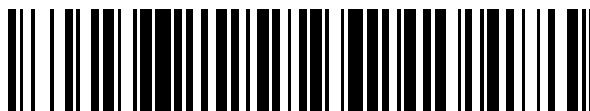


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 513**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/30 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2014** **E 14196750 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 2886571**

54 Título: **Composición adhesiva, reticulable por humedad y por calor, a base de poliuretano y que comprende un bajo contenido de monómero de isocianato**

30 Prioridad:

19.12.2013 FR 1362993

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

16.10.2019

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)
253 avenue du Président Wilson
93210 La Plaine Saint Denis , FR**

72 Inventor/es:

**MICHAUD, GUILLAUME y
SIMON, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 513 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

Composición adhesiva, reticulable por humedad y por calor, a base de poliuretano y que comprende un bajo contenido de monómero de isocianato

5 El campo técnico en el que se enmarca el objetivo de la presente solicitud es el campo de los adhesivos sensibles a la presión, reticulados bajo la acción de la humedad y del calor.

Más exactamente, la invención se refiere a una composición adhesiva, reticulable por humedad y por calor, que comprende al menos un poliuretano particular que comprende dos grupos isocianato terminales, al menos una resina adherente fenólica, y al menos un catalizador de reticulación, en particular con un contenido de monómero de isocianato particularmente bajo; y a un soporte autoadhesivo revestido con un adhesivo sensible a la presión que
10 consiste en dicha composición reticulada. Dicho soporte autoadhesivo es útil para la fabricación de etiquetas y/o de cintas autoadhesivas.

Los adhesivos sensibles a la presión (también llamados pegamentos autoadhesivos, o también, en inglés, "Pressure Sensitive Adhesives" o PSA) son sustancias que proporcionan al soporte que está revestido con ellas un poder adhesivo inmediato a temperatura ambiente (a menudo nombrado con el término "pegajosidad"), lo que permite su adherencia instantánea a un sustrato bajo el efecto de una presión ligera y breve.
15

Los PSA se utilizan ampliamente para la fabricación de etiquetas autoadhesivas que se fijan sobre artículos con fines de presentación de informaciones (tales como el código de barras, denominación, precio) y/o con fines decorativos. Los PSA también se usan para la fabricación de cintas autoadhesivas de diversos usos. Por ejemplo, se puede citar además de la cinta adhesiva transparente ampliamente utilizada en la vida cotidiana: la presentación y ensamble de envases de cartón; la protección de superficies para los trabajos de pintura, en la construcción; el mantenimiento de cables eléctricos en la industria del transporte; la unión de moquetas por cintas adhesivas de doble cara.
20

Con vistas a la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas, los PSA se aplican frecuentemente mediante procedimientos de recubrimiento continuo sobre la totalidad de la superficie de una capa soporte (si fuera necesario imprimible) de grandes dimensiones, a razón de una cantidad (generalmente expresada en g/m²) y en lo sucesivo denominada "gramaje". La capa soporte está constituida por papel o película de un material polimérico de una o varias capas. La capa de adhesivo que recubre la capa soporte puede estar recubierta con una capa antiadherente protectora (a menudo referida con la denominación inglesa de "release liner"), constituida por ejemplo por una película de silicona. El sistema multicapa obtenido se envasa por enrollamiento en forma de grandes bobinas que tienen hasta dos metros de anchura y un metro de diámetro, que se pueden almacenar y transportar.
25
30

Estos sistemas multicapa se pueden convertir posteriormente en etiquetas autoadhesivas aplicables por el usuario final, por medio de procedimientos de transformación que incluyen la impresión de los elementos informativos y/o decorativos deseados sobre la cara imprimible de la capa soporte, y después el corte a la forma y dimensiones deseadas. La capa antiadherente protectora se puede quitar fácilmente sin modificación de la capa de adhesivo que permanece fija sobre la capa soporte. Después de la separación de su capa antiadherente protectora, la etiqueta se aplica sobre el artículo a revestir, ya sea manualmente o mediante etiquetadoras en líneas de envasado automatizadas.
35

Estos sistemas multicapa también se pueden transformar en cintas autoadhesivas por corte y envasado en rollos de anchura y longitud determinadas.

40 Los PSA permiten, debido a su elevada pegajosidad a temperatura ambiente, un agarre o enganche rápido de la etiqueta y/o cinta autoadhesivas sobre el sustrato (o artículo) a revestir (por ejemplo, en el caso de etiquetas, sobre botellas, o en el caso de cintas, sobre cartones de envases a conformar), adecuado para la obtención de cadencias importantes de producción industrial.

En el marco de la presente solicitud, nos ha interesado una categoría particular de PSA: los HMPSA o también "Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive" en inglés, que son adhesivos termofusibles y que poseen propiedades al menos comparables a los PSA, en particular en términos de fuerza de adherencia, pegajosidad y autoadherencia.
45

En general, las composiciones en la base de estos adhesivos son sólidas o casi sólidas a temperatura ambiente, y deben fundirse antes del depósito (o revestimiento) sobre un soporte. Después de enfriar y eventualmente reticular la composición aplicada, el soporte se reviste con una junta adhesiva que posee una pegajosidad y un poder adhesivo importantes sobre diversos sustratos.
50

De la técnica anterior se conoce la utilización de polímeros de bajo peso molecular (o pre-polímeros) de tipo poliuretano, reticulables por humedad y por calor, en la preparación de adhesivos termofusibles sensibles a la presión (HMPSA). La preparación de estos poliuretanos se hace por reacción de un polioli (generalmente un dioli) con un exceso estequiométrico más o menos importante de poli(isocianato) (generalmente un diisocianato). Este exceso estequiométrico se puede expresar por una relación molar NCO/OH (denominada "relación NCO/OH") estrictamente mayor que 1, que corresponde a la relación molar del número de grupos isocianato (NCO) respecto al número de
55

grupos hidroxilo (OH) contenidos en las especies reactivas portadoras de tales funciones, utilizadas en la preparación del poliuretano. Situándose en una relación NCO/OH dada, es posible hacer reaccionar todas las funciones OH del (o de los) polioliol(es) para obtener un poliuretano que comprenda solo grupos isocianato en los extremos de la cadena polimérica. Se obtiene así un poliuretano que comprende grupos isocianato terminales.

5 En el campo de los adhesivos, dichos poliuretanos se denominan “poliuretanos reactivos” o “poliuretanos terminados en NCO”, a diferencia de los “poliuretanos terminados en OH” que se refieren a poliuretanos en los que los grupos terminales son grupos hidroxilo, que no son sensibles a la humedad. Estos poliuretanos terminados en OH se obtienen utilizando un exceso estequiométrico de polioliol en relación con la cantidad de poli(isocianato), es decir, una
10 relación NCO/OH estrictamente menor que 1, y no son reticulables por humedad debido a la ausencia de grupos isocianato terminales.

En el marco de la presente solicitud, se investiga proporcionar composiciones a base de poliuretano terminado en NCO, reticulables por humedad y por calor, y que conducen después de la reticulación a adhesivos sensibles a la presión que poseen buenas propiedades adhesivas. Ahora bien, debido a la reactividad de estos poliuretanos ante la presencia de humedad (atmosférica), o más generalmente de compuestos que poseen un átomo de hidrógeno lábil
15 tales como aminas o alcoholes, es difícil formular estos poliuretanos en forma de composición estable en almacenamiento, y por tanto a menudo se recurre a sistemas bicomponentes (o estuche) que permiten sintetizar el poliuretano en el último momento justo antes de la utilización de la composición. En general, estos sistemas bicomponentes permiten almacenar por separado los reactivos necesarios para la síntesis del poliuretano, es decir, el(los) polioliol(es) por un lado, y el(los) poliisocianato(s) por otro lado, eventualmente en presencia de otros
20 ingredientes, y mezclar estos reactivos, justo antes de la utilización de la composición. Por tanto, la composición adhesiva obtenida se prepara en el último momento justo antes de su aplicación sobre un soporte. Sin embargo, este modo de preparación requiere esfuerzos de manipulación adicionales y es complicado de implementar para el usuario, en particular cuando los reactivos o la composición a preparar presentan una viscosidad a temperatura ambiente (23°C) relativamente alta.

25 Otro inconveniente de las composiciones adhesivas a base de poliuretano reactivo es que éstas comprenden frecuentemente una gran cantidad de compuestos de diisocianato de bajo peso molecular procedentes de monómeros de diisocianato (de peso molecular inferior a 300 g/mol) utilizados en exceso y que no han reaccionado durante la síntesis del poliuretano. Se ha observado que la mayor parte de las composiciones adhesivas termofusibles reticulables de la técnica anterior a base de poliuretano terminado en NCO, se formulan a partir del
30 poliuretano obtenido directamente después de la síntesis, y contienen por tanto todos los monómeros de diisocianato residuales (sin reaccionar) provenientes de la síntesis del poliuretano. Finalmente, la composición adhesiva puede comprender cantidades más o menos importantes de monómeros de diisocianato, lo que puede conducir a una serie de problemas, que incluyen, entre otros, un riesgo de toxicidad para el hombre y su medio ambiente.

En efecto, cuando se prevé utilizar pegamentos reactivos a base de poliuretano terminado en NCO en la producción de películas adhesivas para sellar envases flexibles destinados a productos alimenticios, es deseable que estos
35 pegamentos contengan niveles reducidos de monómeros de isocianato, porque éstos son susceptibles de migrar a través de las capas de envase flexible y contaminar los alimentos contenidos en el envase o por contacto de éste.

