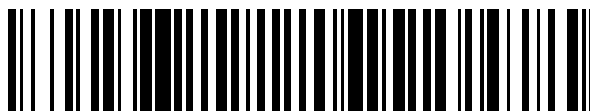


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 180**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2009 PCT/EP2009/055716**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09138402**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2009 E 09745734 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2276784**

54 Título: **Prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo**

30 Prioridad:

13.05.2008 DE 102008023252

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2019

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÜMANN, UWE y
WEILAND, KIRSTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 701 180 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

Prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo

5 La presente invención se refiere a un prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, soluble en muchos disolventes, que puede fundirse, sólido a temperatura ambiente, que contiene sitios de ramificación de cadena larga y presenta propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión, así como a su uso.

10 Las materias con propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión se caracterizan por que con deformación mecánica tanto fluyen de manera viscosa como también crean fuerzas de reposicionamiento elásticas. Los dos procesos se encuentran en cuanto a su respectiva proporción en una determinada relación uno con respecto a otro, dependiendo tanto de la composición exacta, de la estructura y del grado de reticulación de la sustancia que va a considerarse como también de la velocidad y duración de la deformación, así como de la temperatura.

15 El flujo viscoso proporcional es necesario para la obtención de la adhesión. Sólo las proporciones viscosas, causadas por macromoléculas con movilidad relativamente grande, permiten una buena humectación y un buen flujo sobre el sustrato que va a adherirse. Una alta proporción de flujo viscoso conduce a una alta adhesividad (también designada como pegajosidad o pegajosidad superficial) y con ello con frecuencia también a una alta fuerza adhesiva. Los sistemas muy reticulados, polímeros cristalinos o solidificados a modo de vidrio por regla general no son adhesivos a falta de proporciones con capacidad de flujo.

20 Las fuerzas de reposicionamiento elásticas proporcionales son necesarias para la obtención de la cohesión. Éstas se producen por ejemplo mediante macromoléculas de cadena muy larga y fuertemente enredadas, así como mediante macromoléculas reticuladas física o químicamente y permiten la transferencia de las fuerzas que atacan sobre una unión adhesiva. Éstas conducen a que una unión adhesiva pueda resistir una carga duradera que actúa sobre ésta, por ejemplo, en forma de una carga de cizallamiento permanente, en medida suficiente durante un espacio de tiempo más largo.

25 Para la descripción y cuantificación más exacta de la medida de proporción elástica y viscosa, así como de la relación de las proporciones una con respecto a otra pueden consultarse las magnitudes, que pueden determinarse por medio del análisis dinámico mecánico (DMA), módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G'') así como el cociente G''/G' designado como factor de pérdidas $\tan \delta$ (\tan delta). G' es una medida de la proporción elástica, G'' una medida de la proporción viscosa de una materia. Las dos magnitudes dependen de la frecuencia de deformación y de la temperatura.

30 Las magnitudes pueden determinarse con ayuda de un reómetro. El material que va a someterse a ensayo se somete a este respecto, por ejemplo, en una disposición placa-placa, a una sollicitación por cizallamiento de oscilación sinusoidal. En aparatos controlados por tensión de cizallamiento se miden la deformación como función del tiempo y del desplazamiento temporal de esta deformación frente a la introducción de la tensión de cizallamiento. Este desplazamiento temporal se designa como ángulo de fases δ .

35 El módulo de almacenamiento G' se define tal como sigue: $G' = \tau/\gamma * \cos(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación). La definición del módulo de pérdidas G'' : $G'' = \tau/\gamma * \sin(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

40 Una materia se considera adecuada con respecto a sus propiedades viscoelásticas en general para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la adhesión cuando a temperatura ambiente en el intervalo de frecuencia de deformación de 10^0 a 10^1 rad/s, idealmente en el intervalo de frecuencia de 10^{-1} a 10^2 rad/s, G' se encuentra en el intervalo de 10^3 a 10^6 Pa y cuando G'' se encuentra igualmente en este intervalo. Dentro de este intervalo, que puede designarse en un trazado de matriz de G' y G'' (G' trazado dependiendo de G'') también como ventana viscoelástica para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión o como ventana de adhesivo sensible a la presión según criterios viscoelásticos, existen a su vez distintos sectores y cuadrantes que caracterizan de manera más detallada las propiedades adhesivas de manera sensible a la presión que han de esperarse de las correspondientes materias en cada caso. Las materias con alto G'' y bajo G' dentro de esta ventana se caracterizan por ejemplo en general por una alta fuerza adhesiva y una baja resistencia al cizallamiento, mientras que las materias con alto G'' y alto G' se caracterizan tanto por una alta fuerza adhesiva como también por una alta resistencia al cizallamiento.

45 Generalmente, los conocimientos sobre las relaciones entre la reología y la adhesividad son estado de la técnica y se describen por ejemplo en "Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Third Edition, (1999), páginas 153 a 203".

65

Una de muchas posibilidades alternativas para la caracterización de las propiedades viscoelásticas de una materia consiste en las propiedades de alargamiento por tracción y el comportamiento de relajación en el ensayo de alargamiento por tracción. En el ensayo de alargamiento por tracción se determinan entre otras cosas la resistencia a la tracción y el correspondiente alargamiento. El comportamiento de relajación puede determinarse igualmente en el ensayo de alargamiento por tracción. Para ello se mide la tensión en el momento de la obtención de un determinado alargamiento. La tensión se define como la fuerza de tracción en la probeta, con respecto a la superficie de sección transversal de inicio dentro de la longitud de medición. Este alargamiento se mantiene posteriormente. Tras un tiempo determinado se determina de nuevo la tensión. La disminución porcentual de la tensión es la relajación.

Si se considera una banda adhesiva o un artículo autoadhesivo distinto, entonces son importantes las propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión en primer lugar para la capa de adhesivo sensible a la presión del artículo autoadhesivo. Sin embargo, también para otras capas de una banda adhesiva pueden tener importancia las propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión. Las propiedades adhesivas de manera sensible a la presión de una banda adhesiva se ven influidas conjuntamente de manera concreta no sólo por las propiedades viscoelásticas de la capa de adhesivo sensible a la presión, sino también por las correspondientes propiedades de las otras capas, así como también de los espesores de las capas. El principio de la ventana viscoelástica para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión se propaga casi por todas las capas de una banda adhesiva. Así puede usarse una capa con propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión con frecuencia también ventajosamente como capa de soporte. Incluso para capas funcionales de una banda adhesiva pueden ser ventajosas las propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión. Las capas funcionales pueden ser, por ejemplo, capas de imprimación o capas con propiedades ópticas, eléctricas o termoconductoras especiales, por nombrar sólo algunos ejemplos.

En cuanto a la preparación de artículos autoadhesivos en un proceso de revestimiento continuo se conocen múltiples tecnologías. Básicamente puede diferenciarse entre tecnología a base de disolventes y tecnología libre de disolventes.

En sistemas a base de disolventes, el polímero adhesivo de manera sensible a la presión o bien la mezcla de materias adhesiva de manera sensible a la presión se encuentra habitualmente ya antes del revestimiento de manera no reticulada en solución. Poco antes de la aplicación por revestimiento sobre un soporte o un soporte auxiliar se añade mediante mezclado eventualmente un agente reticulador químico. Tras el revestimiento y la evaporación del disolvente se encuentra el polímero adhesivo de manera sensible a la presión o bien la mezcla de materias adhesiva de manera sensible a la presión sobre el soporte o el soporte auxiliar como película o capa a modo de película y puede enrollarse, independientemente de si el proceso de reticulación ya se ha concluido o no. La reticulación influye en el carácter sólido del polímero adhesivo de manera sensible a la presión o bien la mezcla de materias adhesiva de manera sensible a la presión, que es la condición previa base de la capacidad de enrollamiento, por regla general no evidente.

Las tecnologías a base de disolventes tienen el inconveniente básico de que éstas no son adecuadas para la preparación de capas gruesas, en particular no cuando debe revestirse con una velocidad económicamente justificable. Ya con espesores de capa a partir de aprox. 100 a 150 μm se produce la formación de vesículas aumentadas, visibles mediante el disolvente que se evapora y con ello se producen claras pérdidas de calidad, de modo que un uso como capa en una banda adhesiva ya no se tiene en cuenta entonces. También en la preparación de capas más delgadas está considerablemente limitada la velocidad de revestimiento mediante la necesidad de evaporar el disolvente. Además, los procesos de revestimiento a base de disolventes originan costes de procedimiento considerables mediante la necesidad de la recuperación o combustión del disolvente.

Los sistemas libres de disolventes pueden subdividirse en sistemas reactivos que también sin disolventes son a temperatura ambiente líquidos, a modo de jarabe o pastosos y en sistemas termosellables, en los cuales el polímero adhesivo de manera sensible a la presión o bien la mezcla de materias adhesiva de manera sensible a la presión son sólidos a temperatura ambiente y pueden fundirse con alimentación de calor.

Ejemplos típicos de sistemas reactivos líquidos, a modo de jarabe o pastosos a temperatura ambiente son los poliuretanos de dos componentes, epóxidos o siliconas generalmente conocidos. Con sistemas reactivos de este tipo pueden prepararse capas tanto delgadas como también gruesas, lo que representa una gran ventaja en comparación con sistemas a base de disolventes.

Los sistemas reactivos líquidos, a modo de jarabe o pastosos a temperatura ambiente tienen, sin embargo, en cuanto a una fabricación de banda adhesiva el inconveniente de que no pueden enrollarse en el estado líquido, a modo de jarabe o pastoso o al menos no pueden enrollarse con espesor de capa constante, en particular no cuando se trata de espesores de capa altos. Con espesor de capa constante pueden enrollarse sólo películas de polímero sólidas. La solidificación de sistemas reactivos líquidos a temperatura ambiente, libres de disolventes está acoplada al avance de una reacción química que comienza por regla general tras el mezclado de los componentes. El avance de la reacción necesita un cierto tiempo. Solo cuando se produce la solidificación de la película mediante un grado

de conversión suficientemente alto de la respectiva reacción química, puede enrollarse la película aplicada por revestimiento sobre un soporte o soporte auxiliar. Por consiguiente, están limitados tales sistemas en la velocidad de revestimiento.

5 Los adhesivos sensibles a la presión descritos en el documento EP 1 469 024 A2, en el documento EP 1 469 055 B1, en el documento EP 1 849 811 A1 o en el documento WO 2008/009542 A1 a base de poliuretano se encuentran en esta categoría de sistemas reactivos. Éstos pueden prepararse por consiguiente como película y/o capa de adhesivo sensible a la presión como parte constituyente de una banda adhesiva sólo con una velocidad de revestimiento limitada y por tanto en el caso normal poco económica.

10 También los soportes de banda autoadhesiva a base de poliuretano descritos en los documentos EP 0 801 121 B1 y EP 0 894 841 B1 tienen, como los adhesivos sensibles a la presión mencionados anteriormente, el inconveniente de que éstos se preparan durante el revestimiento de componentes líquidos o pastosos. Por consiguiente, debe esperarse también en este caso el avance de la reacción, hasta que puedan enrollarse estos soportes, lo que limita la velocidad de revestimiento y por consiguiente la rentabilidad de la preparación.

15 El mismo inconveniente se aplica para las materias que se preparan según el procedimiento descrito en el documento EP 1 095 993 B1 para la preparación continua de artículos autoadhesivos de poliuretanos de dos componentes.

20 Las bandas adhesivas o bien capas de banda adhesiva a base de componentes a modo de jarabe se han descrito por ejemplo en el documento EP 0 259 094 B1 o en el documento EP 0 305 161 B1, en las que la estructura de polímero o bien la reticulación se consigue mediante fotopolimerización.

25 También estos sistemas reactivos tienen el inconveniente de que éstos no pueden enrollarse en su estado a modo de jarabe o al menos no con espesor de capa constante. También en este caso está unida la capacidad de enrollamiento a un avance de la reacción, que requiere un cierto tiempo. Por consiguiente, también tales sistemas están limitados en la velocidad de revestimiento.

30 Los sistemas reactivos líquidos, a modo de jarabe o pastosos, cuya estructura de polímero y su reticulación se inicia desde fuera por ejemplo mediante radiación UV o ESH, tienen por regla general el inconveniente adicional de que sólo se llega a una estructura de polímero con propiedades homogéneas de manera continua cuando la radiación llega de manera uniforme a todas las moléculas que participan en la estructura de polímero a través de todo el espesor de la película. Este no es el caso en particular con altos espesores de capa o con sistemas cargados con cargas, de modo que tales películas presentan entonces una estructura de polímero reticulada de manera no homogénea.

