	0.23±0.01	2.4±0.5

Tabla 9

No	D2021 (% en peso)	D1011 (% en peso)	G' (10 ⁴ Pa)		G' (ω =100 rad/s)/G'(ω =0.1 rad/s)	G'' (10 ⁴ Pa)	
			ω =0.1 rad/s	ω =100 rad/s		ω =0.1 rad/s	ω =100 rad/s
2	100	0	0.24	30.2	126	0.82	13.3
3	75	25	0.27	37.7	139	1.11	15.1
4	50	50	0.21	39.1	186	0.98	17.4
5	25	75	0.48	43.9	92	1.51	18.5
6	0	100	4.34	69.7	16	7.09	17.5

También se evaluaron las propiedades viscoelásticas de los PSAs de poliuretano. Los resultados medidos a 25 °C se muestran en la Tabla 9. Los valores de G' a 0.1 rad/s se encontraron en un rango más amplio que los PSAs de polisiloxano de alta pegajosidad (0.5-4·10⁴ Pa) y dentro del rango propuesto por Chu (2-4·10⁴ Pa). La relación G'(ω =100 rad/s)/G'(ω =0.1 rad/s) aumentó al aumentar el porcentaje de polipropilenglicol de peso molecular 2000 g/mol, lo que se relacionó con una adecuada fuerza de pelado a 180°.

10 Ejemplos 7-9

Se prepararon PSAs de poliuretano por reacción de MDI con mezclas de polipropilenglicoles de pesos moleculares entre 450 y 2000 g/mol. Las formulaciones de los ejemplos 7-9 mostraron una buena pegajosidad a 37 °C disminuyendo considerablemente a 25 °C (Tabla 10). Los valores de fuerza de pelado a 180° fueron adecuados para PSAs (0.1-5 N/cm) observándose un fallo de cohesión del adhesivo para el ejemplo 7 y un fallo de adhesión en los ejemplos 8 y 9. Se observó una disminución de la fuerza de pelado a 180° al aumentar el porcentaje de polipropilenglicol de peso molecular 450 g/mol. La Tabla 11 muestra los valores de G' y G'' a 0.1 y 100 rad/s de las formulaciones de los ejemplos 7-9. Valores superiores de G' a 0.1 y 100 rad/s respecto a G'' indicaron un aumento en la cohesión del adhesivo con respecto a los PSAs de los ejemplos 2-6.

Tabla 10

No	D2021 (% en peso)	D0511 (% en peso)	NCO/OH	Pegajosidad a 25 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
7	75	25	1.10	328±10	456±71	4.4±0.2
8	50	50	1.10	298±4	535±6	1.0±0.4
9	25	75	1.10	35±0	121±0	0.2±0.02

Tabla 11

No	D2021 (% en peso)	D0511 (% en peso)	G' (10 ⁴ Pa)		G' (ω=100 rad/s)/G'(ω=0. 1 rad/s)	G'' (10 ⁴ Pa)	
			ω=0.1 rad/s	ω=100 rad/s		ω=0.1 rad/s	ω=100 rad/s
7	75	25	0.9	53.5	59	2.3	21.1
8	50	50	27.6	89.9	3	13.2	34.8
9	25	75	36.6	269.6	7	20.3	333.7

5

Ejemplos 10-13

Se prepararon las formulaciones de PSAs descritas en la Tabla 12, utilizando MDI como diisocianato y mezclas de polipropilenglicol y poli(tetrahidrofurano) de pesos moleculares de 2000 g/mol, funcionalidad 2 y diferentes relaciones NCO/OH. Para valores de NCO/OH inferiores a 1.10 se observó una mayor variación de la pegajosidad con la temperatura, mientras que para valores de NCO/OH superiores, la pegajosidad no variaba en el rango de temperaturas entre 25 y 37 °C (Tabla 12). La fuerza de pelado a 180° medida a 25 °C aumentó para relaciones NCO/OH entre 1.10 y 1.20 y el tipo de fallo observado fue de cohesión del adhesivo en todos los casos. Las propiedades viscoelásticas se recogen en la Tabla 13. Se verifica que cumplen los criterios de Chu, salvo en el ejemplo 13.