La presencia de un contenido importante de monómeros de diisocianato libres puede generar emisiones tóxicas para el hombre y su medio ambiente durante la utilización de la composición adhesiva, en particular durante la aplicación
40 en caliente de ésta. Para luchar eficazmente contra esta exposición a los monómeros, se deben tomar medidas especiales, por ejemplo la colocación de sistemas apropiados de extracción o de ventilación y de control térmico. Sin embargo, esto genera costes y restricciones adicionales que van en contra de la provisión de un procedimiento de preparación industrial económico y rentable.

Debido particularmente a los inconvenientes mencionados anteriormente, la mayoría de las regulaciones obligan a
45 etiquetar cualquier producto que contenga un contenido de ciertos compuestos de diisocianato de peso molecular inferior a 300 g/mol, expresado en porcentaje en peso, superior a un cierto límite autorizado. Para los diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno (HDI, de peso molecular igual a 168 g/mol aproximadamente) o diisocianato de isofoforona (IPDI, de peso molecular igual a 222 g/mol aproximadamente), este contenido límite se ha fijado en 0,5% en peso del producto; y para los diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno (TDI, de
50 peso molecular igual a 174 g/mol aproximadamente) o diisocianato de difenilmetano (MDI, de peso molecular igual a 250 g/mol aproximadamente), este valor se ha reducido a 0,1% en peso del producto, porque se sabe que éstos forman por contacto con la humedad aminas primarias aromáticas potencialmente nocivas para la salud. La cantidad de estos diisocianatos y de sus aminas correspondientes, se puede evaluar de una manera bien conocida por el experto en la técnica mediante pruebas realizadas en condiciones estándar.

55 De hecho, es deseable proporcionar composiciones adhesivas que comprendan un contenido de diisocianato, y más exactamente de monómero de diisocianato residual, inferior a los umbrales de etiquetado mencionados anteriormente, para reducir los riesgos de exposición a estos compuestos durante su utilización.

Se han previsto diversas soluciones para reducir el contenido de monómero de diisocianato tras la síntesis del poliuretano. Sin embargo, estas soluciones previstas añaden etapas de purificación que son generalmente costosas

y no deseadas. Por otra parte, la disminución del contenido de monómero de isocianato provoca un aumento significativo de la viscosidad del poliuretano, lo que puede hacer difícil la formulación o la implementación de éste.

5 De la solicitud internacional WO 00/43432 se conocen composiciones adhesivas termofusibles, reticulables por humedad y por calor que comprenden un poliuretano terminado en NCO, obtenido a partir de un polioli que tiene un nivel de insaturación inferior a 0,02 miliequivalentes por gramo, y de un poli(isocianato), pudiendo combinarse dicho poliuretano con una variedad de resinas adherentes.

10 Sin embargo, estas composiciones no son del todo satisfactorias, particularmente en vista de las ventajas investigadas mencionadas anteriormente. En efecto, estas composiciones comprenden contenidos de monómeros de diisocianato sin reaccionar relativamente importantes, y utilizan con frecuencia un catalizador de reacción y de reticulación a base de estaño, tal como dilaurato de dibutil-estaño (DBTL) potencialmente tóxico. Además, estas composiciones presentan problemas de compatibilidad entre el poliuretano y las resinas adherentes que conducen, por un lado, a composiciones adhesivas no homogéneas antes de la reticulación y, por otro lado, a adhesivos heterogéneos y de bajo rendimiento tras la reticulación en términos de adherencia.

15 Por tanto, existe una necesidad de poder formular composiciones adhesivas a base de poliuretano terminado en NCO, reticulables por humedad y por calor, que conduzcan tras recubrimiento sobre un soporte y después reticulación, a un adhesivo sensible a la presión que no presente uno o varios de los inconvenientes mencionados anteriormente.

20 En particular, existe una necesidad de poder formular composiciones de contenido muy bajo de monómero de diisocianato de bajo peso molecular, en particular por debajo de los umbrales del etiquetado reglamentario, y que conduzcan a adhesivos sensibles a la presión, que posean un poder adhesivo y/o una pegajosidad comparable, incluso mejorada, con respecto a los adhesivos de la técnica anterior.

Existe también una necesidad de encontrar composiciones adhesivas sin disolvente, respetuosas con el hombre y el medio ambiente, que tengan un contenido ponderal de monómero de diisocianato particularmente bajo, inferior al de la técnica anterior.

25 Por otra parte, existe una necesidad de proporcionar composiciones adhesivas listas para usar (denominadas mono-componente), suficientemente estables en almacenamiento, para no tener que formularse en forma de un sistema bicomponente.

30 Se ha encontrado ahora que la composición objetivo de la presente solicitud permite responder a todas o parte de estas necesidades. En particular, la composición adhesiva según la invención no presenta los inconvenientes de la técnica anterior, y en particular no presenta problema de incompatibilidad entre el poliuretano y la resina adherente utilizada.

35 En particular, se ha encontrado que la asociación particular objetivo de la presente solicitud, que combina un poliuretano reactivo particular, una resina adherente fenólica particular, y un catalizador de reticulación, en contenidos particulares, conducía a adhesivos sensibles a la presión, homogéneos, que tenían un poder de adherencia mejorado y un contenido reducido de monómero de diisocianato con respecto a los adhesivos de la técnica anterior, y que mantenían al mismo tiempo un poder adhesivo inmediato y un aspecto satisfactorio. Las composiciones adhesivas según la invención son transparentes.

40 Por otra parte, se ha encontrado que esta asociación se podía preparar mediante un procedimiento de preparación que no requiere ninguna etapa de separación o de purificación de los monómeros de diisocianato residuales provenientes de la reacción de síntesis del poliuretano, y presentaba un contenido residual de monómeros de diisocianato particularmente bajo en relación con las regulaciones.

Por tanto la presente invención tiene por objetivo, en primer lugar, una composición adhesiva que comprende:

a) de 40 a 60% en peso de al menos un poliuretano susceptible de obtenerse por reacción de poliadiación:

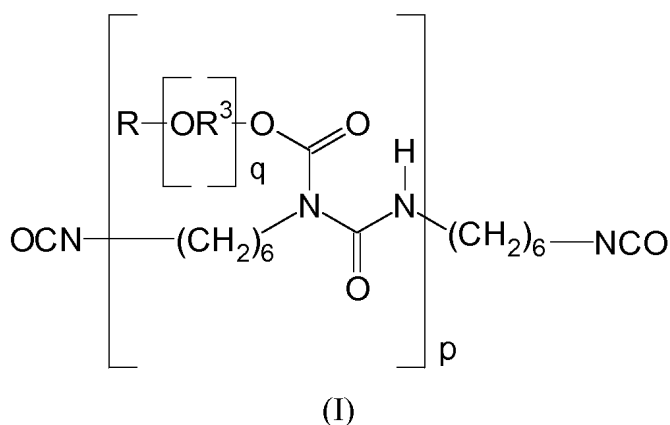
de al menos un diisocianato aromático o alifático seleccionado de los diisocianatos siguientes, y su mezcla:

45 a1) diisocianato de isoforona (IPDI),

a2) 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI),

a3) 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI),

a4) un derivado de alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de fórmula (I):



en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;
- q es un número entero que varía de 0 a 9, y preferiblemente 2 a 5;
- 5 - R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 14 átomos de carbono;
- R³ representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y preferiblemente un grupo divalente propileno;

10 con al menos un polieterdiol, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de polieterdiol(es) que dan como resultado una relación molar NCO/OH, denominada r₁, que varía de 1,6 a 1,9, preferiblemente de 1,65 a 1,85;

15 b) de 39 a 59% en peso de al menos una resina adherente compatible, de peso molecular medio numérico que varía de 200 Da a 5000 Da, y seleccionadas de las resinas susceptibles de obtenerse por uno de los procedimientos siguientes:

b1) polimerización de hidrocarburos terpénicos en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, seguida por una reacción con fenoles,

b2) polimerización de alfa-metilestireno, seguida por una reacción con fenoles; y

c) de 0,01 a 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación,

20 estando dichos porcentajes expresados en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva.

Otros objetivos y características de la presente invención aparecerán más claramente al leer la descripción y los ejemplos.

En la presente solicitud, salvo que se indique lo contrario:

- las cantidades expresadas en forma de porcentaje corresponden a porcentajes peso/peso;

25 - los pesos moleculares medios numéricos, expresados en gramos por mol (g/mol), se determinan por cálculo mediante el análisis del contenido de grupos terminales (NCO u OH) expresado en miliequivalentes por gramo (meq/g) y la funcionalidad (número de funciones NCO u OH por mol) de la entidad considerada (poliuretano utilizado según la invención, polieterdiol o bloque del poliéter correspondiente);

30 - los pesos moleculares medios numéricos y ponderados, expresados en Dalton (Da), se determinan por cromatografía de permeación en gel (GPC), calibrándose la columna con patrones de poli(etilenglicol) (PEG);

- por "cíclico" se entiende que la cadena hidrocarbonada comprende en su estructura uno o varios ciclos hidrocarbonados, que pueden ser aromáticos o alifáticos, tales como los ciclos que tienen de 5 a 6 átomos de carbono;

35 - por "monómero de diisocianato" se entiende que indica cualquier compuesto de isocianato difuncional, es decir, que comprende dos grupos (o funciones) isocianato NCO, alifático o aromático, utilizado como reactivo en la síntesis de un poliuretano, y que presenta un peso molecular inferior a 300 g/mol, y que varía en particular de 100 a 270

g/mol.

Poliuretano a):

El poliuretano utilizado según la invención presenta preferiblemente una viscosidad que varía de 10000 a 100000 mPa·s (milipascal segundo) a 23°C, y más preferiblemente una viscosidad inferior a 50000 mPa·s.

- 5 Esta viscosidad se puede medir mediante un viscosímetro Brookfield según la norma ISO 2555. Normalmente, la medida se puede realizar a 23°C, mediante un viscosímetro Brookfield RVT, con una aguja número 6 a una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto (rpm).