35 Los sistemas termosellables tienen en comparación con los sistemas reactivos líquidos, a modo de jarabe o pastosos la ventaja de que con ellos pueden conseguirse altas velocidades de revestimiento, en particular durante su procesamiento en procesos de extrusión. En procesos de extrusión se funden polímeros que pueden fundirse, sólidos a temperatura ambiente (materiales termosellables), en este estado se moldean a temperaturas más altas para obtener una película y por regla general se aplican por revestimiento sobre un soporte o soporte auxiliar. Tras el enfriamiento y con ello la solidificación puede enrollarse inmediatamente. La capacidad de enrollamiento no está unida al avance de una reacción química. El proceso del enfriamiento de una película ocupa por regla general sólo comparativamente poco tiempo. Como con los sistemas reactivos líquidos, a modo de jarabe o pastosos pueden prepararse también con sistemas termosellables capas sin una limitación de espesor básica. En el sector de bandas adhesivas se revisten de esta manera sobre todo adhesivos sensibles a la presión que contienen copolímero de bloque de estireno, descritos por ejemplo en el documento DE 100 03 318 A1 o DE 102 52 088 A1.

40 Para sistemas termosellables resulta, sin embargo, de manera regular debido a las altas temperaturas de procesamiento y la limitación unida a ello de procedimientos de reticulación térmicos, el problema de que – con la reticulación de las capas con radiación actínica – debido a la profundidad de penetración limitada por el espesor y la intensidad de la penetración de la radiación dependiente del espesor no es posible una reticulación homogénea a través de la capa, en particular para capas gruesas.

45 También poliuretanos termoplásticos pueden procesarse en procesos de materiales termosellables. El documento DE 20 59 570 A describe, por ejemplo, un procedimiento de preparación de una sola etapa continuo para un poliuretano termoplástico, no poroso.

50 La preparación de poliuretanos que pueden procesarse de manera termoplástica a partir de un prepolímero lineal con OH terminal preparado en primer lugar como producto intermedio se ha descrito por ejemplo en el documento DE 10 2005 039 933 A. También el documento DE 22 48382 C2 describe la preparación de poliuretanos termoplásticos a partir de prepolímeros con OH terminal en un proceso de múltiples etapas. En los documentos mencionados no se usan políoles con una funcionalidad más alta de dos. No se proporcionan indicios de propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión de los poliuretanos que pueden prepararse según las enseñanzas de estos documentos. También en el documento US

2007/0049719 A1 se describen prepolímeros de poliuretano con hidroxilo terminal. También allí se trata exclusivamente de prepolímeros lineales, estructurados a partir de sustancias de partida puramente difuncionales sin sitios de ramificación. Tampoco se proporcionan allí indicios de propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión.

Los prepolímeros de poliuretano con hidroxilo terminal se describen igualmente en el documento US 2007/0129456 A1. Estos prepolímeros sirven para la preparación de cuero sintético y son líquidos o semisólidos a temperatura ambiente. Éstos contienen polieter-poliol cristalino y poliéster-poliol cristalino. No se proporcionan indicios de propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión. Tampoco se proporcionan indicios de un carácter suficientemente sólido para el enrollamiento como rollo de banda adhesiva de estos prepolímeros.

Los procesos de revestimiento de materia termosellable a base de polímeros termoplásticos o que pueden procesarse de manera termoplástica si bien tienen las ventajas de una alta velocidad de revestimiento que puede conseguirse así como de la capacidad de preparación de capas gruesas, sin embargo conducen a películas de polímero que no están reticuladas o al menos no reticuladas de manera suficiente, de modo que estas películas no son adecuadas como capas de bandas adhesivas, en las que esto depende de una alta capacidad de carga duradera, en particular a temperaturas más altas.

La extrusión de elastómeros de poliuretano con uso conjunto de trioles, que podrían conducir a un carácter reticulado de los elastómeros, se conoce por ejemplo a partir del documento DE 19 64 834 A y del documento DE 23 02 564 C3. En estos documentos se describe, sin embargo, la reacción de sustancias de partida líquidas, de modo que existe el inconveniente de que antes del enrollamiento de tales elastómeros debe esperarse a la solidificación dependiente del avance de la reacción. No se proporcionan indicios de propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión de los productos preparados según los procedimientos descritos en estos documentos. En los procedimientos descritos en estos documentos no se usan además prepolímeros con hidroxilo terminal, sino sólo con isocianato terminal. El peso molecular de los trioles usados en estos documentos se limita hacia arriba con 500.

En el documento EP 0 135 111 B1 se describe la preparación de poliuretanos ramificados, sin embargo, que pueden procesarse de manera termoplástica y por consiguiente no reticulados en un procedimiento de múltiples etapas. Como primer producto intermedio A se propone un prepolímero con OH terminal que está construido a partir de compuestos de polihidroxilo de peso molecular superior esencialmente lineales. El peso molecular de los compuestos de polihidroxilo se limita con 550 hacia abajo. No se proporcionan indicios de propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión o de propiedades termosellables del prepolímero con OH terminal.

En el documento JP 2006/182795 se describe un prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo a partir de una mezcla de polieter-poliol, que está constituida por un polieter-diol y un polieter-triol, y polisisocianato. La funcionalidad promedio de la mezcla de poliol asciende a de 2,2 a 3,4. Además se describe la reacción de este prepolímero con un isocianato polifuncional para dar una película de adhesivo. El prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo en el documento JP 2006/182795 no es sin embargo ningún material termosellable. En el documento JP 2006/182795 se limita hacia abajo el peso molecular de los dioles con 700. No se proporcionan indicios de propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión.

Los procesos de revestimiento de material termosellable, que conducen a películas de polímero reticuladas, se conocen por ejemplo a partir del documento DE 10 2004 044 086 A1. Allí se describe un procedimiento para la preparación de una banda adhesiva a base de un adhesivo sensible a la presión termoplástico de acrilato, al que se añade en el estado fundido en una prensa extrusora un agente reticulador térmico.

Una dificultad del procedimiento allí descrito es la necesidad de tener que polimerizar el adhesivo sensible a la presión termoplástico de acrilato en primer lugar en un disolvente y tener que separar de nuevo este disolvente a continuación por medio de una prensa extrusora de concentración. Otro inconveniente es la masa molar relativamente alta del poli(acrilato) (M_w promediado en peso: 300000 a 1500000 g/mol). Las masas molares altas requieren altas temperaturas de procesamiento y con ello altos costes del proceso y pueden conducir además en procesos de extrusión a propiedades de polímero desiguales en dirección longitudinal y transversal.

El objetivo de la invención es poner a disposición una materia o una composición material, que evite o al menos reduzca los inconvenientes del estado de la técnica.

En particular ventajosamente debía cumplir una materia de este tipo o bien una composición material de este tipo uno de, ventajosamente varios de, preferentemente todos los siguientes criterios:

La materia o bien la composición material debe presentar propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión, es decir, tanto el módulo de almacenamiento G' como también el módulo de pérdidas G'' de la materia o bien de la composición material deben encontrarse en el intervalo de 10^3 Pa a 10^6 Pa, determinados a temperatura ambiente en el intervalo de frecuencia de deformación de 10^0 a 10^1 rad/s,

preferentemente en el intervalo de frecuencia de deformación de 10^{-1} a 10^2 rad/s, por análisis dinámico mecánico (DMA) con un reómetro controlado por tensión de cizallamiento en una disposición placa/placa. La materia o bien la composición material deben poder reticularse químicamente y deben presentar en particular también tras la reticulación propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión de acuerdo con los criterios mencionados anteriormente. La materia o bien la composición material deben permitir con respecto a sus propiedades viscoelásticas un amplio espectro de posibilidades de variación, de modo que pueda ajustarse un amplio espectro de propiedades adhesivas de manera sensible a la presión. La materia o bien la composición material deben ser adecuados tras la reticulación para su uso como capas de soporte, capas de adhesivo sensible a la presión o también como capas funcionales en bandas adhesivas u otros artículos autoadhesivos.

La materia o bien la composición material deben ser adhesivos termosellables, es decir, deben poder fundirse a temperatura ambiente y mediante alimentación de calor.

La materia o bien la composición material deben poder revestirse y reticularse opcionalmente en un proceso continuo de revestimiento y reticulación por ejemplo en un procedimiento de extrusión, o en un procedimiento discontinuo.

La materia o bien la composición material deben estar constituidas de modo que no presenten los inconvenientes del estado de la técnica, o al menos no en la extensión. En particular, la materia o bien la composición material deben poder prepararse y procesarse de manera libre de disolventes. En caso necesario deben poder prepararse y procesarse sin embargo también en disolventes. Las películas de polímero reticuladas, generadas a partir de la materia o bien de la composición material en un proceso de extrusión deben tener iguales propiedades en dirección longitudinal y transversal.

Se soluciona este objetivo mediante el uso de un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo como adhesivo sensible a la presión, tal como se expone en la reivindicación independiente. A este respecto, las reivindicaciones dependientes se refieren a perfeccionamientos ventajosos del prepolímero, del procedimiento para la preparación del mismo, así como a sus posibilidades de uso.

La presente invención se refiere en particular a un prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, soluble en muchos disolventes, que puede fundirse, sólido a temperatura ambiente, que contiene sitios de ramificación de cadena larga y presenta propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión. Mediante la reacción con poliisocianatos al menos difuncionales y revestimiento durante la fase de reacción puede prepararse a partir de este prepolímero una película de poliuretano químicamente reticulada con propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión, que puede usarse por consiguiente como capa de adhesivo sensible a la presión, capa de soporte o capa funcional en bandas adhesivas u otros artículos autoadhesivos. La reacción con los poliisocianatos al menos difuncionales puede realizarse opcionalmente en solución o en la masa fundida. El proceso de reticulación y revestimiento puede realizarse opcionalmente de manera continua, por ejemplo, en un procedimiento de extrusión o de manera discontinua.

La reivindicación independiente se refiere al uso de un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, que comprende el producto de reacción química de sustancias de partida reactivas frente a isocianato con al menos una sustancia de partida que contiene isocianato, caracterizado por que las sustancias de partida reactivas frente a isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprenden al menos un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promedio promediada en número superior o igual a 3000 g/mol (designada a continuación como "polipropilenglicol PI"), al menos un polipropilenglicol con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 1000 g/mol ("designado a continuación como polipropilenglicol PII") y al menos un agente alargador de la cadena con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior a 500 g/mol (designada a continuación como "agente alargador de la cadena KI"), en el que el polipropilenglicol PII tiene una masa molar promedio promediada en número al menos el doble de grande que el agente alargador de la cadena KI y las masas molares promediadas en número se determinan en cada caso mediante cromatografía de permeación en gel, y por que la sustancia de partida que contiene isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprende un diisocianato alifático o alicíclico, como adhesivo sensible a la presión.

El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo está por tanto en particular caracterizado por que puede obtenerse mediante reacción al menos de tres componentes reactivos frente a isocianato y al menos un componente que contiene isocianato. El polipropilenglicol PII tiene una masa molar promedio promediada en número al menos el doble de grande o más grande que el agente alargador de la cadena KI, de manera especialmente preferente es ésta al menos tres veces tan grande o más grande.

Los polímeros o prepolímeros que tienen la propiedad de poder fundirse y por consiguiente de poder procesarse de manera termoplástica, se designan en este documento, tal como es habitual en el habla del experto, como adhesivos termosellables.

Por un prepolímero termosellable de poliuretano se entiende en este documento un producto de reacción en particular que puede fundirse obtenido mediante reacción química de una mezcla que comprende varios polioles con uno o varios poliisocianatos, que es sólido y dimensionalmente estable a temperatura ambiente de manera que a temperatura ambiente no es posible una preparación de mezcla en unidades de mezclado conocidas (así como en particular también un moldeo o etapas de procesamiento similares) sin la adición de disolventes, agentes de dilución u otros aditivos que reducen la viscosidad. Las unidades de mezclado conocidas son por ejemplo amasadoras, mezcladoras internas, prensas extrusoras, prensas extrusoras de rodillos planetarios, mezcladoras planetarias, mezcladoras de tipo mariposa o dispositivos agitadores. La procesabilidad de un producto de reacción que puede fundirse en el sentido de este documento es sólo posible cuando el producto de reacción que puede fundirse se calienta, pudiéndose alimentar el calor desde el exterior mediante calentamiento o pudiéndose generar mediante cizallamiento. Las temperaturas de procesamiento típicas para productos de reacción que pueden fundirse en el sentido de este documento se encuentran en el intervalo de 70 ° a 160 °C, al menos asciende a 40 °C. Como temperatura ambiente se entiende en este documento el intervalo de temperatura de 20 °C a 25 °C, idealmente 23 °C.