Tabla 12

No	D2021 (% en peso)	PTMEG2000 (% en peso)	NCO/OH	Pegajosidad a 25 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
10	50	50	1.05	278±17	405±22	0.6±0.03
11	50	50	1.10	874±18	760±119	9.3±0.4
12	50	50	1.20	576±17	653±23	9.9±0.6
13	50	50	1.35	185±8	174±10	1.8±0.04

Tabla 13

No	G' (10 ⁴ Pa)		G (ω=100 rad/s)/G'(ω=0.1 rad/s)	G''' (10 ⁴ Pa)	
	ω=0.1 rad/s	ω=100 rad/s		ω=0.1 rad/s	ω=100 rad/s
10	0.81	44.3	55	1.9	14.1
11	0.64	58.1	91	1.7	23.5
12	0.77	59.6	77	1.9	21.8
13	0.03	28.8	960	0.3	19.5

5

Ejemplos 14-17

Se prepararon PSAs empleando MDI y mezclas ternarias de polioles de funcionalidad 2 con distinta naturaleza química y diferentes pesos moleculares. Las diferentes formulaciones se prepararon variando el porcentaje de polipropilenglicol (25% y 75%) de peso molecular 2000 g/mol y con mezclas 50:50 en peso de PTMEG2000 y PTMEG1000 con relaciones NCO/OH de 1.05 y 1.35. Para relaciones NCO/OH cercanas a la unidad y contenidos de polipropilenglicol bajos (25 %) se consiguió una variación considerable de la pegajosidad entre 37 y 25 °C, con una buena fuerza de pelado a 180°. El tipo de fallo observado fue de cohesión del adhesivo en el caso de los ejemplos 14 y 16 con relación NCO/OH igual a 1.05, mientras que el empleo de relaciones NCO/OH superiores (1.35) produjo un fallo de adhesión (Tabla 14). Para cantidades de polipropilenglicol mayores y relaciones NCO/OH mayores, la pegajosidad se mantuvo entre 25 y 37 °C, dando valores de fuerza de pelado

adecuados para PSAs. Los valores obtenidos a partir de reología plato-plato mostraron valores de G' a 0.1 rad/s inferiores al rango propuesto por Chu ($2-4 \cdot 10^4$ Pa). Uno de los criterios de Chu no se cumplió en los ejemplos 16 y 17 en los que se aumentó el porcentaje de propilenglicol al 75% en peso.

5

Tabla 14

No	D2021 (% en peso)	PTMEG2000/P TMEG1000 (% en peso)	NCO/OH	Pegajosidad a 25 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
14	25	75	1.05	466±19	771±17	2.8±0.4
15	25	75	1.35	144±7	244±16	6.4±1.4
16	75	25	1.05	694±19	540±19	1.3±0.1
17	75	25	1.35	141±8	293±14	11.0±1.2

Tabla 15

No	G' (10^4 Pa)		$G'(\omega=100$ rad/s)/ $G'(\omega=0.1$ rad/s)	G'' (10^4 Pa)	
	$\omega=0.1$ rad/s	$\omega=100$ rad/s		$\omega=0.1$ rad/s	$\omega=100$ rad/s
14	0.2	42.6	213	0.9	20.6
15	14.1	103.0	7	12.4	25.0
16	0.03	27.2	907	0.3	16.2
17	1.4	70.8	501	3.2	21.9

10

Ejemplos 18-21

Se prepararon PSAs empleando MDI y mezclas ternarias de polioles de funcionalidad 2 con distinta naturaleza química y diferentes pesos moleculares. Las diferentes formulaciones se prepararon variando el porcentaje de polipropilenglicol (35 y 50 %) de peso molecular 2000 g/mol y con mezclas 50:50 en peso de PTMEG2000 y PTMEG1000 con relaciones NCO/OH

15

de 1.10 y 1.40. El empleo de mezclas de propilenglicoles de peso molecular 2000 g/mol y mezclas PTMEG de pesos moleculares 1000 y 2000 g/mol en porcentajes entre 35-50 % y 50-65 % respectivamente aumentaron considerablemente la fuerza de pelado a 180° manteniendo una buena pegajosidad a 25 y 37 °C (Tabla 16). El tipo de fallo observado fue

5 fallo de adhesión en formulaciones preparadas con 35 % en peso de polipropilenglicol y de cohesión del adhesivo para formulaciones con 50 % en peso de polipropilenglicol. Los valores de G' a bajas frecuencias correspondieron a formulaciones de PSAs con buena pegajosidad mientras que los valores de $G'(\omega=100 \text{ rad/s})/G'(\omega=0.1 \text{ rad/s})$ estaban por debajo del límite.