El(los) diisocianato(s) utilizable(s) para preparar el poliuretano utilizado según la invención puede(en) seleccionarse de los diisocianatos alifáticos o aromáticos siguientes, y su mezcla:

- 10 a1) diisocianato de isoforona (IPDI) (cuyo porcentaje en peso de grupo isocianato es igual a 38% en peso aproximadamente con respecto al peso de IPDI),

a2) 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI) (cuyo porcentaje en peso de grupo isocianato es igual a 48% en peso aproximadamente con respecto al peso de 2,4-TDI),

- 15 a3) 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI) (cuyo porcentaje en peso de grupo isocianato es igual a 34% en peso aproximadamente con respecto al peso de 2,4'-MDI),

a4) un derivado de alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente, en la que p, q, R y R³ se seleccionan de tal manera que el derivado de alofanato de HDI de fórmula (I) comprende un contenido de grupo isocianato NCO que varía de 12 a 14% en peso con respecto al peso de dicho derivado.

- 20 Preferiblemente, el(los) diisocianato(s) utilizable(s) para preparar el poliuretano utilizado según la invención se selecciona(n) de los diisocianatos siguientes, y su mezcla:

a1) diisocianato de isoforona (IPDI),

a2) 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI),

- 25 a4) un derivado de alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente, en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;

- q es un número entero que varía de 2 a 5;

- R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 6 a 14 átomos de carbono;

- 30 - R³ representa un grupo divalente propileno;

- p, q, R y R³ se seleccionan de manera que el derivado de alofanato de HDI de fórmula (I) comprende un contenido de grupo isocianato que varía de 12 a 14% en peso con respecto al peso de dicho derivado.

- 35 El(los) diisocianato(s) utilizable(s) para preparar el poliuretano utilizado según la invención (mencionados en a2, a3 y a4 anteriormente) se puede(n) usar en forma de una mezcla que contiene esencialmente dicho(s) diisocianato(s) y un bajo contenido de compuesto(s) de diisocianato residual(es) proveniente(s) de la síntesis de dicho(s) diisocianato(s). El contenido de compuesto(s) de diisocianato(s) residual(es) tolerado (correspondiente a los isómeros de 2,4-TDI, de 2,4'-MDI y al HDI respectivamente) es tal que el uso de dicha mezcla en la preparación del poliuretano según la invención no tiene impacto en las propiedades finales del poliuretano.

- 40 Por ejemplo, el(los) diisocianato(s) utilizable(s) para preparar el poliuretano utilizado según la invención (mencionados en a2, a3 y a4 anteriormente) se puede(n) usar en forma de una mezcla que contiene al menos 99% en peso de diisocianato(s) y menos de 1% en peso de compuesto(s) de diisocianato(s) residual(es), preferiblemente en forma de una mezcla que contiene al menos 99,5% en peso de diisocianato(s) y menos de 0,5% en peso de compuesto(s) de diisocianato(s) residual(es), más preferiblemente en forma de una mezcla que contiene al menos 99,8% en peso de diisocianato(s) y menos de 0,2% en peso de compuesto(s) de diisocianato(s) residual(es), con respecto al peso de dicha mezcla.

- 45 Preferiblemente, el contenido de monómero de diisocianato residual es tal que el contenido en peso de grupo isocianato en dicha mezcla permanece aproximadamente igual al indicado anteriormente con respecto al peso del diisocianato a2, a3 y a4 solo.

Por tanto, el 2,4-TDI como se menciona en a2) se puede usar en forma de un TDI técnico, disponible

comercialmente, correspondiente a una composición cuyo contenido de 2,4-TDI es al menos 99% en peso, y preferiblemente al menos 99,5% en peso, con respecto al peso de dicha composición.

5 El 2,4'-MDI como se menciona en a3) puede utilizarse en forma de un MDI técnico, disponible comercialmente, correspondiente a una composición cuyo contenido de 2,4'-MDI es al menos 99% en peso, y preferiblemente al menos 99,5% en peso, con respecto al peso de dicha composición.

10 El derivado de alofanato de HDI de fórmula (I) como se menciona en a4) se puede utilizar en forma de una composición en la que está comprendido en una proporción de al menos 99,5% en peso, preferiblemente al menos 99,8% en peso, comprendiendo dicha composición menos de 0,5% en peso de HDI, preferiblemente menos de 0,2% en peso de HDI, con respecto al peso total de dicha composición. Tal composición se puede obtener, por ejemplo, mediante:

- reacción de carbamación, que varía de 80 a 100°C, de un alcohol monohidroxílico, saturado o insaturado, acíclico, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y oxialquilado cuya parte de alquileo es lineal o ramificada y comprende de 1 a 4 átomos de carbono, con un primer monómero de HDI, en una relación molar NCO/OH superior a 2, convenientemente superior a 4, preferiblemente superior a 8, y después

15 - reacción de alofanación a una temperatura que varía de 100 a 180°C, preferiblemente aproximadamente 140°C, del compuesto de carbamato obtenido con un segundo monómero de HDI, en una relación molar NCO/OH comprendida entre 5 y 20, y

- destilación de los monómeros de HDI sin reaccionar, para obtener un reactivo que comprende menos de 0,5% en peso de HDI, preferiblemente menos de 0,2% en peso de HDI.

20 Según un primer modo de realización preferido, el(los) diisocianato(s) utilizable(s) para preparar el poliuretano utilizado según la invención se selecciona(n) de los diisocianatos alifáticos o aromáticos mencionados en a1), a2) y a3) en cualquiera de los párrafos anteriores, solos o en mezcla.

25 Según un segundo modo de realización preferido, el(los) diisocianato(s) utilizable(s) para preparar el poliuretano utilizado según la invención se selecciona(n) de los diisocianatos alifáticos mencionados en a4) en cualquiera de los párrafos anteriores, solos o en mezcla.

30 Los diisocianatos utilizables para preparar el poliuretano utilizado según la invención están extensamente disponibles comercialmente. A modo de ejemplo, se puede mencionar "Scuranate® T100" comercializado por la sociedad Vencorex, correspondiente a un 2,4-TDI de pureza superior a 99% en peso, "Desmodur® I" comercializado por la sociedad Bayer, correspondiente a un IPDI, o también los de la serie de los "Tolonate®" comercializados por la sociedad Vencorex, como "Tolonate® X FLO 100" correspondiente a una composición que comprende al menos 99,5% en peso de derivado de alofanato de HDI de fórmula (I) y menos de 0,5% en peso de HDI con respecto al peso de dicha composición.

35 El(los) polieterdiol(es) utilizable(s) según la invención puede(n) seleccionarse de aquellos cuyo peso molecular medio numérico varía de 2000 a 12000 g/mol, preferiblemente de 3500 a 8500 g/mol, y más preferiblemente de 3500 a 6000 g/mol. La utilización de tales polieterdioles conduce a un poliuretano que tiene generalmente un peso molecular medio numérico que varía de 3000 a 21000 g/mol, preferiblemente 4600 a 16800 g/mol, y más preferiblemente de 4600 a 14000 g/mol. Tales polieterdioles son preferiblemente lineales.

40 Preferiblemente, el(los) polieterdiol(es) utilizable(s) según la invención se selecciona(n) de polioxialquilendioles, cuya parte de alquileo, lineal o ramificada, comprende de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 3 átomos de carbono tal como polioxipropilendiol.

45 Preferiblemente, el(los) polieterdiol(es) utilizable(s) según la invención tiene(n) un índice de hidroxilo (IOH) que varía de 9 a 56 mg de KOH/g, y preferiblemente de 13 a 32 mg de KOH/g y más preferiblemente de 18 a 32 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo representa en la presente memoria el número de funciones hidroxilo por gramo de polieterdiol y se expresa en el texto de la presente solicitud en forma del número equivalente de miligramos de potasa (KOH) utilizados en la dosificación de las funciones hidroxilo.

Preferiblemente, el(los) polieterdiol(es) utilizable(s) según la invención tiene(n) un índice de polimolecularidad (Ip) que varía de 1 a 1,4 y preferiblemente de 1 a 1,2. Más preferiblemente, se utiliza polioxipropilendiol con un índice de polimolecularidad que varía de 1 a 1,4 y preferiblemente de 1 a 1,2. Este índice corresponde a la relación del peso molecular medio ponderado al peso molecular medio numérico del diol ($I_p = M_w/M_n$) determinados por GPC.

50 Dichos polieterdioles están comercializados con la denominación "Acclaim®" por la sociedad Bayer, tales como "Acclaim® 12200" de peso molecular medio numérico próximo a 11335 g/mol y cuyo índice de hidroxilo varía de 9 a 11 mg de KOH/g, "Acclaim® 8200" de peso molecular medio numérico próximo a 8057 g/mol y cuyo índice de hidroxilo varía de 13 a 15 mg de KOH, y "Acclaim® 4200" de peso molecular medio numérico próximo a 4020 g/mol, y cuyo índice de hidroxilo varía de 26,5 a 29,5 mg de KOH/g.

Por otra parte, los polieterdioles utilizables según la invención se pueden obtener, de una manera conocida, mediante polimerización del óxido de alquileno correspondiente en presencia de un catalizador a base de un complejo doble de metal-cianuro.

5 El poliuretano utilizado según la invención es susceptible de obtenerse por el procedimiento de preparación como se ha descrito anteriormente.

Según un primer modo de realización, el poliuretano utilizado según la invención puede obtenerse por poliadición de al menos un diisocianato aromático o alifático seleccionado de los mencionados en a1), a2) y a3) en cualquiera de los párrafos anteriores con un polieterdiol, preferiblemente como se ha descrito en cualquiera de los párrafos anteriores, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9, preferiblemente de 1,65 a 1,85.