Un producto de reacción que puede fundirse en el sentido de este documento tiene una viscosidad compleja de al menos 8000 Pas, preferentemente al menos 10000 Pas medida con un reómetro en el ensayo de oscilación con una sollicitación por cizallamiento de oscilación sinusoidal en una disposición placa-placa, a una temperatura de 23 °C y con una frecuencia de oscilación de 10 rad/s. A 70 °C y una frecuencia de 10 rad/s asciende la viscosidad compleja a al menos 100 Pas, preferentemente al menos 200 Pas.

La viscosidad compleja η^* se define de la siguiente manera: $\eta^* = G^* / \omega$

(G^* = módulo de cizallamiento complejo, ω = frecuencia de ángulo).

Las otras definiciones dicen: $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$ (G'' = módulo de viscosidad (módulo de pérdidas), G' = módulo de elasticidad (módulo de almacenamiento)).

$G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$\omega = 2\pi \cdot f$ (f = frecuencia).

Sorprendentemente se ha encontrado que se generan propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión en combinación con las propiedades de adhesivos termosellables y la capacidad de reticulación mediante reacción adicional del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo con uno o varios poliisocianatos en particular cuando el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo contiene sitios de ramificación y cuando las materias de las cuales parten los sitios de ramificación, sean o comprendan sustancias de partida reactivas frente a isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, que sean o comprendan a su vez al menos un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promedio promediada en número superior o igual a 3000 g/mol (polipropilenglicol PI), al menos un polipropilenglicol con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 1000 g/mol (polipropilenglicol PII) y al menos un agente alargador de la cadena con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 500 g/mol (agente alargador de la cadena KI) y cuando la sustancia de partida que contiene isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo sea o comprenda un diisocianato alifático o alicíclico. Los sitios de ramificación parten además de todas las moléculas trifuncionales y de funcionalidad superior, que participan en la estructura química del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo. La dimensión de la ramificación se ajusta en la interacción con la longitud de las cadenas de prepolímero generadas de modo que se garantice la capacidad de fusión de este prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, de modo que por tanto sin adición de sustancias reticuladoras adicionales no se forman estructuras reticuladas. Sólo cuando la proporción de sitios de ramificación en el prepolímero sobrepasa una determinada medida, cuyo cálculo o bien estimación aritmética se describe brevemente a continuación, comienza la gelificación, es decir se forman estructuras reticuladas.

La relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxilo, a continuación, denominada de manera abreviada relación de NCO/OH, de las sustancias de partida que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo es en particular inferior a 1,0, para alcanzar la funcionalización con hidroxilo. Para excluir estructuras reticuladas no debe sobrepasarse el denominado punto de gelificación. El punto de gelificación teórico puede calcularse con la ecuación de punto de gelificación de P.J. Flory. Una fórmula derivada de la ecuación de Flory para la estimación de la relación de NCO/OH de gelificación en reacciones de formación de poliuretano a partir de dioles y trioles con diisocianatos en cantidad deficiente, dice:

$$\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right)_{\text{Gelificación}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{(\text{OH de diol})}{(\text{OH de triol})} + 1}}$$

Si se alcanza o se sobrepasa la relación de NCO/OH de gelificación, debe esperarse la formación de estructuras reticuladas, o sea el inicio de una gelificación. En la práctica, esto no es sin embargo frecuentemente el caso, dado que muchos de los dioles y trioles que pueden obtenerse comercialmente contienen también una proporción en la mayoría de los casos alta de manera no definida de moléculas monofuncionales. Por consiguiente, proporciona la fórmula sólo un punto de referencia aproximado, a partir de cuál relación de NCO/OH se consigue el verdadero punto de gelificación.

Con OH de diol se quiere decir en esta fórmula el número total de los grupos hidroxilo que participan en la reacción de formación de prepolímero, que proceden de polioles difuncionales. Con OH de triol se quiere decir de manera correspondiente el número total de los grupos hidroxilo que participan en la reacción de formación de prepolímero, que están unidos a polioles trifuncionales. Si se hacen reaccionar por ejemplo exclusivamente polioles trifuncionales con diisocianato para dar un prepolímero funcionalizado con hidroxilo, entonces se encuentra la relación de NCO/OH crítica en 0,5. Si se sobrepasa esta relación de NCO/OH, debe esperarse la formación de estructuras reticuladas, o sea una gelificación, que conduce a prepolímeros que no pueden fundirse.

Para conseguir que el prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo sea sólido a temperatura ambiente, debe ocuparse de que o bien el punto de fusión cristalino, la temperatura de transición vítrea o eventualmente los dos se encuentren por encima de la temperatura ambiente o al menos próximos a temperatura ambiente. Esto puede realizarse de muchos modos a través de la elección y combinación de los polioles y poliisocianatos que participan en la reacción de formación para dar el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo. Por ejemplo, pueden usarse polioles cristalinos, sólidos a temperatura ambiente o puede usarse una alta proporción de polioles de cadena corta, que tras la reacción con el poliisocianato conduce a una alta proporción de segmentos duros dentro de la estructura de prepolímero. Sin embargo, el experto debe partir de que un prepolímero de poliuretano con funcionalidad hidroxilo no presenta propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión tan pronto como el punto de fusión cristalino, la temperatura de transición vítrea o eventualmente los dos se encuentren por encima de la temperatura ambiente o al menos próximos a temperatura ambiente.

Sorprendentemente se encontró que las propiedades de adhesivos termosellables en combinación con las propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión y la capacidad de reticulación se consiguen cuando las sustancias de partida reactivas frente a isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprenden al menos un polipropilenglicol PII con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 1000 g/mol y al menos un agente alargador de la cadena KI con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 500 g/mol, cuando la sustancia de partida que contiene isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprende diisocianato alifático o alicíclico y cuando además las sustancias de partida reactivas frente a isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprenden un polipropilenglicol PI con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promedio promediada en número superior o igual a 3000 g/mol.

Ventajosamente puede conseguirse el carácter termosellable midiéndose la proporción numérica de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo con una masa molar relativa inferior o igual a 1000 g/mol de modo que ésta asciende al menos al 70 %, preferentemente al menos al 80 %. La proporción numérica corresponde siempre a la proporción molar.

Las propiedades viscoelásticas adecuadas para las denominadas aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión "de fin general", especialmente típicas pueden conseguirse en combinación con las propiedades de adhesivo termosellable y la capacidad de reticulación, cuando la proporción numérica de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, que proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promedio promediada en número superior o igual a 3000 g/mol (polipropilenglicol PI), asciende a al menos el 2,5 %, preferentemente a al menos el 5,0 % y/o como máximo al 25,0 %, preferentemente como máximo al 20,0 %. Las propiedades viscoelásticas adecuadas para las denominadas aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión "de fin general", especialmente típicas pueden conseguirse en combinación con las propiedades de adhesivo termosellable y la capacidad de reticulación además ventajosamente cuando la masa molar promedio promediada en número del polipropilenglicol PI con una funcionalidad superior a dos asciende a mayor que o igual a 4500 g/mol, preferentemente a mayor que o igual a 5500 g/mol, la masa molar promedio promediada en número del polipropilenglicol PII con una funcionalidad inferior o

igual a dos asciende a menor que o igual a 800 g/mol, preferentemente a menor que o igual a 600 g/mol o cuando la masa molar promedio promediada en número del agente alargador de la cadena KI con una funcionalidad inferior o igual a dos asciende a menor que o igual a 400 g/mol, preferentemente a menor que o igual a 200 g/mol. Un agente alargador de la cadena especialmente preferente es 2-metil-1,3-propanodiol.

5 Para la obtención de las propiedades viscoelásticas adecuadas para las denominadas aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión "de fin general", especialmente típicas ha resultado especialmente favorable cuando el diisocianato alifático o alicíclico es o comprende dicitlohexilmetanodiisocianato y/o isoforondiisocianato.

10 En cuanto al uso del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo como capa en una banda adhesiva o en un artículo autoadhesivo se ha mostrado que se consiguen propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión, especialmente ventajosas que permiten el desarrollo de capas de banda adhesiva cortadas a medida en relación al perfil de requerimientos variable, que se modifica, cuando se forman cadenas de prepolímero a ser posible largas, independientemente de si el prepolímero
15 termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se ha hecho reaccionar posteriormente con poliisocianatos, en particular por tanto se reticula. Esto se consigue ajustándose la relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxilo de las sustancias de partida que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo entre mayor que o igual a 0,80 y menor que o igual a 0,98, preferentemente entre mayor que o igual a 0,85 y menor que o igual a 0,97, de manera
20 especialmente preferente entre mayor que o igual a 0,90 y menor que o igual a 0,96. Las masas molares promedio, promediadas en peso de los prepolímeros obtenidos se encuentran entonces en aprox. 50000 a 150000 g/mol. Esto es un intervalo que permite un revestimiento sin problema como adhesivo termosellable, sin que se generen distintas propiedades considerables, que interfieren en los usos de la película obtenida en dirección longitudinal y transversal.

25 Se consiguen además propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión, especialmente ventajosas cuando los polioles que participan en la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo están en una proporción en peso superior o igual al 70 % en peso de polieterpolioles, preferentemente polipropilenglicoles.

30 En cuanto al uso del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo como capa en una banda adhesiva o en un artículo autoadhesivo puede conseguirse tras la reacción con poliisocianato un grado de reticulación ventajoso cuando previamente la proporción numérica de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo con una funcionalidad superior a dos asciende a al menos el 0,5 %, preferentemente a al menos el 2,0 %.

35 Generalmente se han descrito prepolímeros de poliuretano en la preparación del estado de la técnica y por ejemplo en "Kunststoff-Handbuch, poliurethane, ed.: Guenter Oertel, 3ª edición, 88-103, (1993)".

40 Las sustancias de partida reactivas frente a isocianato para la preparación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo pueden ser todos los polioles conocidos como por ejemplo polieterpolioles, en particular polietilenglicoles o polipropilenglicoles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, politetrametilenglicoléteres (politetrahidrofuranos), derivados de polibutadieno con funcionalidad hidroxilo hidrogenados y no hidrogenados, poliisoprenos con funcionalidad hidroxilo hidrogenados y no hidrogenados, poliisobutilenos con funcionalidad hidroxilo, poliolefinas con funcionalidad hidroxilo, hidrocarburos con funcionalidad hidroxilo hidrogenados y no
45 hidrogenados. Los polioles preferentes son polipropilenglicoles. Como polipropilenglicoles pueden usarse todos los poliéteres habituales en el comercio a base de óxido de propileno y de un iniciador difuncional en el caso de los dioles y de un iniciador trifuncional en el caso de los trioles. Entre éstos se encuentran tanto los polipropilenglicoles preparados de manera convencional, es decir en el caso normal con un catalizador básico, tal como por ejemplo hidróxido de potasio, como también los polipropilenglicoles especialmente puros, que se preparan de manera catalizada con DMC (cianuro de metal doble) y cuya preparación se describe por ejemplo en los documentos US 5.712.216, US 5.693.584, WO 99/56874, WO 99/51661, WO 99/59719, WO 99/64152, US 5.952.261, WO 99/64493 y WO 99/51657. Es característico en los polipropilenglicoles catalizados con DMC que la funcionalidad "nominal" o bien teórica de exactamente 2 en el caso de los dioles o bien exactamente 3 en el caso de los trioles se consigue también realmente de manera aproximada. En los polipropilenglicoles preparados de manera convencional es la
50 funcionalidad "real" siempre algo más baja que la teórica y concretamente en particular en polipropilenglicoles con masa molar más alta. La causa es una reacción secundaria de transposición del óxido de propileno para dar el alcohol alílico. Además, pueden usarse también todos los polipropilenglicol-dioles o bien -trioles, en los que el óxido de etileno está introducido por polimerización conjuntamente, lo que es el caso en muchos polipropilenglicoles habituales en el comercio para conseguir una reactividad elevada frente a isocianatos.

60 En la estructura del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo pueden participar también otras sustancias reactivas frente a isocianato, tal como por ejemplo polieteraminas.

65 Generalmente se entiende en este documento por sustancias reactivas frente a isocianato todas las sustancias con hidrógeno activo. El hidrógeno activo se define como hidrógeno unido a nitrógeno, oxígeno o azufre, que reacciona con yoduro de metilmagnesio en butiléteres u otros éteres con producción de metano.