10

Tabla 16

No	D2021 (% en peso)	PTMEG2000/P TMEG1000 (% en peso)	NCO/OH	Pegajosidad a 25 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
18	35	65	1.10	390±23	476±26	18.1±4
19	35	65	1.40	299±39	305±48	21.1±4
20	50	50	1.10	454±57	633±71	7.3±1
21	50	50	1.20	257±29	363±33	5.8±0.3

Tabla 17

No	G' (10^4 Pa)		$G'(\omega=100 \text{ rad/s})/G'(\omega=0.1 \text{ rad/s})$	G'' (10^4 Pa)	
	$\omega=0.1 \text{ rad/s}$	$\omega=100 \text{ rad/s}$		$\omega=0.1 \text{ rad/s}$	$\omega=100 \text{ rad/s}$
18	8.9	10.6	1.2	98.3	17.9
19	10.5	10.0	0.95	99.1	21.0
20	2.6	4.8	1.9	78.7	21.0
21	0.5	1.5	3.2	55.2	23.2

15

Ejemplo 22

Adhesivos PSAs de poliuretano para aplicaciones médicas. Se prepararon PSAs a partir de MDI y policarbonato diol con relación NCO/OH de 1.05. Los valores mostrados en la Tabla 18 indicaron buena pegajosidad a 37 °C que disminuyó considerablemente a 10 °C obteniéndose también una excelente fuerza de pelado a 180° medida a 25 °C, mostrando un fallo de cohesión del adhesivo.

Tabla 18

No	Poliol	Pegajosidad a 10 °C (kPa)	Pegajosidad a 37 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
22	UHC-50-200	0.23±0.0	1188±108	4.5±0.3

Ejemplos 23-25

Adhesivos PSAs de poliuretano para su aplicación a baja temperatura. Se prepararon PSAs a partir de MDI y mezclas de polipropilenglicol y poliadipato de 1,4-butanodiol ambos de peso molecular 2000 g/mol, con una relación NCO/OH de 1.30. La Tabla 19 muestra los valores de pegajosidad y de fuerza de pelado a 180° medidos a 25°C, observándose fallo de cohesión del adhesivo cuando se utilizaron porcentajes de polipropilenglicol superiores al 50 % en peso y fallo de adhesión para porcentajes de polipropilenglicol inferiores a 50 % en peso, los cuales mostraron buena pegajosidad pero baja fuerza de pelado a 180°. Los valores de la Tabla 20 mostraron que a temperatura ambiente estos PSAs tuvieron un comportamiento viscoso (valores pequeños de G' a frecuencias bajas) característico de adhesivos con elevada pegajosidad, mientras que los valores de G' a frecuencias bajas aumentaron al disminuir la temperatura a -10 °C.

Tabla 19

No	D2021 (%) en peso)	F501 (% en peso)	NCO/OH	Pegajosidad a 25 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)
22	100	0	1.30	992±26	0.1±0.0
23	75	25	1.30	885±9	0.6±0.0
24	50	50	1.30	110±7	0.1±0.0

Tabla 20

No	Temperatura (°C)	G' (10 ⁴ Pa)		G'(ω =100 rad/s)/G'(ω =0. 1 rad/s)	G'' (10 ⁴ Pa)	
		ω =0.1 rad/s	ω =100 rad/s		ω =0.1 rad/s	ω =100 rad/s
22	25	0.1	26.5	265	0.4	14.6
22	-5	4.2	58.0	14	5.5	19.0
23	25	0.01	14.0	1400	0.1	18.5
23	-5	0.4	71.2	178	1.7	45.2
24	25	0.03	28.0	933	2.0	30.4
24	-5	2.8	25.0	9	249	162

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura, que comprende:

- 5 - un isocianato de fórmula general $R(NCO)_n$, donde n es al menos 2,
 - al menos un poliol o mezcla de polioles,

donde la relación NCO/OH es mayor de 1, la funcionalidad es al menos 2, y el peso molecular del poliol o polioles está comprendido entre 400-5000 g/mol, caracterizado por que comprende:

- 10 - una mezcla de polioles donde dichos polioles tienen un peso molecular de 400 g/mol, 1000 g/mol y 2000 g/mol, siendo el porcentaje de polioles de peso molecular 2000 g/mol menor al 50 % del total de los mismos, y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.05-1.10, teniendo el adhesivo una pegajosidad óptima en el rango de temperatura de entre 10 – 39 °C, ó
- 15 - una mezcla de polioles donde dichos polioles tienen un peso molecular de 1000 g/mol y 2000 g/mol, y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.20-1.35, teniendo el adhesivo una pegajosidad óptima en el rango de temperatura de entre 5 – 20 °C, ó
- una mezcla de polioles donde dichos polioles tienen un peso molecular de 2000 g/mol, y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.30-1.40 y donde la mezcla de polioles
- 20 comprende una mezcla de polipropilenglicol y poliéster poliol donde la cantidad máxima de poliéster poliol es del 50 % en peso total de la mezcla de polioles, teniendo el adhesivo una pegajosidad óptima en el rango de temperatura de entre -10 – 5 °C.