Según un segundo modo de realización, el poliuretano utilizado según la invención se puede obtener mediante poliadición:

15 - de al menos un diisocianato alifático seleccionado de los mencionados en a4) en cualquiera de los párrafos anteriores, utilizado en forma de una composición en la que está comprendido en la proporción de al menos 99,5% en peso, comprendiendo dicha composición menos de 0,5% en peso de HDI con respecto al peso total de dicha composición,

- con un polieterdiol, preferiblemente como se ha descrito en cualquiera de los párrafos anteriores,

20 en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9, preferiblemente de 1,65 a 1,85.

25 Preferiblemente, el poliuretano utilizado según la intención se obtiene por poliadición de uno o dos diisocianatos aromáticos o alifáticos seleccionados de los mencionados en a1), a2), a3), a4), como se han descrito en cualquiera de los párrafos anteriores, con uno o dos polieterdioles, preferiblemente como se ha descrito en cualquiera de los párrafos anteriores, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de polieterdiol(es) que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9, preferiblemente de 1,65 a 1,85.

30 De manera más preferida, el poliuretano utilizado según la invención se obtiene por poliadición de un diisocianato aromático o alifático seleccionado de los mencionados en a1), a2), a3), a4), como se ha descrito en cualquiera de los párrafos anteriores, con un polieterdiol, preferiblemente como se ha descrito en cualquiera de los párrafos anteriores, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9, preferiblemente de 1,65 a 1,85.

La reacción entre dicho(s) diisocianato(s) y dicho(s) polieterdiol(es) se lleva a cabo a una temperatura de reacción T1 que varía de 65°C a 80°C, que permite obtener en tiempos razonables el poliuretano deseado, en particular para la transposición de la preparación del poliuretano a escala industrial.

40 Se entiende por "relación molar NCO/OH" la relación molar del número de grupos isocianato al número de grupos hidroxilo de los reactivos diisocianato y diol, utilizados para la síntesis del poliuretano.

El conjunto de las condiciones de obtención del poliuretano utilizado según la invención descritas anteriormente permite obtener una concentración de monómero de diisocianato sin reaccionar particularmente baja al final de la reacción y un poliuretano con las propiedades fisicoquímicas necesarias para obtener, en combinación con los otros ingredientes mencionados en b) y c), una composición adhesiva termofusible reticulable por calor y por humedad que presenta rendimientos adhesivos satisfactorios.

45 La composición adhesiva según la invención puede así comprender convenientemente menos de 0,5% en peso, preferiblemente menos de 0,3% en peso, de (cada) monómero de diisocianato alifático (eventualmente presente en la composición adhesiva), y/o menos de 0,1% en peso, preferiblemente menos de 0,06% en peso, de (cada) monómero de diisocianato aromático (eventualmente presente en la composición adhesiva), con respecto al peso total de la composición adhesiva, dependiendo de si el poliuretano utilizado según la invención se haya obtenido a partir de(de los) diisocianato(s) aromático(s) y/o alifático(s).

55 El principio del método de análisis para la determinación de la concentración de monómeros de diisocianato libres se basa en la reacción específica del grupo isocianato NCO con una amina (1-(2-metoxifenil)piperazina o PPZ) para formar derivados estables de urea. Estos derivados se obtienen durante la preparación de la muestra de adhesivo

por dilución/disolución de esta muestra mediante una disolución en acetonitrilo de 0,02 moles/L de PPZ. Los derivados de PZZ formados a partir de los isocianatos contenidos en la muestra a analizar se dosifican después por un sistema de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa de C18 con un gradiente de fase móvil que comprende una mezcla de agua y de acetonitrilo tamponado mediante una disolución acuosa de bisulfato de tetrabutilamonio al 0,2% en peso, a un pH que varía de 2 a 3, dotado de un detector ultravioleta (UV) que funciona a 254 nm. Estos compuestos se identifican y cuantifican comparando sus tiempos de retención y sus áreas de picos cromatográficos con los de los derivados PPZ patrones obtenidos por reacción de un monómero de diisocianato de naturaleza y concentración conocidas.

La composición adhesiva según la invención puede presentar también un contenido de grupo NCO (también denominado "tasa de NCO", representada por % de NCO) que puede variar de 0,15 a 1,7% en peso, preferiblemente que varía de 0,2 a 1,1% en peso, con respecto al peso total de la composición adhesiva. Estos grupos isocianato corresponden a los que lleva el poliuretano terminado en NCO y los que llevan otros compuestos de isocianato presentes en la composición adhesiva, tales como los monómeros de diisocianato sin reaccionar. Esta tasa de NCO es computable de manera bien conocida por los expertos en la técnica y da en primera aproximación una indicación de la capacidad del poliuretano presente en la composición adhesiva para reticularse posteriormente en contacto con la humedad.

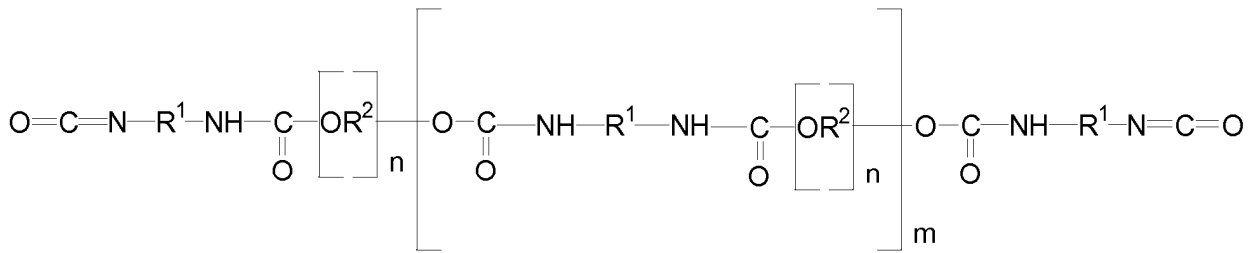
Cuando esta tasa es demasiado baja, el poliuretano no se reticula lo suficiente para obtener buenas propiedades adhesivas. Cuando esta tasa es demasiado elevada, la composición adhesiva reticulada es demasiado rígida y por tanto conduce, una vez reticulada, a un adhesivo poco o nada autoadherente.

Según un tercer modo de realización, el poliuretano utilizado según la invención tiene un peso molecular medio numérico que varía de 3000 a 21000 g/mol, y se puede obtener por poliadición de un diisocianato aromático o alifático seleccionado de los mencionados en a1), a2), a3), a4), como se describe en cualquiera de los párrafos anteriores, con un polieterdiol de peso molecular medio numérico que varía de 2000 a 12000 g/mol, seleccionado preferiblemente de polioxialquilendiolos cuya parte de alquileo, lineal o ramificada, comprende de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 3 átomos de carbono tal como polioxipropilendiol, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9.

Según una variante preferida de este tercer modo de realización, el poliuretano utilizado según la invención tiene un peso molecular medio numérico que varía de 4600 a 16800 g/mol, y se puede obtener por poliadición de un diisocianato aromático o alifático seleccionado de los mencionados en a1), a2), a3), a4), como se describe en cualquiera de los párrafos anteriores, con un polieterdiol de peso molecular medio numérico que varía de 3500 a 8500 g/mol, seleccionado preferiblemente de polioxialquilendiolos cuya parte de alquileo, lineal o ramificada, comprende de 2 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 átomos de carbono tal como polioxipropilendiol, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9.

Según una variante más preferida de este tercer modo de realización, el poliuretano utilizado según la invención tiene un peso molecular medio numérico que varía de 4600 a 14000 g/mol, y se puede obtener por poliadición de un diisocianato aromático o alifático como se describe en cualquiera de los párrafos anteriores, con un polieterdiol de peso molecular medio numérico que varía de 3500 a 6000 g/mol, seleccionado preferiblemente de polioxialquilendiolos cuya parte de alquileo, lineal o ramificada, comprende de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 3 átomos de carbono tal como polioxipropilendiol, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r_1 , que varía de 1,6 a 1,9.

El poliuretano utilizado según la invención que se puede obtener según este tercer modo de realización, se puede representar por la fórmula (II) siguiente:



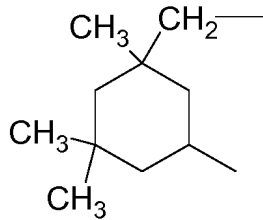
(II)

en la que:

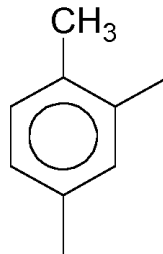
- R¹ representa un grupo divalente seleccionado de uno de los grupos divalentes alifáticos o aromáticos siguientes, correspondientes respectivamente a los diisocianatos alifáticos o aromáticos mencionados en a1), a2), a3) y a4) anteriormente:

5

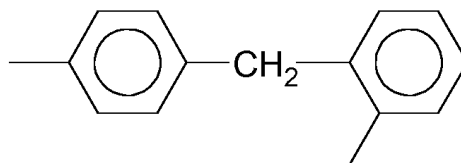
- a1') grupo divalente derivado de diisocianato de isoforona (IPDI):



- a2') grupo divalente derivado de 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI):

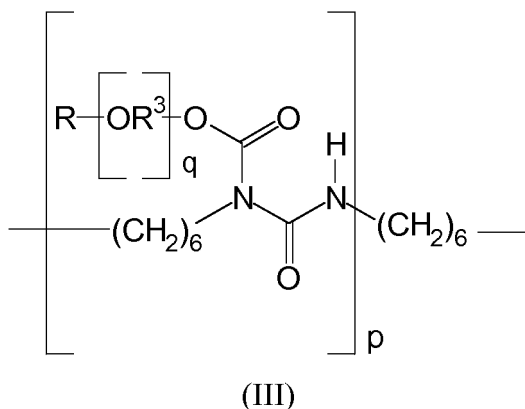


- a3') grupo divalente derivado de 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI):



- a4') grupo divalente derivado de un alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de la fórmula (III) siguiente:

10



en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;
- q es un número entero que varía de 0 a 9, y preferiblemente de 2 a 5;
- R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 14 átomos de carbono;
- R³ representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y preferiblemente un grupo divalente propileno;

- R² idéntico o diferente de R³, representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y preferiblemente, un grupo divalente propileno;

- n es un número entero, no cero, tal que el peso molecular medio numérico del bloque poliéter de fórmula -[OR²]_n- varía de 2000 a 12000 g/mol, y preferiblemente de 3500 a 8500 g/mol, y más preferiblemente de 3500 a 6000 g/mol;

- m es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del poliuretano varía de 3000 a 21000 g/mol, preferiblemente 4600 a 16800 g/mol, y más preferiblemente de 4600 a 14000 g/mol.