- Los agentes alargadores de la cadena en el sentido de este documento son todos los compuestos reactivos frente a isocianatos con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio, promediada en número inferior o igual a 500 g/mol. Por regla general son compuestos difuncionales con masa molar baja tal como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidroquinonadihidroxietiléter, etanolamina, N-fenildietanolamina, o m-fenilendiamina. Bajo el término agente alargador de la cadena se encuentran sin embargo también los polioles descritos anteriormente, en particular los polipropilenglicoles, siempre que su funcionalidad sea menor que o igual a dos y su masa molar promedio, promediada en número ascienda a menor que o igual a 500 g/mol.
- Pueden usarse igualmente agentes reticuladores. Los agentes reticuladores son compuestos de bajo peso molecular, reactivos frente a isocianatos con una funcionalidad mayor de dos. Ejemplos de agentes reticuladores son glicerina, trimetilolpropano, dietanolamina, trietanolamina y/o 1,2,4-butanotriol.
- Pueden usarse igualmente sustancias monofuncionales, reactivas frente a isocianato, tal como por ejemplo monooles. Éstos sirven como agentes interruptores de cadena y pueden usarse por consiguiente para el control de la longitud de cadena.
- Como sustancias de partida que contienen isocianato para la preparación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se tienen en cuenta por ejemplo isoforondiisocianato, hexametildiisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, toluilendiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato o m-tetrametil-xileno-diisocianato (TMXDI), mezclas de los isocianatos mencionados o isocianatos derivados químicamente de éstos, por ejemplo tipos dimerizados, trimerizados o polimerizados, que contienen por ejemplo grupos urea, uretdiona o isocianurato. Un ejemplo de un tipo dimerizado es la HDI-uretdiona Desmodur N 3400® de la empresa Bayer. Un ejemplo de un tipo trimerizado es el HDI-isocianurato Desmodur N 3300®, igualmente de Bayer. Ejemplos de diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son isoforondiisocianato, hexametildiisocianato o dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato. Se prefieren especialmente isoforondiisocianato y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato.
- Para acelerar la reacción de las sustancias de partida reactivas frente a isocianato con la al menos una sustancia de partida que contiene isocianato, pueden usarse uno o varios catalizadores conocidos por el experto tal como por ejemplo aminas terciarias, compuestos de organobismuto o de organoestaño, por nombrar sólo algunos. Muy ventajosamente pueden usarse catalizadores que contienen bismuto y carbono, preferentemente un carboxilato de bismuto o un derivado de carboxilato de bismuto.
- La concentración de los catalizadores se adapta a los poliisocianatos y polioles usados, así como al tiempo de permanencia pretendido en la unidad de mezclado y la temperatura en la unidad de mezclado. En general se encuentra ésta entre el 0,01 % en peso y el 0,5 % en peso de la película de poliuretano químicamente reticulada que va a prepararse.
- En una forma de realización posible contiene el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo una o varias otras partes constituyentes de formulación tal como por ejemplo cargas, microesferas, resinas, en particular resinas de hidrocarburos que se vuelven pegajosas, plastificantes, agentes protectores frente al envejecimiento (antioxidantes), agentes protectores frente a la luz, absorbedores UV, aditivos reológicos, así como otros coadyuvantes y sustancias de adición.
- Como cargas pueden usarse tanto de refuerzo, tal como por ejemplo hollín, como también de no refuerzo, como por ejemplo creta o sulfato de bario. Otros ejemplos son talco, mica, ácido silícico pirogénico, silicatos, óxido de cinc, microesferas macizas de vidrio, microesferas huecas de vidrio y/o microesferas de plástico de todo tipo. Pueden usarse también mezclas de las sustancias mencionadas.
- El uso de agentes antioxidantes es ventajoso, sin embargo, no forzosamente necesario. A los agentes antioxidantes adecuados pertenecen por ejemplo fenoles estéricamente impedidos, derivados de hidroquinona, aminas, compuestos de azufre orgánicos o compuestos de fósforo orgánicos. Los agentes protectores frente a la luz y absorbedores UV también pueden usarse opcionalmente. Como agentes protectores frente a la luz se usan por ejemplo los compuestos divulgados en Gaechter y Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, München 1979, en Kirk-Othmer (3.) 23, 615 a 627, en Encycl. polym. Sci. Technol. 14, 125 a 148 y en Ullmann (4.) 8, 21;15, 529, 676.
- Ejemplos de aditivos reológicos que pueden añadirse opcionalmente, son ácidos silícicos pirogénicos, silicatos estratificados (bentonita), polvo de poliamida de alto peso molecular o polvo de derivado de aceite de ricino.
- El uso adicional de plastificantes es igualmente posible, sin embargo, debía evitarse más bien debido a sus fuertes tendencias de migración.
- La preparación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo puede realizarse por lotes (o sea de manera discontinua), por ejemplo, en una amasadora que puede calentarse, mezcladora planetaria o dispositivo agitador, o de manera continua, por ejemplo, en una prensa extrusora o con ayuda de una instalación de

mezclado y dosificación de dos componentes. La preparación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo puede realizarse también en etapas parciales, siendo posibles también combinaciones de los procedimientos de mezclado. Para conseguir la libertad de burbujas se prefiere el mezclado bajo presión reducida.

5 Es objeto de la invención además el uso del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo para la preparación de cuerpos moldeados de poliuretano y/o capas de poliuretano mediante reacción en la masa fundida con uno o varios poliisocianatos y moldeo, en el que el producto de reacción del prepolímero termosellable de poliuretano con el poliisocianato o bien los poliisocianatos tiene propiedades adhesivas de manera sensible a la presión.

10 El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención puede usarse para mezclarse - en particular en conducción del procedimiento continua - en la masa fundida (en particular por tanto de manera libre de disolventes) con uno o varios poliisocianatos al menos difuncionales en una unidad de mezclado y por consiguiente para que reaccione químicamente - en particular de manera continua -, para obtener finalmente un cuerpo moldeado o película de poliuretano químicamente reticulado, en particular con propiedades viscoelásticas adecuadas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión. De manera continua o bien conducción de procedimiento continua significa que durante el mezclado se alimentan las sustancias que van a mezclarse de manera constante y con velocidad uniforme a la unidad de mezclado, por tanto, se incorporan en ésta y la mezcla, en la que progresa la reacción química gradual para obtener el polímero reticulado, abandona continuamente y con velocidad uniforme la unidad de mezclado en otro sitio. En la unidad de mezclado tiene lugar por consiguiente durante el mezclado un proceso de flujo y/o proceso de transporte continuo, uniforme. El tiempo de permanencia de las sustancias en la unidad de mezclado desde la introducción hasta el abandono como mezcla que reacciona de manera química (en particular por tanto el tiempo de reacción del prepolímero termosellable de poliuretano con el poliisocianato o bien los poliisocianatos antes del moldeo) no sobrepasa preferentemente 10 minutos y asciende de manera muy preferente a de 2 segundos a 5 minutos.

La funcionalidad de los poliisocianatos, con los que se hace reaccionar el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención, y la relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxilo de en la estructura molecular del polímero que se produce por consiguiente mediante la reacción química que progresa de manera continua se ajustan preferentemente de modo que la película se haya reticulado químicamente tras la reacción completa y por consiguiente ya no puede fundirse. En el caso normal se selecciona una relación de NCO/OH entre 1,0 y 1,1. Una relación de NCO/OH superior a 1,0, por tanto, un exceso de NCO conduce, a través de una reacción con la humedad del entorno prácticamente ubicua, a una estructura de cadena de polímero o bien a una reticulación. Una relación de NCO/OH inferior a 1,0 puede seleccionarse en particular entonces cuando se usan poliisocianatos trifuncionales o de funcionalidad superior. Los poliisocianatos adecuados son todos los poliisocianatos al menos difuncionales. Los poliisocianatos que se tienen en cuenta son por ejemplo todos los poliisocianatos que se han mencionado en la descripción de los poliisocianatos para la preparación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención.

40 El mezclado continuo del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención, fundido con uno o varios poliisocianatos al menos difuncionales se realiza preferentemente en una unidad de mezclado que trabaja de manera continua, preferentemente en una prensa extrusora, en particular una prensa extrusora de doble husillo o una prensa extrusora de rodillos planetarios, o en una instalación de mezclado y dosificación de dos componentes que puede calentarse. Son igualmente adecuadas conexiones en cascada de unidades de mezclado que trabajan de manera continua o también de manera discontinua. La unidad de mezclado está concebida preferentemente de modo que se garantice un buen mezclado con un tiempo de permanencia corto en la unidad de mezclado. La adición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención, fundido y de los poliisocianatos al menos difuncionales pueden realizarse en una prensa extrusora en el mismo sitio o también en sitios distintos, preferentemente en zonas libres de presión. Es favorable cuando los poliisocianatos al menos difuncionales se añaden finamente distribuidos al prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención, por ejemplo, como aerosol o en finas gotas.

55 El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención puede calentarse también en una instalación de mezclado y dosificación de dos componentes y en el estado fundido puede transportarse como componente A de manera calentada, mientras que los poliisocianatos al menos difuncionales se transportan como componente B. El mezclado continuo se realiza entonces en una cabeza de mezclado dinámica o preferentemente en un tubo de mezclado estático o una combinación de procedimientos de mezclado dinámicos y estáticos.

60 Opcionalmente, durante el mezclado continuo del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención en la masa fundida con uno o varios poliisocianatos al menos difuncionales pueden añadirse otras partes constituyentes de formulación tal como por ejemplo cargas, microesferas, resinas, en particular resinas de hidrocarburos que se vuelven pegajosas, plastificantes, agentes protectores frente al envejecimiento (agentes antioxidantes), agentes protectores frente a la luz, absorbedores UV, aditivos reológicos, así como otros coadyuvantes y sustancias de adición.

5 Durante y tras el mezclado continuo del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención en la masa fundida con uno o varios poliisocianatos al menos difuncionales progresa de manera continua la reacción química para obtener el poliuretano reticulado. La velocidad de reacción no está catalizada o en caso de catálisis moderada con un catalizador adecuado es suficientemente larga, de modo que sea posible un procesamiento termoplástico aún durante un tiempo. Durante este tiempo, que se encuentra en el caso normal en el intervalo de minutos, puede realizarse el moldeo continuo de la mezcla templada o caliente, que reacciona químicamente para dar una película. Tras el moldeo puede enfriarse la película hasta temperatura ambiente, de manera que se solidifica inmediatamente, independientemente del avance de la reacción de reticulación química. La reacción de la reticulación progresa posteriormente también a temperatura ambiente hasta la obtención de la completitud. La reacción de reticulación química está completamente finalizada a temperatura ambiente en el caso normal tras de una a dos semanas. Tras completar la reacción, el polímero producido está reticulado en el caso normal de modo que ya no puede fundirse.

15 El moldeo continuo de la mezcla templada o caliente, que reacciona químicamente se realiza preferentemente por medio de un recubrimiento por rodillos o una boquilla de extrusión, sin embargo, puede realizarse también con otros procedimientos de recubrimiento, tal como por ejemplo una rasqueta tipo coma. La película moldeada se aplica de manera continua sobre un material de soporte en forma de banda, afluyente y se enrolla a continuación. El material de soporte afluyente, en forma de banda puede ser por ejemplo una lámina dotada de manera antiadhesiva o un papel dotado de manera antiadhesiva. Sin embargo, puede tratarse también de un material revestido previamente con un adhesivo sensible a la presión o una capa funcional o de un soporte o de combinaciones discrecionales de los materiales en forma de banda mencionados.

25 Dado que el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención contiene ya ramificaciones, debía esperar el experto que tras la dosificación del poliisocinato a este prepolímero en la masa fundida, o sea a temperaturas claramente por encima de la temperatura ambiente, comenzara la gelificación inmediata, se forman por tanto inmediatamente estructuras reticuladas, que hacen imposible un mezclado adicional y posterior revestimiento y moldeo para dar la película. Que esto no ocurra no era previsible para el experto.

30 Dado que, mediante el revestimiento de adhesivo termosellable, la capacidad de enrollamiento de la película no está acoplada al progreso de una reacción química o a la velocidad de evaporación de un disolvente, sino que está unida sólo a la rapidez del enfriamiento de la película, pueden conseguirse velocidades de revestimiento muy altas, lo que representa una ventaja económica. Se suprimen además los costes para el calentamiento de un segmento de canal de calor, así como los costes para una combustión de disolvente o una recuperación del disolvente. Dado que el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención puede prepararse de manera libre de disolventes, no se producen tampoco allí costes para una combustión o recuperación del disolvente.