2. Adhesivo termoplástico de poliuretano según la reivindicación 1, donde el isocianato es seleccionado de entre isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos derivados de metilen difenil 4,4'-diisocianato (MDI), isocianatos derivados de 2,6-toluen diisocianato (TDI) y prepolímeros de isocianato.

3. Adhesivo termoplástico de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el poliol o mezcla de polioles es seleccionado de entre poliéter, poliéster, policaprolactona, policarbonato diol y mezclas de los mismos.

30 4. Adhesivo termoplástico de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la mezcla de polioles comprende poli(tetrahidrofurano) y/o propilenglicoles con peso

molecular de 400 g/mol, 1000 g/mol y 2000 g/mol, siendo el porcentaje de polioles de peso molecular 2000 g/mol menor al 50 % del total de los mismos y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.05-1.10.

5. Adhesivo termoplástico de poliuretano según la reivindicación 4, donde la mezcla de polioles comprende polipropilen glicol y policarbonato diol.
6. Adhesivo termoplástico de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la mezcla de polioles comprende una mezcla de propilenglicol con peso molecular de 1000 g/mol y poli(tetrahidrofurano)s con pesos moleculares de 1000 g/mol y 2000 g/mol y la relación NCO/OH está comprendida entre 1.20-1.35.
7. Adhesivo termoplástico de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende un extendedor de cadena.
8. Soporte que comprende un adhesivo termoplástico de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
9. Uso de un adhesivo termoplástico de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en etiquetas, prótesis, films, cintas de embalaje, y productos farmacéuticos.
10. Procedimiento para la preparación de un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende las siguientes etapas:
 - a) mezcla de un isocianato o mezclas de isocianatos, y un poliol o mezcla de polioles como se ha definido en la reivindicación 1
 - b) adición del catalizador,
 - c) valoración de los NCO libres en la reacción, hasta conseguir una relación NCO/OH mayor de 1, como se ha definido en la reivindicación 1,
 - d) adición de extendedor de cadena hasta la obtención del poliuretano.
11. Procedimiento para la preparación de un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura según la reivindicación 10, donde el isocianato de la etapa a) es seleccionado de entre isocianatos alifáticos, isocianatos aromáticos derivados de metilen difenil 4,4'-diisocianato (MDI), isocianatos derivados de 2,6-toluen diisocianato (TDI) y prepolímeros de isocianato.
12. Procedimiento para la preparación de un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura según cualquiera de

las reivindicaciones 10-11, donde el poliol o mezcla de polioles de la etapa a) es seleccionado de entre poliéter, poliéster, policaprolactona, policarbonato diol y mezclas de los mismos.

5 13. Procedimiento para la preparación de un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, donde el catalizador de la etapa b) es un catalizador orgánico de estaño.

10 14. Procedimiento para la preparación de un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura según cualquiera de las reivindicaciones 10-13, donde el extendedor de cadena de la etapa d) es seleccionado de entre diol o diamina.

15. Procedimiento para la preparación de un adhesivo termoplástico de poliuretano sensible a la presión con pegajosidad controlada en función de la temperatura según cualquiera de las reivindicaciones 10-14, donde el tiempo de la reacción de la etapa d) es de 10 minutos.