En particular, R¹ puede representar un grupo divalente seleccionado de uno de los grupos divalentes alifáticos o aromáticos siguientes:

a1') grupo divalente derivado de diisocianato de isoforona (IPDI),

a2') grupo divalente derivado de 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI),

a3') grupo divalente derivado de 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI),

a4') grupo divalente derivado de un alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de fórmula (III) en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;

- q es un número entero que varía de 0 a 9, y preferiblemente de 2 a 5;

- R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 14 átomos de carbono;

- R³ representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y preferiblemente un grupo divalente propileno;

- p, q, R y R³ se seleccionan de manera que el derivado de alofanato de HDI correspondiente de fórmula (I) comprende un contenido de grupo isocianato que varía de 12 a 14% en peso con respecto al peso total de dicho derivado.

Preferiblemente, R¹ representa un grupo divalente seleccionado de uno de los grupos divalentes alifáticos o aromáticos siguientes:

a1') grupo divalente derivado de diisocianato de isoforona (IPDI),

a2') grupo divalente derivado de 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI),

a3') grupo divalente derivado de 2,4'-diisocianato de difenilmetano (2,4'-MDI),

a4') grupo divalente derivado de un alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de fórmula (III) en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;

5 - q es un número entero que varía de 2 a 5;

- R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 6 a 14 átomos de carbono;

- R³ representa un grupo divalente propileno;

10 - p, q, R y R³ se seleccionan de manera que el derivado de alofanato de HDI correspondiente de fórmula (I) comprende un contenido de grupo isocianato que varía de 12 a 14% en peso con respecto al peso total de dicho derivado.

15 El(los) catalizador(es) de reacción utilizable(s) puede(n) ser cualquier catalizador conocido por el experto en la técnica para catalizar la formación de poliuretano por reacción de al menos un diisocianato y de al menos un polieterdiol, siempre que no catalice la reacción entre la función hidroxilo de la resina adherente fenólica y los grupos isocianato del poliuretano terminado en NCO.

Preferiblemente, se utiliza uno o varios catalizadores seleccionados de los catalizadores que tienen poco o ningún riesgo de toxicidad. En particular, el o los catalizadores de reacción se seleccionan de:

20 - derivados organometálicos de bismuto, como el neodecanoato de bismuto vendido bajo la denominación "Borchikat®315" por la sociedad OM Group, el carboxilato de bismuto vendido con la denominación "K-KAT®XC B221" por la sociedad King Industries,

- derivados organometálicos de estaño distintos del dilaurato de dibutil-estaño, como por ejemplo dilaurato de dioctil-estaño (DOTL) tal como el vendido con la denominación "TIB® KAT 217" por la sociedad "TIB Chemical",

25 - derivados organometálicos del cinc, tal como el carboxilato de cinc vendido con la denominación "Borchikat®22" por la sociedad OM Group,

- derivados organometálicos del titanio, tal como el tetrabutylato de titanio Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, etilacetoacetato de titanio vendido con la denominación "Tyzor® PITA" por la sociedad DuPont,

- derivados organometálicos del circonio, tal como el quelato de circonio vendido con la denominación "K-KAT® A209", acetilacetato de circonio (Zr(acac)₄), y tetraetanolato de circonio Zr(OCH₂CH₃)₄, y

30 - su mezcla.

Una cantidad hasta 0,3% en peso de catalizador(es) de reacción puede estar presente en la composición adhesiva. En particular, se prefiere utilizar de 0,02 a 0,3% en peso de catalizador(es) de reacción con respecto al peso total de la composición adhesiva.

Resina adherente b):

35 Por "resina adherente compatible" se entiende que significa una resina adherente que, cuando se mezcla en las proporciones 50% / 50% en peso con el poliuretano utilizado según la invención, da una mezcla sustancialmente homogénea. En particular, la mezcla permanece transparente (en el espectro de la luz visible – longitud de onda que varía de 380 a 780 nanómetros, medido en el vacío) y no se observa cambio de fase o gelificación total o parcial en la mezcla de poliuretano/resina.

40 Preferiblemente, la (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) utilizable(s) según la invención posee(n) una temperatura de reblandecimiento que varía de 70°C a 150°C, preferiblemente de 75°C a 130°C.

Preferiblemente, la composición adhesiva según la invención comprende una resina adherente compatible susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b1) o b2) como se ha definido anteriormente.

Resina adherente b1):

45 La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b1) como se ha definido anteriormente puede(n) presentar una temperatura de transición vítrea que varía de 50°C a 110°C, preferiblemente de 55°C a 90°C, y más preferiblemente de 60°C a 85°C.

La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b1) como se ha definido anteriormente puede(n) presentar una temperatura de reblandecimiento que varía de 100°C a 125°C, preferiblemente de 110°C a 125°C, y más preferiblemente de 115°C a 120°C.

5 La temperatura (o punto) de reblandecimiento de la resina se puede determinar de acuerdo con la prueba normalizada ASTM E 28 cuyo principio es el siguiente. Un anillo de latón de aproximadamente 2 cm de diámetro se llena con la resina a probar en estado fundido. Después de enfriar a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se colocan horizontalmente en un baño de glicerina termostaticado cuya temperatura puede variar 5°C por minuto. Una bola de acero de aproximadamente 9,5 mm de diámetro se centra en el disco de resina sólida. La temperatura de reblandecimiento es, durante la fase de aumento de temperatura del baño a una velocidad de 5°C por minuto, la temperatura a la que el disco de resina fluye a una altura de 25,4 mm bajo el peso de la bola.

10 La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b1) como se ha definido anteriormente, puede tener un peso molecular numérico Mn que varía de 470 a 700 Da, preferiblemente de 500 a 600 Da.

15 La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b1) como se ha definido anteriormente, puede comprender un índice de hidroxilo que varía de 40 a 160 mg de KOH/g, preferiblemente de 50 a 155 mg de KOH/g, y más preferiblemente de 90 a 150 mg de KOH/g.

Resina adherente b2):

20 Se utiliza preferiblemente una resina adherente compatible seleccionada de las susceptibles de obtenerse por el procedimiento b2), cuando un catalizador de reacción, como se ha descrito anteriormente por ejemplo, se utiliza para preparar el poliuretano utilizado según la invención.

La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b2) como se ha definido anteriormente comprende (comprenden) preferiblemente una temperatura de reblandecimiento que varía de 75 a 120°C, más preferiblemente de 90 a 110°C. Esta temperatura de reblandecimiento se puede medir de acuerdo con la prueba normalizada ASTM E 28.

25 La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b2) como se ha definido anteriormente, puede comprender un peso molecular medio numérico que varía de 650 a 1740 Da, preferiblemente de 650 a 1100 Da, más preferiblemente de 750 a 1050 Da, y más preferiblemente de 950 a 1020 Da.

30 Según una primera variante, la (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b2) como se ha definido anteriormente, puede comprender un índice de hidroxilo que varía de 4 a 15 mg de KOH/g.

Según una segunda variante, la (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b2) como se ha definido anteriormente, puede comprender un índice de hidroxilo que varía de 25 a 50 mg de KOH/g.

35 La (o las) resina(s) adherente(s) compatible(s) susceptible(s) de obtenerse por el procedimiento b2) como se ha definido anteriormente, puede comprender un índice de polimolecularidad que varía de 1,2 a 1,8, preferiblemente de 1,4 a 1,7.

40 Las resinas adherentes utilizables según la invención están disponibles comercialmente, y entre las susceptibles de obtenerse por uno de los procedimientos b1) y b2) definidos anteriormente, se pueden mencionar los productos siguientes:

- procedimiento b1): "Dertophène® H150" disponible en la sociedad DRT con peso molecular igual a 630 Da aproximadamente, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 118°C y un índice de hidroxilo que varía de 135 a 150 mg de KOH/g;

45 - procedimiento b2): "Sylvarez® 510" disponible en la sociedad Arizona Chemical con un peso molecular numérico de aproximadamente 1740 Da, una temperatura de reblandecimiento de 95°C; y "Sylvares® 525" también disponible en la sociedad Arizona Chemical con un peso molecular numérico de aproximadamente 1010 Da, una temperatura de reblandecimiento de 75°C, y un índice de hidroxilo de 4 mg de KOH/g aproximadamente.

Según un modo de realización particularmente preferido, la composición adhesiva según la invención comprende:

50 a) de 40 a 60% en peso de un poliuretano susceptible de obtenerse por poliadición de 2,4-TDI, con un polieterdiol, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y que varía preferiblemente de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de TDI y de polieterdiol que conducen a una relación molar NCO/OH, denominada r₁, que varía de 1,6 a 1,9, preferiblemente de 1,65 a 1,85;

b) de 39 a 59% en peso de una resina adherente compatible, de peso molecular medio numérico que varía de 200 Da a 5000 Da, y seleccionada de las resinas susceptibles de obtenerse por el procedimiento b2); y

c) de 0,01 a 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación, con respecto al peso total de la composición adhesiva.