40 Mediante la posibilidad de la libertad de disolventes pueden prepararse en principio películas de polímero de espesor discrecional, sin que se produzca la formación de burbujas o de espuma mediante el disolvente que se evapora.

45 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse en particular capas gruesas muy homogéneas (reticuladas de manera homogénea) y cuerpos moldeados tridimensionales reticulados de manera homogénea. Pueden prepararse espesores de capa excelentemente homogéneos de más de 100 μm , también más de 200 μm .

El procedimiento descrito anteriormente es adecuado en particular para la preparación de bandas adhesivas viscoelásticas (estructuras de una sola capa o también estructuras de múltiples capas, por ejemplo, con dos o tres capas) con espesores de capa entre 100 μm y 10000 μm , preferentemente entre 200 μm y 5000 μm , más preferentemente entre 300 μm y 2500 μm .

50 Dado que la adición mediante mezclado continuo de los poliisocianatos que ocasionan la reticulación química o bien del poliisocinato para dar el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención se realiza sólo poco antes del moldeo de la mezcla para obtener la película, no es necesario ningún bloqueo de grupos reactivos y por consiguiente ningún uso de agentes de bloqueo. Por consiguiente, tampoco se liberan en ningún momento agentes de bloqueo que quedan en la película y que interfieren eventualmente en la aplicación posterior.

60 El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención puede prepararse o almacenarse también en un disolvente o una mezcla de disolventes. También puede hacerse reaccionar en un disolvente o mezcla de disolventes con uno o varios poliisocianatos y a partir de la solución puede aplicarse por revestimiento durante el inicio de la fase de reacción entre el prepolímero y los poliisocianatos. Los disolventes adecuados son por ejemplo metiletilcetona, acetona, éster butílico de ácido acético, decalina o tetrahidrofurano.

65 Dado que la reticulación no se inicia desde fuera mediante radiación, tal como por ejemplo radiación UV o ESH, se consigue una estructura de polímero con propiedades continuamente homogéneas también cuando la película

formada es muy gruesa o cuando la película contiene cantidades más grandes de cargas. Pueden incorporarse cargas en cantidades más grandes de por ejemplo el 50 % y más.

Debido a que el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención tiene por regla general una masa molar promedio promediada en peso baja en comparación con muchos otros polímeros que pueden procesarse de manera termoplástica, éste puede fundirse a temperaturas comparativamente bajas y puede procesarse de manera termoplástica. Durante y tras el moldeo de la masa fundida para dar una película no se producen por regla general diferencias relevantes desde el punto de vista técnico de adhesivos de la película en dirección longitudinal y transversal.

De manera sorprendente y también de manera no previsible para el experto se posibilita mediante la ramificación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención la generación de estructuras de polímero reticuladas con al mismo tiempo proporciones con capacidad de flujo. Las estructuras de polímero de este tipo conducen a propiedades viscoelásticas, tal como se requieren en el sector de bandas adhesivas para la obtención de altas fuerzas adhesivas con al mismo tiempo altas resistencias al cizallamiento. Una cierta medida de flujo viscoso es siempre necesaria como es sabido para la creación de adherencia (adhesión) a sustratos que van a adherirse. También es necesaria una cierta medida de fuerzas de reposicionamiento elásticas (cohesión) para poder resistir sollicitaciones por cizallamiento, en particular en el calor. Las propiedades adhesivas de manera sensible a la presión ventajosas pueden conseguirse no solo cuando se concibe la capa de adhesivo sensible a la presión correspondientemente de manera viscoelástica, sino también cuando se aplica esto para las otras capas de una banda adhesiva, tal como por ejemplo la capa de soporte o una capa de imprimación. Los prepolímeros termosellables no ramificados conducen, por el contrario, tras una reticulación o bien a estructuras de polímero con carácter especialmente elástico sin proporciones notables con capacidad de flujo o sin embargo a estructuras de polímero con proporciones muy altas con capacidad de flujo y proporciones elásticas muy bajas. Una medida adecuada para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión podría encontrarse así solo de manera insuficiente. Los polímeros con carácter demasiado elástico fluyen sólo en medida muy baja sobre sustratos, por tanto, desarrollan sólo fuerzas de adhesión solo bajas. Si a su vez se reticulan sólo de manera insuficiente o no se reticulan en absoluto los prepolímeros termosellables no ramificados, por tanto, tienen un carácter elástico demasiado bajo, resultan fuerzas de cohesión muy bajas.

El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención puede reticularse ventajosamente también con únicamente isocianatos difuncionales.

Por medio de los siguientes ejemplos se explicará en más detalle la invención, sin querer modificar con ello la invención.

Los siguientes procedimientos de prueba se usaron para caracterizar brevemente las muestras preparadas de acuerdo con la invención:

Análisis dinamicomecánico (DMA) para la determinación del módulo de almacenamiento G' y del módulo de pérdidas G''

Para la caracterización de los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se realizaron determinaciones del módulo de almacenamiento G' y del módulo de pérdidas G'' por medio del análisis dinamicomecánico (DMA).

Las mediciones se realizaron con el reómetro controlado por tensión de cizallamiento DSR 200 N de la empresa Rheometric Scientific en el ensayo de oscilación con una sollicitación por cizallamiento de oscilación sinusoidal en una disposición placa-placa. El módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' se determinaron en el barrido de frecuencia de 10^{-1} a 10^2 rad/s a una temperatura de 25 °C. G' y G'' se definen de la siguiente manera:

$G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

La definición de la frecuencia angular dice: $\omega = 2\pi \cdot f$ (f = frecuencia). La unidad es rad/s.

El espesor de las muestras medidas ascendía siempre a entre 0,9 y 1,1 mm ($1 \pm 0,1$ mm). El diámetro de la muestra ascendía en cada caso a 25 mm. La tensión previa se realizó con una carga de 3 N. El estrés de las probetas ascendía en todas las mediciones a 2500 Pa.

Análisis dinamicomecánico (DMA) para la determinación de la viscosidad compleja (η^*)

Para la caracterización de los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se realizaron determinaciones adicionales de la viscosidad compleja por medio del análisis dinamicomecánico (DMA).

Las mediciones se realizaron con el reómetro controlado por tensión de cizallamiento DSR 200 N de la empresa Rheometric Scientific en el ensayo de oscilación con una sollicitación por cizallamiento de oscilación sinusoidal en una disposición placa-placa. La viscosidad compleja se determinó en el barrido de temperatura de -50 °C a +250 °C

con una frecuencia de oscilación de 10 rad/s. La viscosidad compleja η^* se define de la siguiente manera: $\eta^* = G^* / \omega$
(G^* = módulo de cizallamiento complejo, ω = frecuencia de ángulo).

Las otras definiciones dicen: $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$ (G'' = módulo de viscosidad (módulo de pérdidas), G' = módulo de elasticidad (módulo de almacenamiento)).

$G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$\omega = 2\pi \cdot f$ (f = frecuencia).

El espesor de las muestras medidas ascendía siempre a entre 0,9 y 1,1 mm ($1 \pm 0,1$ mm). El diámetro de la muestra ascendía en cada caso a 25 mm. La tensión previa se realizó con una carga de 3 N. El estrés de las probetas ascendía en todas las mediciones a 2500 Pa.

15 Determinación de las propiedades de tracción en el ensayo de alargamiento por tracción

Las muestras con espesor de 0,9 a 1,1 mm se sometieron a estudio tras un tiempo de almacenamiento de dos semanas a temperatura ambiente en dirección longitudinal (dirección de moldeo) y en dirección transversal (dirección en un ángulo de 90 ° con respecto a la dirección de moldeo en el plano de película) en cuanto a sus propiedades de alargamiento por tracción.

Las mediciones se realizaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-1 a 3 con las probetas normalizadas de tamaño 5A con una velocidad de prueba de 300 mm/min. Se midieron la resistencia a la tracción y el correspondiente alargamiento. La resistencia a la tracción es la fuerza medida como máximo durante el alargamiento del material de prueba, dividido entre la superficie de sección transversal inicial de la muestra y se indica en la unidad N/mm². El alargamiento con la resistencia a la tracción es la modificación de la longitud con respecto a la longitud de medición original de la tira de prueba con fuerza medida máxima y se indica en la unidad %.

Determinación del comportamiento de relajación

Las muestras con espesor de 0,9 a 1,1 mm se sometieron a estudio tras un tiempo de almacenamiento de dos semanas a temperatura ambiente en dirección longitudinal (dirección de moldeo) y en dirección transversal (dirección en un ángulo de 90° con respecto a la dirección de moldeo en el plano de película) en cuanto a su comportamiento de relajación. Los estudios del comportamiento de relajación se realizaron igualmente en el ensayo de alargamiento por tracción de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-1 a 3 con las probetas normalizadas de tamaño 5A. Con una velocidad de prueba de 100 mm/min se alargó el material de prueba al 50 % en dirección longitudinal, con respecto a la longitud original de la tira de prueba. La correspondiente tensión se midió en el momento de la obtención del alargamiento del 50 %. La tensión se define como la fuerza de tracción en la probeta, con respecto a la superficie de sección transversal inicial dentro de la longitud de medición. El alargamiento del 50 % se conservó posteriormente. Tras un tiempo de cinco minutos se determinó de nuevo la tensión. La reducción porcentual de la tensión es la relajación:

$$\text{Relajación} = 100 \cdot (\text{tensión inicial} - \text{tensión final}) / \text{tensión inicial}.$$

Cromatografía de permeación en gel (CPG)

Para la caracterización de los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se realizaron determinaciones de las masas molares promedio promediadas en número y de las masas molares promedio promediadas en peso por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Las mediciones se realizaron en la empresa Polymer Standards Service en Mainz.

La calibración se realizó con poli(metacrilato de metilo) de manera universal. Las determinaciones se realizaron según el procedimiento de análisis AM 1005. Como eluyente se usó THF / 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético (TFAc). Como columna previa se usó PSS-SDV, 10 µm, DI 8,0 mm x 50 mm y como columna PSS-SDV, 10 µm linear one, DI 8,0 mm x 300 mm. Se bombeó con un TSP P 100. El flujo ascendía a 0,5 ml/min. La concentración de muestras ascendía a aprox. 1,5 g/l. En el caso del sistema de inyección se trataba de un TSP AS 3000. El volumen de inyección ascendía a 100 µl. Se midió a 23 °C. En el caso del detector se trataba de un Shodex RI 71. La evaluación se realizó con el programa PSS-WinGPC Unity Version 7.20.

Fuerza adhesiva

La fuerza adhesiva se determinó de acuerdo con PSTC-101. Según este procedimiento se aplica la tira adhesiva que va a medirse sobre el sustrato (acero), se presiona dos veces con un peso de 2 kg y a continuación con condiciones definidas se retira por medio de una máquina de prueba de tracción. El ángulo de retirada ascendía a 90 ° o 180 °, la velocidad de retirada a 300 mm/min. La fuerza necesaria para la retirada es la fuerza adhesiva, que se

indica en la unidad N/cm. Las tiras adhesivas medidas estaban reforzadas en el lado trasero con una lámina de poliéster de 25 µm de espesor.

Ensayo de cizallamiento

5 El ensayo de cizallamiento se realizó de acuerdo con las instrucciones de prueba de PSTC-107. Según este procedimiento se aplicó la tira adhesiva que va a medirse sobre el sustrato (acero), se presionó cuatro veces con un peso de 2 kg y a continuación se expuso a una carga de cizallamiento constante. Se determina la duración de sujeción en minutos.

10 La superficie de adhesión ascendía en cada caso a 13 x 20 mm². La carga de cizallamiento de esta superficie de adhesión ascendía a 1 kg. La medición se realizó a temperatura ambiente (23 °C). Las tiras adhesivas medidas estaban reforzadas en el lado trasero con una lámina de poliéster de 25 µm de espesor.

15 Los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se fabricaron en una caldera de mezclado que puede calentarse y evacuarse habitual con dispositivo agitador de la empresa Molteni. Durante el proceso de mezclado en cada caso de aprox. dos horas se ajustó la temperatura de la mezcla hasta de aprox. 70 °C a 100 °C. En los casos en los que se trabajó de manera libre de disolvente, se aplicó vacío para la desgasificación de los componentes.