FIG. 1

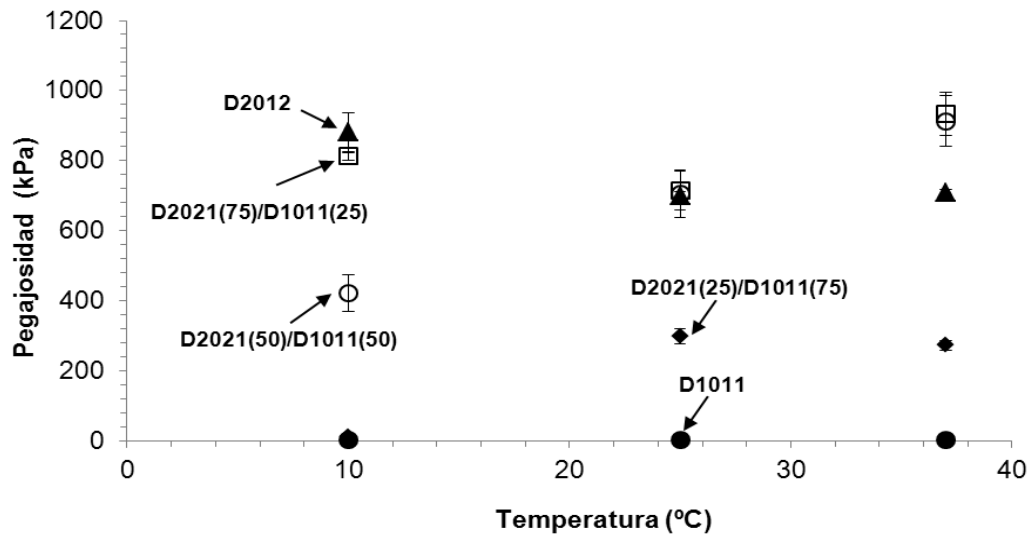


FIG.2

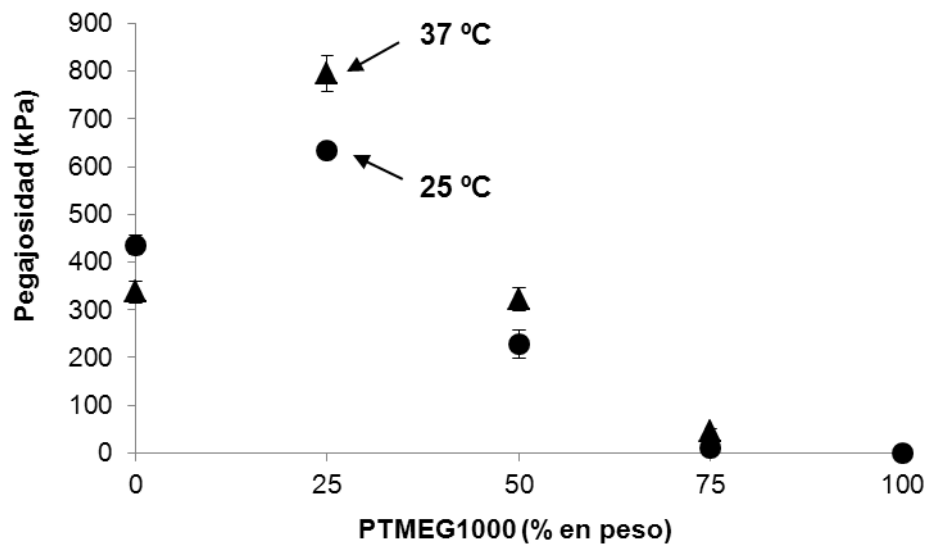


FIG. 3

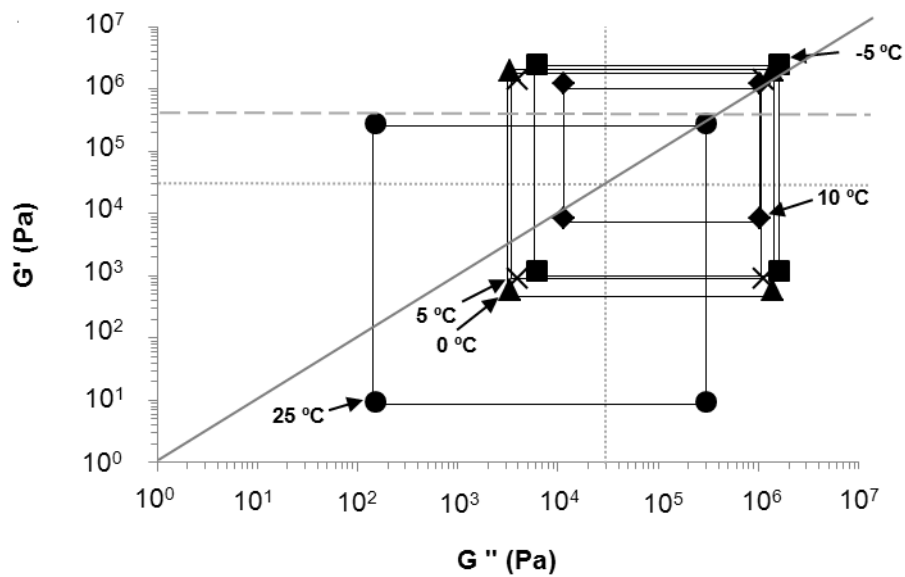


FIG. 4