5 Según una variante de este modo de realización particularmente preferido, la composición adhesiva según la invención comprende:

a) de 40 a 60% en peso de un poliuretano de fórmula (II), en la que:

- R¹ representa el grupo divalente derivado de 2,4-TDI,

- R² representa el grupo divalente propileno,

10 - n es un número entero, no cero, de manera que el peso molecular medio numérico del bloque de poliéter de fórmula -[OR²]_n- varía de 3500 a 8500 g/mol, y más preferiblemente de 3500 a 6000 g/mol,

- m es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del poliuretano varía de 4600 a 16800 g/mol, y más preferiblemente de 4600 a 14000 g/mol,

15 b) de 39 a 59% en peso de una resina adherente compatible, de peso molecular medio numérico que varía de 200 Da a 5000 Da, y seleccionada de las resinas susceptibles de obtenerse por el procedimiento b2); y

c) de 0,01 a 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación,

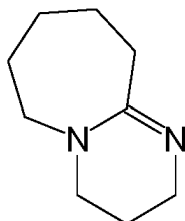
con respecto al peso total de la composición adhesiva.

20 Las composiciones adhesivas como se definen en estos modos de realización particularmente preferidos de la invención, una vez que recubren una capa soporte, por ejemplo polimérica, y después se reticulan por humedad y por calentamiento, permiten obtener una junta adhesiva sensible a la presión particularmente adherente y resistente a la rotura. En efecto, cuando la junta adhesiva se pega sobre un sustrato y después se somete a una fuerza de desprendimiento, ésta se despega sin romperse. Hay "rotura adhesiva" de la junta adhesiva con respecto al sustrato. La resistencia a la rotura se puede evaluar mediante pruebas estándar de adherencia, como las descritas en los ejemplos de la presente solicitud, sobre diversos sustratos como por ejemplo vidrio, metal, etc.

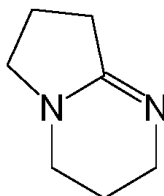
25 Catalizador de reticulación c:

El (o los) catalizador(es) de reticulación utilizado(s) en la composición adhesiva según la invención puede ser cualquier catalizador conocido por el experto en la técnica para catalizar la formación de urea por reacción de un diisocianato en presencia de agua (humedad). Preferiblemente, estos catalizadores se seleccionan de catalizadores que no contienen estaño. Se puede utilizar, por ejemplo, uno o varios catalizadores de amina terciaria tales como:

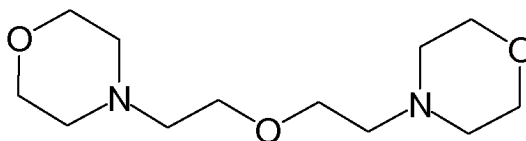
30 - 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)



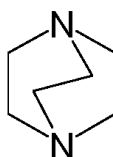
- 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN)



- 2,2'-dimorfolinodietil-éter (DMDEE)



- 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)



Estos catalizadores de reticulación tienen la ventaja de no ser carcinógenos, mutágenos y reprotóxicos (CMR). Entre estos catalizadores de reticulación, se utiliza preferiblemente DBU.

- Una cantidad de 0,1 a 2% de uno o varios estabilizantes (o antioxidantes) puede incluirse adicionalmente por ejemplo en la composición adhesiva según la invención. Estos compuestos se introducen para proteger a la composición de una degradación, resultante de una reacción con oxígeno, que se puede formar por acción del calor, de la luz o de catalizadores residuales en ciertas materias primas tales como las resinas adherentes. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan radicales libres, y son generalmente compuestos fenólicos primarios con impedimentos estéricos sustituidos con grupos metilo y/o *terc*-butilo como "Irganox®1076" de BASF (propionato de octadecil-3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo), "Irganox®1010" de BASF (tetrakis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol), "Irganox®245" de BASF (bis-(3-(5-*terc*-butil-4-hidroximtolil)propionato de etilen-bis(oxietileno)). Los antioxidantes primarios se pueden utilizar solos o en combinación con otros antioxidantes tales como fosfitos, como "Irgafos®168" también de BASF (fosfito de tris (2,4-di-*terc*-butilfenilo)), o también con estabilizantes frente al UV tales como las aminas.
- La composición adhesiva según la invención puede también incluir uno o varios aditivos seleccionados de manera apropiada para no deteriorar las propiedades del adhesivo reticulado. Se pueden mencionar entre los aditivos utilizables, pigmentos, colorantes y cargas. Estos aditivos se pueden seleccionar de los habitualmente utilizados en composiciones adhesivas. En cambio, la composición adhesiva según la invención no comprende preferiblemente polímeros termoplásticos tales como etileno-acetato de vinilo (EVA), ni plastificante.
- Preferiblemente, la composición adhesiva no comprende disolvente orgánico de punto de ebullición inferior a 250°C a presión atmosférica, como el acetato de etilo, xileno, tolueno, N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Más particularmente, la composición adhesiva consiste en:

- a) 40 a 60% en peso de al menos un poliuretano como se ha definido en cualquiera de los párrafos anteriores,
- b) 39 a 59% en peso de al menos una resina adherente compatible como se ha definido en cualquiera de los párrafos anteriores,
- c) hasta 0,3% en peso de al menos un catalizador de reacción,
- d) 0,01 a 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación,
- e) menos de 0,5% en peso de monómero(s) de diisocianato(s) alifático(s),
- f) menos de 0,1% en peso de monómero(s) de diisocianato(s) aromático(s),
- g) menos de 2% en peso de al menos un estabilizante o antioxidante, y
- h) eventualmente al menos un aditivo seleccionado de pigmentos, colorantes y cargas.

Según este modo de realización preferido, la naturaleza de los compuestos a) a h) y su contenido son como se han definido en uno de los párrafos anteriores. Así, el contenido en peso de (cada uno de los) monómero(s) de diisocianato(s) alifático(s) eventualmente presente(s) en la composición, a saber IPDI y/o HDI, representa preferiblemente menos de 0,3% del peso de la composición, y el contenido en peso de (cada uno de los) monómero(s) de diisocianato(s) aromático(s) eventualmente presente(s) en la composición, a saber TDI y/o MDI,

representa preferiblemente menos de 0,06% del peso de la composición.

Según este modo de realización preferido, la composición adhesiva según la invención presenta preferiblemente una viscosidad que varía de 1000 a 50000 mPa·s a 100°C, y preferiblemente una viscosidad que varía de 4000 a 15000 mPa·s a 100°C. Esta viscosidad se puede medir a 100°C mediante un viscosímetro Brookfield RVT acoplado con un módulo de calentamiento de tipo Thermosel de la marca Brookfield, con un móvil número 27 a una velocidad de rotación de 20 rpm.

Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición adhesiva según la invención, caracterizado por que el(los) poliuretano(s) utilizado(s) según la invención se prepara(n) previamente, después se mezcla(n) con los otros compuestos de la composición adhesiva.

10 Según una variante preferida según la invención, el procedimiento para preparar la composición adhesiva según la invención comprende en el orden siguiente:

(i) una etapa para fundir la o las resinas adherentes, si fuese necesario en mezcla con uno o varios estabilizantes térmicos o antioxidantes, a una temperatura T2,

(ii) una etapa de incorporación y de mezcla protegida del aire, bajo atmósfera inerte, del o de los poliuretanos,

15 (iii) una etapa de enfriamiento de dicha mezcla, a una temperatura T3 inferior a T2, y después,

(iv) una etapa de incorporación, en dicha mezcla, del o de los catalizadores de reticulación, y en caso necesario del o de los otros compuestos opcionales.

La etapa (i) generalmente tiene lugar a una temperatura T2 superior o igual a la temperatura de reblandecimiento de la resina adherente y, en el caso de una mezcla de resina, a una temperatura T2 superior o igual a la mayor de las temperaturas de reblandecimiento de las resinas utilizadas. En particular, la temperatura T2 no sobrepasa además los 150°C, preferiblemente 130°C. Preferiblemente, la temperatura T2 es superior o igual a la temperatura de reblandecimiento de la resina adherente y, en el caso de una mezcla de resina, a una temperatura T2 superior o igual a la mayor de las temperaturas de reblandecimiento de las resinas utilizadas, y varía de 70°C a 150°C, más preferiblemente de 75°C a 130°C.

25 En la etapa (ii), la adición del o de los poliuretanos se puede realizar de manera fraccionada. De hecho, la cantidad total de poliuretano(s) a introducir se puede fraccionar en tantas porciones como sea necesario para evitar que una caída demasiado importante de la temperatura de la mezcla debido a la introducción de un volumen importante de poliuretano(s), congele el medio de reacción.

30 Entre cada una de las etapas anteriores, se puede introducir una etapa de deshidratación a vacío, en particular antes y después de la adición del poliuretano, para trabajar en condiciones anhidras óptimas. Cada etapa de deshidratación se puede realizar bajo una presión reducida de 10 a 50 milibares (mbar) (1 a 5 kPa), durante un periodo que varía de una hora treinta a tres horas y preferiblemente de al menos dos horas.

35 La etapa (iii) tiene lugar generalmente a una temperatura T3 inferior a la temperatura de reblandecimiento de la resina adherente y, en el caso de una mezcla de resinas adherentes, a una temperatura T3 inferior a la mayor de las temperaturas de reblandecimiento de las resinas utilizadas. En particular, la temperatura T3 también es de al menos 45°C. Preferiblemente, la temperatura T3 es inferior a la temperatura de reblandecimiento de la resina adherente y, en el caso de una mezcla de resinas adherentes, a una temperatura T3 inferior a la mayor de las temperaturas de reblandecimiento de las resinas utilizadas, y varía de 45°C a 90°C, más preferiblemente de 70°C a 80°C.