20 La reacción de los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención con uno o varios poliisocianatos se realizó en los casos en los que el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se usó en su función como adhesivo termosellable, en una prensa extrusora de doble husillo de la empresa Leistritz, Alemania, Bez LSM 30/34. La unidad se calentó eléctricamente desde fuera hasta aprox. 70 °C a 90 °C y se enfrió con aire a través de distintos ventiladores y se concibió de modo que se garantizara un buen mezclado de prepolímero y poliisocianato con tiempo de permanencia corto en la prensa extrusora. Para ello se dispusieron los árboles de mezclado de la prensa extrusora de doble husillo de modo que se alternaran elementos de transporte y de mezclado. La adición del respectivo poliisocianato se realizó con equipo de dosificación adecuado usando medios auxiliares de dosificación en las zonas de transporte libres de presión de la prensa extrusora de doble husillo.

30 Tras la salida de la mezcla que reacciona químicamente, caliente aprox. a 80 °C de la prensa extrusora de doble husillo (salida: boquilla redonda de 5 mm de diámetro) se realizó el moldeo para obtener la película directamente por medio de un mecanismo de recubrimiento por dos rodillos conectado posteriormente entre dos láminas de poliéster afluyentes, siliconadas en los dos lados de 50 µm de espesor. La velocidad de entrada se varió entre 1 m/min y 20 m/min. Una de las láminas de poliéster afluyentes, siliconadas en los dos lados se cubrió de nuevo inmediatamente tras enfriamiento de la película y con ello la solidificación. Por consiguiente, se encontraba ahora una película que puede enrollarse.

35 Una parte de las películas enrolladas que se encuentran sobre lámina de poliéster siliconada se desenrolló de nuevo tras dos semanas de tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente y se laminó contra el adhesivo sensible a la presión existente recién extendido sobre lámina de poliéster siliconada en un espesor de 50 µm, Durotac 280-1753 de la empresa National Starch. La laminación se realizó sin otro tratamiento previo. Los ensayos con el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato sirvieron para la prueba del uso como capa de soporte o como capa funcional en una banda adhesiva.

45 En una parte de los ensayos se disolvieron los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención antes del uso en acetona. La proporción de acetona ascendía a este respecto siempre al 40 % en peso. La reacción de los prepolímeros termosellables de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con la invención con uno o varios poliisocianatos se realizó entonces en una caldera de mezclado que puede calentarse y evacuarse habitual con dispositivo agitador de la empresa Molteni a temperatura ambiente. El tiempo de mezclado ascendía a de 15 a 30 minutos. Una mezcla que reacciona químicamente de este tipo de un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo con uno o varios poliisocianatos en acetona, con contenidos en catalizador entre el 0,05 % y el 0,2 % por regla general podía revestirse aproximadamente de 24 a 48 horas, hasta que se llegó a la gelificación paulatina.

50 En la tabla 1 están mencionados los materiales base usados para la preparación de la película de poliuretano reticulada químicamente, y concretamente en cada caso con nombres comerciales y fabricantes. Las materias primas mencionadas pueden obtenerse todas libremente en el comercio.

60

Tabla 1: Materiales base usados para la preparación de las películas de poliuretano reticuladas químicamente

Nombre comercial	Base química	Masa molar promedio promediada en número (g/mol)	Índice de OH o bien NCO de OH/kg o bien mmol de NCO/kg	Fabricante / proveedor
Voranol P 400®	polipropilenglicol, diol	400	4643	Dow
Voranol 1010L®	polipropilenglicol, diol	1000	1961	Dow
Voranol 2000L®	polipropilenglicol, diol	2000	989	Dow
Voranol CP1055®	polipropilenglicol, triol	1000	2781	Dow
Voranol CP3355®	polipropilenglicol, triol	3500	847	Dow
Voranol CP6055®	polipropilenglicol, triol	6000	491	Dow
MPDiol®	2-metil-1,3-propanodiol etilenglicol	90,12	22193	Lyondell
Lutensol AO7®	oxoalcohol C ₁₃ C ₁₅ etoxilado	520	1961	BASF
Vestanat IPDI®	isoforondiisocianato (IPDI)	222,3	8998	Degussa
Desmodur W®	diciclohexilmetanodiisocianato (HMDI)	262	7571	Bayer
Tinuvin 292®	amina estéricamente impedida, agente protector frente a la luz y al envejecimiento			Ciba
Tinuvin 400®	derivado de triazina, agente protector UV			Ciba
Coscat 83®	trisneodecanoato de bismuto n.º CAS 34364-26-6			Caschem
Mark DBTL®	dilaurato de dibutylestano			Nordmann, Rassmann
Aerosil R 202®	ácido silícico pirogénico, hidrofobizado			Evonik
Expancel 092 DETX 100 d25®	microesferas expandidas previamente, tamaño de partícula promedio 100 nm, densidad: 25 kg/m ³			Akzo Nobel

Ejemplos

5 Ejemplo 1

El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se preparó mediante mezclado homogéneo y por consiguiente reacción química de las siguientes sustancias de partida en las relaciones de cantidad indicadas:

10 Tabla 2: Composición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, ejemplo 1

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol P 400	21,7	42,0	43,4	22,5
Voranol CP6055	48,9	10,0	6,9	3,6
MP Diol	5,2	48,0	49,7	25,7
Coscat 83	0,1			
Vestanat IPDI	24,1			48,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

ES 2 701 180 T3

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
*calculada a partir de las proporciones en peso y los índices de OH o bien índices de NCO de las sustancias de partida con la suposición fuertemente idealizada de que el Voranol P400 tiene exactamente la funcionalidad 2 y el Voranol CP 6055 tiene exactamente la funcionalidad 3.				

En primer lugar, se mezclaron todas las sustancias de partida mencionadas excepto el MP Diol y el Vestanat IPDI a una temperatura de 70 °C y una presión de 100 mbar durante 1,5 horas. Entonces se añadió mediante mezclador el MP Diol durante 15 minutos y a continuación el Vestanat IPDI, igualmente durante una duración de 15 minutos. Mediante el calor de reacción producido se calentó la mezcla hasta 100 °C y se enfrió ahora en recipiente de reserva.

La relación de NCO/OH ascendía a 0,90. El punto de gelificación teórico se calcula en 0,91. El 10,0 % de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promediada en número de 6000 g/mol. Por consiguiente, aprox. el 6,9 % de las moléculas de sustancia de partida que llevan grupos OH son trifuncionales. En total, con consideración idealizada, el 3,6 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo son trifuncionales y por consiguiente están capacitadas para la formación de estructuras ramificadas.

El 96,4 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo tienen una masa molar relativa inferior o igual a 1000 (con consideración idealizada).

El prepolímero producido era sólido a temperatura ambiente y en cuanto a la consistencia era a modo de goma y de pegajosidad propia (adhesivo sensible a la presión). La viscosidad compleja η^* ascendía a temperatura ambiente (23 °C) a 18000 Pas y a 70 °C a 210 Pas. La masa molar promedio promediada en peso M_w ascendía a 120000 g/mol, la masa molar promedio promediada en número M_n a 17600 g/mol.

El prepolímero producido podía fundirse.

Para una parte de los ensayos se disolvió en acetona.

Uso:

Para la preparación de una película de adhesivo sensible a la presión se aplicó por revestimiento el prepolímero disuelto en acetona a temperatura ambiente sobre una lámina de poliéster de 25 μm de espesor. El disolvente se evaporó a 70 °C. Se obtuvo una capa de 50 μm de espesor.

Para la preparación de un adhesivo sensible a la presión químicamente reticulado se mezcló el prepolímero disuelto en acetona a temperatura ambiente con Vestanat IPDI. La relación de mezcla ascendía a 100 partes en peso de prepolímero: 3,99 partes en peso de Vestanat IPDI. La relación de NCO/OH total de todos los grupos NCO y OH incorporados hasta entonces ascendía por consiguiente a 1,05. La mezcla se aplicó por revestimiento sobre una lámina de poliéster de 25 m de espesor. El disolvente se evaporó a 70 °C. Se obtuvo una capa de 50 μm de espesor.

Para la preparación de un soporte de banda adhesiva reticulado químicamente se alimentó continuamente el prepolímero a una prensa extrusora de doble husillo calentada previamente hasta 80 °C. El poliisocianato se dosificó de manera continua al mismo tiempo y en igual sitio a la prensa extrusora de doble husillo. Como poliisocianato dosificado se usó Desmodur W (diciclohexilmetanodisocianato).

Se ajustó de nuevo una relación de NCO/OH total de 1,05.

Por consiguiente, ascendieron las relaciones de mezcla:

100 partes en peso de prepolímero: 4,54 partes en peso de Desmodur W.

Se mezcló y se transportó de manera continua. El tiempo hasta la salida del material extruido de la prensa extrusora ascendía a aprox. dos minutos.

El material extruido se alimentó directamente a un mecanismo de recubrimiento por dos rodillos y allí se aplicó por revestimiento entre dos láminas de poliéster afluyentes, siliconadas en los dos lados y por consiguiente se moldeó para dar una película. El espesor de la película ascendía a 1,0 mm. La película se enrolló tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, después de que se hubiera separado previamente una de las dos láminas de poliéster siliconadas. La película enrollada se almacenó dos semanas a temperatura ambiente.

A continuación, se desenrolló de nuevo ésta en parte y se laminó contra el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato existente recién extendido sobre lámina de poliéster siliconada en un espesor de 50 μm , Durotac 280-1753 de la empresa National Starch. La laminación se realizó sin ningún tratamiento previo. Los ensayos con el

ES 2 701 180 T3

adhesivo sensible a la presión de poliacrilato sirvieron para la prueba del uso como capa de soporte o como capa funcional en una banda adhesiva.

Los resultados de la prueba (ejemplo 1) están resumidos en la siguiente tabla:

5

Tabla 3: Resultados de prueba, ejemplo 1

	Prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en solución con IPDI	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en la masa fundida con Desmodur W	Prepolímero tras la reticulación y la laminación contra el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato Durotac280-1753
G' (en 1 rad /s y 25 °C) (Pa)	11000	110000	120000	
G'' (en 1 rad /s y 25 °C)	30000	90000	90000	
G' (en 10 rad /s y 25 °C)	80000	320000	360000	
G'' (en 10 rad /s y 25 °C)	140000	190000	200000	
Resistencia a la tracción longitudinal (N/mm ²)	0,1	0,9	1,2	
Resistencia a la tracción transversal (N/mm ²)	0,1	0,9	1,2	
Alargamiento longitudinal (%)	>1000	630	580	
Alargamiento transversal (%)	>1000	670	570	
Relajación longitudinal (%)	>90	55	51	
Relajación transversal (%)	>90	57	50	
Fuerza adhesiva, acero 300 mm/min (N/cm)	11,6 (ángulo de retirada: 180 °)	5,3 (ángulo de retirada: 180 °)	4,8 (ángulo de retirada: 180 °)	18,3 (ángulo de retirada: 90 °)
Tiempo de sujeción en el ensayo de cizallamiento a temperatura ambiente, carga 1 kg, (min)	11	7500	>10000	>10000

La fuerza adhesiva del adhesivo sensible a la presión Durotac280-1753, aplicado como capa de 50 µm de espesor sobre una lámina de poliéster de 25 µm de espesor, ascendía en comparación a 5,9 N/cm.

10

Ejemplo 2

El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se preparó mediante mezclado homogéneo y por consiguiente reacción química de las siguientes sustancias de partida en las relaciones de cantidad indicadas:

15

Tabla 4: Composición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, ejemplo 2

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol P 400	50,8	87,8	88,5	44,8
Voranol CP 6055	13,6	2,5	1,7	0,8
MP Diol	1,2	9,7	9,8	5,0
Coscat 83	0,1			

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Desmodur W	34,3			49,4
Total	100,00	100,00	100,00	100,0

*calculada a partir de las proporciones en peso y los índices de OH o bien índices de NCO de las sustancias de partida con la suposición fuertemente idealizada de que el Voranol P400 tiene exactamente la funcionalidad 2 y el Voranol CP 6055 tiene exactamente la funcionalidad 3.

En primer lugar, se mezclaron todas las sustancias de partida mencionadas excepto el MP Diol y el Desmodur W a una temperatura de 70 °C y una presión de 100 mbar durante 1,5 horas. Entonces se añadió mediante mezclado el MP Diol durante 15 minutos y a continuación el Desmodur W, igualmente durante una duración de 15 minutos. Mediante el calor de reacción producido se calentó la mezcla hasta 100 °C y se enfrió ahora en recipiente de reserva.

La relación de NCO/OH ascendía a 0,97. El punto de gelificación teórico se calcula en 0,98. El 2,5 % de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promediada en número de 6000 g/mol. Por consiguiente, aprox. el 1,7 % de las moléculas de sustancia de partida que llevan grupos OH son trifuncionales. En total, con consideración idealizada, el 0,8 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo son trifuncionales y por consiguiente están capacitadas para la formación de estructuras ramificadas. El 99,2 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo tienen una masa molar relativa inferior o igual a 1000 (con consideración idealizada).

El prepolímero producido era sólido a temperatura ambiente y en cuanto a la consistencia era a modo de goma y de pegajosidad propia (adhesivo sensible a la presión). La viscosidad compleja η^* ascendía a temperatura ambiente (23 °C) a 54000 Pas y a 70 °C a 265 Pas. La masa molar promedio promediada en peso M_w ascendía a 100000 g/mol, la masa molar promedio promediada en número M_n a 15600 g/mol. El prepolímero producido podía fundirse. Para una parte de los ensayos se disolvió en acetona.

25 Uso:

Para la preparación de una película de adhesivo sensible a la presión se aplicó por revestimiento el prepolímero disuelto en acetona a temperatura ambiente sobre una lámina de poliéster de 25 μm de espesor. El disolvente se evaporó a 70 °C. Se obtuvo una capa de 50 μm de espesor.

Para la preparación de un adhesivo sensible a la presión químicamente reticulado se mezcló el prepolímero disuelto en acetona a temperatura ambiente con Vestanat IPDI. La relación de mezcla ascendía a 100 partes en peso de prepolímero: 2,51 partes en peso de Vestanat IPDI. La relación de NCO/OH total de todos los grupos NCO y OH incorporados hasta entonces ascendía por consiguiente a 1,05. La mezcla se aplicó por revestimiento sobre una lámina de poliéster de 25 μm de espesor. El disolvente se evaporó a 70 °C. Se obtuvo una capa de 50 μm de espesor.

Para la preparación de un soporte de banda adhesiva reticulado químicamente se alimentó continuamente el prepolímero a una prensa extrusora de doble husillo calentada previamente hasta 80 °C. El poliisocianato se dosificó de manera continua al mismo tiempo y en igual sitio a la prensa extrusora de doble husillo. Como poliisocianato dosificado se usó Vestanat IPDI.

Se ajustó de nuevo una relación de NCO/OH total de 1,05. Por consiguiente ascendían de nuevo las relaciones de mezcla a: 100 partes en peso de prepolímero: 2,51 partes en peso de Vestanat IPDI.

Se mezcló y se transportó de manera continua. El tiempo hasta la salida del material extruido de la prensa extrusora ascendía a aprox. dos minutos.

El material extruido se alimentó directamente a un mecanismo de recubrimiento por dos rodillos y allí se aplicó por revestimiento entre dos láminas de poliéster afluyentes, siliconadas en los dos lados y por consiguiente se moldeó para dar una película. El espesor de la película ascendía a 1,0 mm. La película se enrolló tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, después de que se hubiera separado previamente una de las dos láminas de poliéster siliconadas. La película enrollada se almacenó dos semanas a temperatura ambiente.

A continuación, se desarrolló de nuevo ésta en parte y se laminó contra el adhesivo sensible a la presión de poliácrlato existente recién extendido sobre lámina de poliéster siliconada en un espesor de 50 µm, Durotac 280-1753 de la empresa National Starch. La laminación se realizó sin ningún tratamiento previo. Los ensayos con el adhesivo sensible a la presión de poliácrlato sirvieron para la prueba del uso como capa de soporte o como capa funcional en una banda adhesiva.

5

Los resultados de la prueba (ejemplo 2) están resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 5: Resultados de prueba, ejemplo 2

	Prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en solución con IPDI	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en la masa fundida con IPDI	Prepolímero tras la reticulación y la laminación contra el adhesivo sensible a la presión de poliácrlato Durotac 280-1753
G' (en 1 rad/s y 25 °C) (Pa)	50000	370000	390000	
G'' (en 1 rad/s y 25 °C)	110000	320000	320000	
G' (en 10 rad/s y 25 °C)	270000	610000	650000	
G'' (en 10 rad /s y 25 °C)	400000	450000	520000	
Resistencia a la tracción longitudinal (N/mm ²)	0,1	1,4	1,6	
Resistencia a la tracción transversal (N/mm ²)	0,1	1,3	1,4	
Alargamiento longitudinal (%)	>1000	800	630	
Alargamiento transversal (%)	>1000	670	650	
Relajación longitudinal (%)	>90	48	51	
Relajación transversal (%)	>90	49	50	
Fuerza adhesiva, acero, 300 mm/min (N/cm)	12,8 (ángulo de retirada: 180 °)	5,9 (ángulo de retirada: 180 °)	4,9 (ángulo de retirada: 180 °)	34,7 (ángulo de retirada: 90 °)
Tiempo de sujeción en el ensayo de cizallamiento a temperatura ambiente, carga 1 kg, (min)	16	350	800	900

10

La fuerza adhesiva del adhesivo sensible a la presión Durotac 280-1753, aplicado como capa de 50 µm de espesor sobre una lámina de poliéster de 25 µm de espesor, ascendía en comparación a 5,9 N/cm.

Ejemplo 3

15

El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se preparó mediante mezclado homogéneo y por consiguiente reacción química de las siguientes sustancias de partida en las relaciones de cantidad indicadas:

Tabla 6: Composición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, ejemplo 3

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol 1010L	11,1	8,0	8,1	4,1
Voranol CP3355	6,4	2,0	1,3	0,7

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol P400	52,8	90,0	90,6	45,5
Mark DBTL	0,1			
Vestanat IPDI	29,6			49,7
Total	100,00	100,00	100,00	100,0

*calculada a partir de las proporciones en peso y los índices de OH o bien índices de NCO de las sustancias de partida con la suposición fuertemente idealizada de que el Voranol 1010L y el Voranol P400 tienen exactamente la funcionalidad 2 y el Voranol CP 3355 tiene exactamente la funcionalidad 3.

5 En primer lugar, se mezclaron todas las sustancias de partida mencionadas excepto el Vestanat IPDI a una temperatura de 70 °C y una presión de 100 mbar durante 1,5 horas. Entonces se añadió mediante mezclador el Vestanat IPDI durante una duración de 15 minutos. Mediante el calor de reacción producido se calentó la mezcla hasta 100 °C y se enfrió ahora en recipiente de reserva.

10 La relación de NCO/OH ascendía a 0,98. El punto de gelificación teórico se calcula en 0,98. El 2,0 % de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promediada en número de 3500 g/mol. Por consiguiente, aprox. el 1,3 % de las moléculas de sustancia de partida que llevan grupos OH son trifuncionales. En total, con consideración idealizada, el 0,7 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo son trifuncionales y por consiguiente están capacitadas para la formación de estructuras ramificadas. El 99,3 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo tienen una masa molar relativa inferior o igual a 1000 (con consideración idealizada).

20 El prepolímero producido era sólido a temperatura ambiente y en cuanto a la consistencia era a modo de goma y de pegajosidad propia (adhesivo sensible a la presión). La viscosidad compleja η^* ascendía a temperatura ambiente (23 °C) a 36000 Pas y a 70 °C a 95 Pas. La masa molar promedio promediada en peso M_w ascendía a 99000 g/mol, la masa molar promedio promediada en número M_n a 13600 g/mol.

El prepolímero producido podía fundirse.

Para una parte de los ensayos se disolvió en acetona.

25 Uso:

Para la preparación de una película de adhesivo sensible a la presión se aplicó por revestimiento el prepolímero disuelto en acetona a temperatura ambiente sobre una lámina de poliéster de 25 μm de espesor. El disolvente se evaporó a 70 °C. Se obtuvo una capa de 50 μm de espesor.

30 Para la preparación de un adhesivo sensible a la presión químicamente reticulado se mezcló el prepolímero disuelto en acetona a temperatura ambiente con Desmodur W. La relación de mezcla ascendía a 100 partes en peso de prepolímero: 2,16 partes en peso de Desmodur W. La relación de NCO/OH total de todos los grupos NCO y OH incorporados hasta entonces ascendía por consiguiente a 1,05. La mezcla se aplicó por revestimiento sobre una lámina de poliéster de 25 μm de espesor. El disolvente se evaporó a 70 °C. Se obtuvo una capa de 50 μm de espesor.

40 Para la preparación de un soporte de banda adhesiva reticulado químicamente se alimentó continuamente el prepolímero a una prensa extrusora de doble husillo calentada previamente hasta 80 °C. El poliisocianato se dosificó de manera continua al mismo tiempo y en igual sitio a la prensa extrusora de doble husillo. Como poliisocianato dosificado se usó Desmodur W.

Se ajustó de nuevo una relación de NCO/OH total de 1,05.

Por consiguiente, ascendían de nuevo las relaciones de mezcla a:

45 100 partes en peso de prepolímero: 2,16 partes en peso de Desmodur W.

Se mezcló y se transportó de manera continua. El tiempo hasta la salida del material extruido de la prensa extrusora ascendía a aprox. dos minutos.

50 El material extruido se alimentó directamente a un mecanismo de recubrimiento por dos rodillos y allí se aplicó por revestimiento entre dos láminas de poliéster afluyentes, siliconadas en los dos lados y por consiguiente se moldeó para dar una película. El espesor de la película ascendía a 1,0 mm. La película se enrolló tras el enfriamiento hasta

temperatura ambiente, después de que se hubiera separado previamente una de las dos láminas de poliéster siliconadas. La película enrollada se almacenó dos semanas a temperatura ambiente. A continuación, se desenrolló de nuevo ésta en parte y se laminó contra el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato existente recién extendido sobre lámina de poliéster siliconada en un espesor de 50 µm, Durotac 280-1753 de la empresa National Starch. La laminación se realizó sin ningún tratamiento previo. Los ensayos con el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato sirvieron para la prueba del uso como capa de soporte o como capa funcional en una banda adhesiva.

Los resultados de la prueba (ejemplo 3) están resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 7: Resultados de prueba, ejemplo 3

	Prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en solución con Desmodur W	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en la masa fundida con Desmodur W	Prepolímero tras la reticulación y la laminación contra el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato Durotac280-1753
G' (en 1 rad /s y 25 °C) (Pa)	9000	90000	100000	
G'' (en 1 rad /s y 25 °C)	28000	88000	95000	
G' (en 10 rad /s y 25 °C)	65000	250000	270000	
G'' (en 10 rad /s y 25 °C)	110000	150000	160000	
Resistencia a la tracción longitudinal (N/mm ²)	<0,1	0,7	0,8	
Resistencia a la tracción transversal (N/mm ²)	<0,1	0,6	0,8	
Alargamiento longitudinal (%)	>1000	400	450	
Alargamiento transversal (%)	>1000	390	470	
Relajación longitudinal (%)	>90	42	41	
Relajación transversal (%)	>90	40	42	
Fuerza adhesiva, acero, 300 mm/min (N/cm)	8,0 (ángulo de retirada: 180 °)	1,3 (ángulo de retirada: 180 °)	0,9 (ángulo de retirada: 180 °)	15,0 (ángulo de retirada: 90 °)
Tiempo de sujeción en el ensayo de cizallamiento a temperatura ambiente, carga 1 kg, (min)	<1	260	250	320

La fuerza adhesiva del adhesivo sensible a la presión Durotac280-1753, aplicado como capa de 50 µm de espesor sobre una lámina de poliéster de 25 µm de espesor, ascendía en comparación a 5,9 N/cm.

15 Ejemplo 4

El prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se preparó mediante mezclado homogéneo y por consiguiente reacción química de las siguientes sustancias de partida en las relaciones de cantidad indicadas:

20 Tabla 8: Composición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, ejemplo 4

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de los grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol P400	17,2	40	40,0	20,8

ES 2 701 180 T3

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de los grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol CP6055	34,9	8,6	5,8	3,0
etilenglicol	2,5	40	40,0	20,8
Lutensol AO7	2,8	2,8	5,6	2,9
Voranol 2000L	17,3	8,6	8,6	4,6
Tinuvin 400	0,6			
Tinuvin 292	0,3			
Coscat 83	0,1			
Aerosil R 202	2,1			
Expancel 092 DETX 100 d25	1,8			
Vestanat IPDI	20,4			47,9
Total	100,00	100,00	100,00	100,0

*calculada a partir de las proporciones en peso y los índices de OH o bien índices de NCO de las sustancias de partida con la suposición fuertemente idealizada de que el Voranol P400 y el Voranol 2000L tienen exactamente la funcionalidad 2 y el Voranol CP 6055 tiene exactamente la funcionalidad 3. Para el Lutensol AO7 se supuso la funcionalidad 1.