40 La presente invención tiene también por objetivo un soporte autoadhesivo susceptible de obtenerse por un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

(i') precalentamiento a una temperatura T4 de la composición adhesiva como se ha definido anteriormente para hacerla líquida, y después

(ii') recubrir una capa soporte con dicha composición adhesiva, y después

45 (iii') reticulación de dicha composición adhesiva por calentamiento del soporte así recubierto, a una temperatura T5 que varía de 70°C a 150°C, preferiblemente de 75°C a 130°C, en presencia de humedad (atmosférica), y preferiblemente de una humedad relativa entre 40 y 70% a 23°C.

La etapa (i') tiene lugar generalmente a una temperatura T4 que varía de 70°C a 150°C, más preferiblemente de 75°C a 130°C.

50 La etapa (ii') de recubrimiento de la capa soporte se realiza mediante dispositivos de recubrimiento conocidos, como por ejemplo una boquilla de labio o de tipo cortina, con rodillo o un recubridor manual llamado también extractor de película o aplicador de película.

Implementa un gramaje de composición adhesiva que varía de 20 a 100 g/m².

El material utilizable para la capa soporte es por ejemplo papel o una película de un material polimérico de una o varias capas. Como ejemplo, se puede mencionar un soporte de poli(tereftalato de etileno) (PET).

5 El tiempo necesario para la reticulación de la etapa (iii') puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 1 segundo y 15 minutos.

10 Esta etapa de reticulación térmica combinada con una etapa de reticulación posterior en presencia de humedad (atmosférica) (y preferiblemente una humedad relativa entre 40 y 70% a 23°C, tiene por efecto la creación – entre las cadenas poliméricas del poliuretano utilizado según la invención, y bajo la acción de la humedad (atmosférica) – de enlaces de tipo urea que conducen a la formación de una red polimérica tridimensional. La composición adhesiva así reticulada es un adhesivo sensible a la presión que proporciona a la capa soporte que la reviste el poder adhesivo y la pegajosidad deseables.

15 Por tanto, un soporte de PET revestido con un gramaje de 50 g/m² presenta una adherencia permanente sobre un sustrato de acero inoxidable correspondiente a un poder adhesivo (medido por la prueba de desprendimiento a 180° sobre acero inoxidable descrita más adelante) convenientemente superior a 2 N/cm, que varía preferiblemente de 2 a 20 N/cm, en rotura cohesiva o adhesiva, y más preferiblemente en rotura adhesiva. La pegajosidad de este mismo soporte a temperatura ambiente (medida por la prueba de adherencia instantánea del bucle descrito más adelante) es convenientemente superior a 2 N/cm, que varía preferiblemente de 2 a 35 N/cm, en rotura cohesiva o adhesiva, y más preferiblemente en rotura adhesiva.

20 Las expresiones “rotura cohesiva” y “rotura adhesiva” representan el aspecto de la facies de rotura después de la separación de la junta adhesiva del sustrato o soporte. Por “rotura cohesiva” se entiende que la fractura de separación entre los materiales despegados ha aparecido dentro de la junta adhesiva. Por “rotura adhesiva” se entiende que la fractura de separación entre los materiales despegados ha aparecido en el exterior de la junta adhesiva, de modo que el adhesivo permanece pegado a una de las interfaces entre la junta adhesiva y uno de los materiales ensamblados por pegadura.

25 Finalmente, la junta adhesiva formada tras la aplicación sobre un sustrato de la capa soporte revestida con la composición reticulada asegura la fijación de dicha capa soporte en un intervalo de temperatura que varía de -60°C a +160°C.

El soporte autoadhesivo según la invención puede también comprender una capa antiadherente protectora que recubre la capa de PSA, estando dicha capa protectora simplemente laminada pegada.

30 La presente invención se refiere también a la utilización del soporte autoadhesivo definido anteriormente para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas.

El gramaje de composición adhesiva necesaria para la fabricación de etiquetas autoadhesivas puede variar de 20 a 100 g/m², preferiblemente aproximadamente 50 g/m². El necesario para la fabricación de cintas autoadhesivas puede variar en un intervalo mucho más amplio que varía de 2 a 1000 g/m², preferiblemente de 15 a 250 g/m².

35 Los siguientes ejemplos se dan únicamente a modo de ilustración de la invención y no pueden interpretarse para limitar su alcance.

Los ejemplos 1 a 7 ilustran la preparación de un poliuretano utilizado según la invención.

Los ejemplos 1A a 7A ilustran composiciones adhesivas según la invención que comprenden el poliuretano obtenido en los ejemplos 1 a 7 respectivamente.

40 Los ejemplos 8A a 10A corresponden a composiciones comparativas (indicadas por la abreviatura comp) que comprenden el poliuretano obtenido en el ejemplo 3, pero una resina adherente diferente de la utilizada según la invención:

- “Kristalex® F100” = polímero de alfa-metilestireno hidrogenado, vendido por la sociedad Eastman Chemical, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 99°C,

45 - “Sylvalite® RE 105 XL” = éster de colofonia, vendido por la sociedad Arizona Chemical, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 105°C,

- “Acrynax® 4326” = resina acrílica, vendida por la sociedad Franklin Adhesives & Polymers, que tiene una temperatura de reblandecimiento que varía de 70°C a 80°C

50 El ejemplo 11A corresponde a una composición adhesiva preparada según la técnica anterior (ejemplo 2 de la solicitud WO 0043432).

ES 2 727 513 T3

- "Kristalex®3085" = resina hidrocarbonada de alfa-metilestireno, vendida por la sociedad Eastman Chemical, que tiene una temperatura de reblandecimiento que varía de 70°C a 80°C.

Ejemplos 1 a 7: preparación de los poliuretanos

5 Los poliuretanos 1 a 7 de los ejemplos 1 a 7 se han preparado de la misma manera mediante diferentes ingredientes que figuran en la tabla 1. Las cantidades de diisocianato y de diol utilizados corresponden a una relación molar NCO/OH que varía de aproximadamente 1,7 a 1,8.

Las cantidades indicadas en la tabla 1 se expresan en gramos.

Protocolo experimental:

10 El diisocianato y el diol, y en su caso el catalizador de reacción, se mezclan en un reactor mantenido con agitación constante y bajo nitrógeno, a una temperatura T1 que varía de 72 a 80°C. La temperatura se controla para que no sobrepase 80°C.

La velocidad de avance de la reacción se controla midiendo la tasa de NCO por una dosificación a su vez de dibutilamina, mediante ácido clorhídrico según la norma NF T52-132.

La reacción se detiene cuando la "tasa de NCO" medida es aproximadamente igual a la tasa de NCO deseada.

15

Tabla 1

Ingredientes del poliuretano	1	2	3	4	5	6	7
Acclaim®8200	-	750	-	-	-	-	-
Acclaim® 4200	929	-	929	912	912	929	412
Scuranate® T100	71	28	71	-	-	71	-
Tolonate®X FLO 100	-	-	-	-	-	-	118
IPDI	-	-	-	88	88	-	-
Borchikat®315	-	-	0,1	0,1	0,1	-	0,05
TIB Kat®217	-	-	-	-	-	0,1	-

Caracterización:

Para cada uno de los poliuretanos de los ejemplos 1 a 7 obtenidos:

20 - la tasa de NCO en el medio de síntesis del poliuretano se dosifica según la norma NF T52-132. Los valores medidos se expresan en porcentaje en peso con respecto a una muestra de 100 g, después se relacionan con el peso total de la composición adhesiva y se muestran en la tabla 4.

25 - el contenido en peso de monómero de diisocianato sin reaccionar presente en el medio de síntesis del poliuretano se mide por un método de HPLC dotado de un detector de UV como se ha descrito anteriormente (fase reversa de C18, fase móvil: disolución acuosa de acetonitrilo, tamponada con una disolución acuosa al 0,2% en peso de bisulfato de tetrabutilamonio a pH igual a 2,5, longitud de onda de detección: 254 nm). Los valores medidos se expresan en porcentaje en peso y después se relacionan con el peso total de la composición adhesiva y se muestran en la tabla 4.

30 La viscosidad del poliuretano se estima midiendo a 23°C la viscosidad del medio de síntesis del poliuretano al final de la reacción. Esta medida se realiza 24 horas después del final de la reacción (J+1) a 23°C, mediante un viscosímetro Brookfield RVT, con una aguja número 6 a una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto (rpm). El valor medido se expresa en milipascal segundo (mPa·s) y se registra en la tabla 2.

Tabla 2

Caracterización del poliuretano	1	2	3	4	5	6	7
Viscosidad a 23°C (mPa·s)	8710	10800	19500	25920	25920	18400	83400

Ejemplo 1A a 10A: preparación de las composiciones adhesivas

Las composiciones 1A a 10A se han preparado de la misma manera mediante diferentes ingredientes que figuran en la tabla 3. En particular, estas composiciones se han preparado a partir de los poliuretanos de los ejemplos 1 a 7 obtenidos sin someterse a una etapa de purificación o de separación del diisocianato residual, no consumido por la reacción de síntesis del poliuretano. En otras palabras, estas composiciones se han preparado a partir de los poliuretanos de los ejemplos (indicados de 1 a 7) que comprenden el correspondiente monómero de diisocianato sin reaccionar, que representa menos de 0,1% del peso del poliuretano (para los ejemplos 1-3 y 6) y menos de 0,5% en peso del poliuretano (para los ejemplos 4-5 y 7). Las concentraciones de monómero de diisocianato sin reaccionar se han medido de acuerdo con el método descrito anteriormente en la descripción.