En primer lugar, se mezclaron todas las sustancias de partida mencionadas excepto el Vestanat IPDI y el etilenglicol a una temperatura de 70 °C y una presión de 100 mbar durante 1,5 horas. Entonces se añadió mediante mezclador el etilenglicol durante 15 minutos y a continuación el Vestanat IPDI durante una duración de 15 minutos. Mediante el calor de reacción producido se calentó la mezcla hasta 100 °C y se enfrió ahora en recipiente de reserva.

La relación de NCO/OH ascendía a 0,92. El punto de gelificación teórico se calcula en 0,92, cuando el Lutensol AO 7 no se incluye en el cálculo. El 8,6 % de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promediada en número de 6000 g/mol. Por consiguiente, aprox. el 5,8 % de las moléculas de sustancia de partida que llevan grupos OH son trifuncionales. En total, con consideración idealizada, el 3,0 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo son trifuncionales y por consiguiente están capacitadas para la formación de estructuras ramificadas.

El 92,4 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo tienen una masa molar relativa inferior o igual a 1000 (con consideración idealizada).

El prepolímero producido era sólido a temperatura ambiente y en cuanto a la consistencia era a modo de goma y de pegajosidad propia (adhesivo sensible a la presión). La viscosidad compleja η^* ascendía a temperatura ambiente (23 °C) a 75000 Pas y a 70 °C a 650 Pas. La masa molar promedio promediada en peso M_w ascendía a 130000 g/mol, la masa molar promedio promediada en número M_n a 15900 g/mol. El prepolímero producido podía fundirse.

Uso:

El prepolímero se usó esta vez exclusivamente para la preparación de un soporte de banda adhesiva viscoelástico, reticulado químicamente.

Para ello se alimentó de manera continua a una prensa extrusora de doble husillo calentada previamente hasta 80 °C. El poliisocianato se dosificó de manera continua al mismo tiempo y en igual sitio a la prensa extrusora de doble husillo. Como poliisocianato dosificado se usó Vestanat IPDI. Se ajustó una relación de NCO/OH total de 1,05.

Por consiguiente, ascendían las relaciones de mezcla a:
100 partes en peso de prepolímero: 2,90 partes en peso de Vestanat IPDI.

Se mezcló y se transportó de manera continua. El tiempo hasta la salida del material extruido de la prensa extrusora ascendía a aprox. dos minutos.

El material extruido se alimentó directamente a un mecanismo de recubrimiento por dos rodillos y allí se aplicó por revestimiento entre dos láminas de poliéster afluyentes, siliconadas en los dos lados y por consiguiente se moldeó para dar una película. El espesor de la película ascendía a 1,0 mm. La película se enrolló tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, después de que se hubiera separado previamente una de las dos láminas de poliéster siliconadas. La película enrollada se almacenó dos semanas a temperatura ambiente.

A continuación, se desenrolló de nuevo ésta en parte y se laminó contra el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato existente recién extendido sobre lámina de poliéster siliconada en un espesor de 50 µm, Durotac 280-1753 de la empresa National Starch. La laminación se realizó sin ningún tratamiento previo. Los ensayos con el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato sirvieron para la prueba del uso como capa de soporte o como capa funcional en una banda adhesiva.

Los resultados de la prueba (ejemplo 4) están resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 9: Resultados de prueba, ejemplo 4

	Prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo (película de 1 mm de espesor)	Prepolímero tras la reacción (reticulación) en la masa fundida con Vestanat IPDI (película de 1 mm de espesor)	Prepolímero tras reticulación y laminación contra el adhesivo sensible a la presión de poliacrilato Durotac280-1753
G' (en 1 rad/s y 25 °C) (Pa)	11000	100000	
G'' (en 1 rad/s y 25 °C)	31000	85000	
G' (en 10 rad/s y 25 °C)	95000	270000	
G'' (en 10 rad/s y 25 °C)	150000	240000	
Resistencia a la tracción longitudinal (N/mm ²)	0,1	1,1	
Resistencia a la tracción transversal (N/mm ²)	0,1	1,1	
Alargamiento longitudinal (%)	>1000	770	
Alargamiento transversal (%)	>1000	750	
Relajación longitudinal (%)	85	56	
Relajación transversal (%)	86	57	
Fuerza adhesiva, acero, 300 mm/min (N/cm)	11,1 (ángulo de retirada: 90 °)	4,1 (ángulo de retirada: 90 °)	29,0 (ángulo de retirada: 90 °)
Tiempo de sujeción en el ensayo de cizallamiento a temperatura ambiente, carga 1 kg, (min)	13	6000	>10000

La fuerza adhesiva del adhesivo sensible a la presión Durotac280-1753, aplicado como capa de 50 µm de espesor sobre una lámina de poliéster de 25 µm de espesor, ascendía en comparación a 5,9 N/cm.

Ejemplo de comparación 1

Un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se preparó mediante mezclado homogéneo y por consiguiente reacción química de las siguientes sustancias de partida en las relaciones de cantidad indicadas:

Tabla 10: Composición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, ejemplo de comparación 1

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol P400	36,3	42	43,5	22,5
Voranol CP1055	14,4	10	6,9	3,6

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
MPDiol	8,7	48	49,6	25,7
Coscat 83	0,1			
Vestanat IPDI	40,5			48,2
Total	100,00	100,00	100,00	100,0

*calculada a partir de las proporciones en peso y los índices de OH o bien índices de NCO de las sustancias de partida con la suposición fuertemente idealizada de que el Voranol P400 tiene exactamente la funcionalidad 2 y el Voranol CP 1055 tiene exactamente la funcionalidad 3.

En primer lugar, se mezclaron todas las sustancias de partida mencionadas excepto el Vestanat IPDI y el MP Diol a una temperatura de 70 °C y una presión de 100 mbar durante 1,5 horas. Entonces se añadió mediante mezclado el MPDiol durante 15 minutos y a continuación el Vestanat IPDI, igualmente durante una duración de 15 minutos. Mediante el calor de reacción producido se calentó la mezcla hasta 110 °C y se enfrió ahora en recipiente de reserva.

La relación de NCO/OH ascendía a 0,91. El punto de gelificación teórico se calcula igualmente en 0,91. El 10,0 % de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promediada en número de 1000 g/mol. Por consiguiente, aprox. el 6,9 % de las moléculas de sustancia de partida que llevan grupos OH son trifuncionales. En total, con consideración idealizada, el 3,6 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo son trifuncionales y por consiguiente están capacitadas para la formación de estructuras ramificadas. El 100 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo tienen una masa molar relativa inferior o igual a 1000 (con consideración idealizada).

El prepolímero producido era sólido a temperatura ambiente y duro y frágil y en cuanto a la consistencia no era de pegajosidad propia (no adhesivo sensible a la presión). G' ascendía en 1 rad/s y en 10 rad/s a más de 10⁶ Pa, en cada caso a 25 °C. No pudieron distinguirse propiedades viscoelásticas ventajosas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión.

Ejemplo de comparación 2

Un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se preparó mediante mezclado homogéneo y por consiguiente reacción química de las siguientes sustancias de partida en las relaciones de cantidad indicadas:

Tabla 10: Composición del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, ejemplo de comparación 2

Sustancia de partida	Proporción en peso (% en peso)	Relación porcentual del número de grupos OH entre sí	Relación porcentual del número de las moléculas que llevan grupos OH entre sí (idealizado)*	Relación porcentual del número de todas las moléculas funcionalizadas entre sí (idealizado)*
Voranol P400	45,0	50,0	50,0	25,3
MPDiol	9,4	50,0	50,0	25,3
Coscat 83	0,1			
Vestanat IPDI	45,5			49,4
Total	100,00	100,00	100,00	100,0

*calculada a partir de las proporciones en peso y los índices de OH o bien índices de NCO de las sustancias de partida con la suposición fuertemente idealizada de que el Voranol P400 tiene exactamente la funcionalidad 2.

En primer lugar, se mezclaron todas las sustancias de partida mencionadas excepto el Vestanat IPDI y el MPDiol a una temperatura de 70 °C y una presión de 100 mbar durante 1,5 horas. Entonces se añadió mediante mezclado el MPDiol durante 15 minutos y a continuación el Vestanat IPDI, igualmente durante una duración de 15 minutos. Mediante el calor de reacción producido se calentó la mezcla hasta 110 °C y se enfrió ahora en recipiente de reserva.

5 La relación de NCO/OH ascendía a 0,98. El punto de gelificación teórico se calcula en 1,0. El 0 % de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo proceden de un polipropilenglicol con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promediada en número de 1000 g/mol. Por consiguiente, ninguna molécula de sustancia de partida es trifuncional. El 100 % de las moléculas que participan en la estructura molecular del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo tienen una masa molar relativa inferior o igual a 1000 (con consideración idealizada).

10 El prepolímero producido era sólido a temperatura ambiente y duro y frágil y en cuanto a la consistencia no era de pegajosidad propia (no adhesivo sensible a la presión). G' ascendía en 1 rad/s y en 10 rad/s a más de 106 Pa, en cada caso a 25 °C. No pudieron distinguirse propiedades viscoelásticas ventajosas para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, que comprende el producto de reacción química de sustancias de partida reactivas frente a isocianato con al menos una sustancia de partida que contiene isocianato, caracterizado por que las sustancias de partida reactivas frente a isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprenden al menos un polipropilenglicol PI con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promedio promediada en número superior o igual a 3000 g/mol, al menos un polipropilenglicol PII con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 1000 g/mol y al menos un agente alargador de la cadena KI con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 500 g/mol, en el que el polipropilenglicol PII tiene una masa molar promedio promediada en número al menos el doble de grande que el agente alargador de la cadena KI y las masas molares promediadas en número se determinan en cada caso mediante cromatografía de permeación en gel, y por que la sustancia de partida que contiene isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprende un diisocianato alifático o alicíclico, como adhesivo sensible a la presión.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción numérica de los grupos hidroxilo incorporados para la formación del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, que proceden del polipropilenglicol PI, asciende al menos al 2,5 %, preferentemente al menos al 5,0 % y/o asciende como máximo al 25,0 %, preferentemente como máximo al 20,0 %.
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la masa molar promedio promediada en número del polipropilenglicol PI asciende a mayor que o igual a 4500 g/mol, preferentemente a mayor que o igual a 5500 g/mol.
4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la masa molar promedio promediada en número del polipropilenglicol PII asciende a menor que o igual a 800 g/mol, preferentemente a menor que o igual a 600 g/mol.
5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la masa molar promedio promediada en número del agente alargador de la cadena KI asciende a menor que o igual a 400 g/mol, preferentemente a menor que o igual a 200 g/mol.
6. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el diisocianato alifático o alicíclico es o comprende isoforondiisocianato y/o dicitlohexilmetanodiisocianato.
7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxilo de las sustancias que participan en la reacción química para dar el prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo se encuentra entre mayor que o igual a 0,80 y menor que o igual a 0,98, preferentemente entre mayor que o igual a 0,85 y menor que o igual a 0,97, de manera especialmente preferente entre mayor que o igual a 0,90 y menor que o igual a 0,96.
8. Uso de un prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, que comprende el producto de reacción química de sustancias de partida reactivas frente a isocianato con al menos una sustancia de partida que contiene isocianato, caracterizado por que las sustancias de partida reactivas frente a isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprenden al menos un polipropilenglicol PI con una funcionalidad superior a dos y una masa molar promedio promediada en número superior o igual a 3000 g/mol, al menos un polipropilenglicol PII con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 1000 g/mol y al menos un agente alargador de la cadena KI con una funcionalidad inferior o igual a dos y una masa molar promedio promediada en número inferior o igual a 500 g/mol, en el que el polipropilenglicol PII tiene una masa molar promedio promediada en número al menos el doble de grande que el agente alargador de la cadena KI y las masas molares promediadas en número se determinan en cada caso mediante cromatografía de permeación en gel y por que la sustancia de partida que contiene isocianato del prepolímero termosellable de poliuretano con funcionalidad hidroxilo comprende un diisocianato alifático o alicíclico, para la preparación de cuerpos moldeados de poliuretano y/o capas de poliuretano mediante reacción en la masa fundida con uno o varios poliisocianatos y moldeo, en el que el producto de reacción del prepolímero termosellable de poliuretano con el poliisocianato o bien los poliisocianatos tiene propiedades adhesivas de manera sensible a la presión.