10 Las cantidades indicadas en la tabla 3 se expresan en gramos.

Protocolo experimental:

15 La composición 1A se prepara introduciendo primero la resina adherente y los antioxidantes en un reactor de vidrio a vacío y se calienta a una temperatura T2 superior o igual a la temperatura de reblandecimiento de la resina adherente e inferior o igual a 130°C. Después, una vez que la resina está bien fundida, se corta el vacío y se introduce bajo nitrógeno la mitad de la composición de poliuretano obtenida en el ejemplo 1 anterior. La mezcla se mantiene a una temperatura T2 como se ha definido anteriormente, con agitación constante. Tras la adición, la mezcla se deja en agitación a vacío durante al menos 2 horas, después se corta de nuevo el vacío y se introduce bajo nitrógeno la otra mitad de la composición de poliuretano 1 manteniendo la mezcla con agitación a una temperatura T2 como se ha definido anteriormente. El medio se enfría después a una temperatura T3, a aproximadamente 80°C, se corta el vacío y después se introduce el catalizador bajo atmósfera de nitrógeno con agitación vigorosa. Tras la adición, el vacío se restablece y la mezcla se agita durante 10 minutos adicionales.

20 La composición obtenida se almacena en un cartucho de aluminio previamente secado en horno a 100°C y sellado a la humedad.

25 El protocolo experimental aplicado para el ejemplo 1A se reproduce de la misma manera para los ejemplos 2A a 10A teniendo en cuenta la tabla 3.

Tabla 3

Ingredientes de la composición adhesiva	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A (comp)	9A (comp)	10A (comp)
Poliuretano 1	52,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliuretano 2	-	52,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliuretano 3	-	-	52,1	-	-	-	-	52,1	52,1	52,1
Poliuretano 4	-	-	-	52,1	-	-	-	-	-	-
Poliuretano 5	-	-	-	-	52,0	-	-	-	-	-
Poliuretano 6	-	-	-	-	-	52,0	-	-	-	-
Poliuretano 7	-	-	-	-	-	-	52,1			
Dertophène®H150	46,8	47,1	-	-	-	46,8	-	-	-	-
Sylvares®525	-	-	47,1	47,1	46,8	-	47,1	-	-	-
Kristalex®F100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,1
Sylvalite®RE105XL	-	-	-	-	-	-	-	47,1	-	-
Acrynax®4326	-	-	-	-	-	-	-	-	47,1	-
DBU	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
Antioxidantes	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Caracterizaciones:

Se realizan las medidas siguientes de la misma manera en las diferentes composiciones adhesivas 1A a 10A obtenidas:

- 5 - La viscosidad de la composición se mide a 100°C mediante un viscosímetro Brookfield RVT acoplado a un módulo calentador de tipo Thermosel de la marca Brookfield, con un móvil número 27 a una velocidad de rotación de 20 revoluciones por minuto. Esta viscosidad se expresa en milipascal.segundo.
 - Además, se ha evaluado visualmente el aspecto general de cada composición (luz visible). Las composiciones 1A a 7A son todas transparentes. Para los ejemplos comparativos 9A y 10A, se ha observado una gelificación de la composición, resultante posiblemente de una incompatibilidad entre la resina adherente y el poliuretano utilizados.
- 10 Los valores medidos se agrupan en la tabla 4.

Tabla 4

Caracterizaciones de las composiciones adhesivas	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A (comp)	9A (comp)	10A (comp)
Viscosidad a 100°C (mPa·s)	8350	6000	7000	3000	3700	9025	7000	6100	gel	gel
% de NCO (en % en peso de la composición adhesiva)	0,77	0,38	0,77	0,74	0,74	0,77	0,66	0,77	0,77	0,77
Tasa de monómero libre (% en peso de la composición adhesiva)	0,04	0,05	0,04	0,49	0,49	0,04	0,3	0,04	0,04	0,04

Preparación de una capa soporte de PET revestida por la composición adhesiva reticulada, a razón de 50 g/m²:

Se utiliza como capa soporte una hoja rectangular de poli(tereftalato de etileno) (PET) de 50 µm de espesor y dimensiones de 20 cm por 40 cm.

- 15 Se precalienta la composición 1A obtenida a una temperatura T4 que varía de 70°C a 150°C y preferiblemente de 100°C a 120°C y se introduce en un cartucho del cual se extrude un cordón que se deposita cerca del borde de la hoja paralelamente a su anchura.

- 20 La composición contenida en este cordón se distribuye después sobre la totalidad de la superficie de la hoja, para obtener una capa uniforme de espesor sustancialmente constante. Se utiliza para ello un extractor de película (llamado también aplicador de película) que se desplaza desde el borde de la hoja hasta el borde opuesto. De este modo se deposita una capa de composición correspondiente a un gramaje de 50 g/m², lo que representa aproximadamente un espesor del orden de 50 µm.

La hoja de PET así revestida se coloca entonces en un horno a una temperatura T5 que varía de 70°C a 150°C y preferiblemente de 100 a 120°C durante 15 minutos aproximadamente, y después a 23°C durante 7 días en un porcentaje de humedad relativa de 50%, para reticulación de la composición.

- 25 Después la hoja se lamina pegada sobre una capa antiadherente protectora que consiste en una hoja de película siliconada, rectangular y de las mismas dimensiones.

La capa soporte de PET así obtenida se somete a las pruebas descritas a continuación.

El protocolo experimental aplicado y las pruebas realizadas para el sistema multicapa obtenido mediante la composición 1A se reproducen de la misma manera para los ejemplos 1A a 7A.

- 30 Prueba de peladura a 180° sobre placa de acero inoxidable:

El poder adhesivo se evalúa mediante la prueba de peladura (o exfoliación) a 180° sobre placa de acero inoxidable como se describe en el método FINAT n° 1, publicado en el Manual Técnico FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y procesadores de etiquetas autoadhesivas. El principio de esta prueba es el siguiente.

- 35 Una probeta en forma de tira rectangular (25 mm x 150 mm) se corta en la capa soporte de PET revestido con la

composición reticulada obtenida anteriormente. Esta cubierta se fija en los 2/3 de su longitud (después de quitar la correspondiente parte de capa antiadherente) sobre un sustrato constituido por una placa de acero inoxidable desengrasada, aplicando dos pasadas de un rodillo de 1 kilo. El ensamble obtenido se deja 15 minutos a temperatura ambiente. Luego se coloca en un aparato de tracción capaz, desde el extremo libre de la tira rectangular, de efectuar la peladura o desprendimiento de la tira en un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. El aparato mide la fuerza requerida para desprender la tira en estas condiciones. Los resultados se expresan en Newton por centímetro (N/cm) y se indican en la tabla 5 siguiente.

Por otra parte, se mide la facies de rotura visualmente, según el estado de las superficies desprendidas. Se indica "RA" para rotura adhesiva, cuando se observa que la totalidad de la junta adhesiva se ha quedado pegada a la capa soporte de PET. Se indica "RC" para rotura cohesiva, cuando se observa que la junta adhesiva se ha roto y permanece por una parte pegada a la capa soporte de PET y por la otra parte pegada al sustrato. Los resultados se indican en la tabla 5.

Prueba de adherencia instantánea (también denominada prueba del bucle):

El poder adhesivo inmediato o pegajosidad se evalúa mediante la prueba de adherencia instantánea llamada del bucle, descrita en el método FINAT n° 9, cuyo principio es el siguiente.

Una probeta en forma de tira rectangular (25 mm x 150 mm) se corta en la capa soporte de PET revestido con la composición reticulada obtenida anteriormente. Después de quitar la totalidad de la capa antiadherente protectora, los 2 extremos de esta tira se unen para formar un bucle cuya capa adhesiva se orienta hacia el exterior. Los 2 extremos unidos se colocan en la mordaza móvil de un aparato de tracción capaz de imponer una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto según un eje vertical con posibilidad de ida y vuelta. La parte inferior del bucle colocada en posición vertical se pone primero en contacto con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm sobre una zona cuadrada de aproximadamente 25 mm de lado. Tan pronto como se hace este contacto, el sentido de desplazamiento de la mordaza se invierte. El poder adhesivo inmediato es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle se desprenda completamente de la placa. Los resultados se expresan en Newton por centímetro cuadrado (N/cm²) y se indican en la tabla 5.

Por otra parte, se mide la facies de ruptura visualmente, según el estado de las superficies desprendidas. Se indica "RA" para rotura adhesiva: en particular, se observa que la totalidad de la junta adhesiva se ha quedado pegada a la capa soporte de PET. Se indica "RC" para rotura cohesiva: se observa que la junta adhesiva se ha roto y permanece por una parte pegada a la capa soporte de PET y por la otra parte pegada al sustrato. Los resultados se indican en la tabla 5.

Tabla 5

Pruebas de la composición adhesiva reticulada sobre soporte	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A (comp)	9A (comp)	10A (comp)
Peladura 180° sobre acero inoxidable (N/cm)	11,81 RC	3,26 RC	9,45 RA	18,50 RC	10,24 RC	10,24 RC	6,30 RC	0,55 RC	n.a.	n.a.
Adherencia instantánea del bucle sobre vidrio (N/cm ²)	12,40 RC	4,82 RC	6,05 RA	2,12 RC	11,94 RC	12,87 RC	7,44 RC	1,24 RC	n.a.	n.a.

n.a.: no aplicable

Por tanto, todos los adhesivos obtenidos de los ejemplos 1A a 7A según la invención conducen a rendimientos adhesivos satisfactorios en términos de fuerza de adherencia y de pegajosidad. Además, los valores obtenidos al final de la prueba de peladura y al final de la prueba de adherencia instantánea del bucle son estrictamente superiores a 2 N/cm y 2 N/cm² respectivamente, que son los valores mínimos deseados para obtener un poder autoadhesivo.

Para el ejemplo comparativo 8A, estas condiciones acumulativas no se cumplen, y de hecho el adhesivo obtenido es poco eficiente y no es adecuado como autoadhesivo.

Para los ejemplos 9A y 10A, la fuerza de adherencia y el poder adhesivo instantáneo no se han podido medir porque la composición se ha gelificado.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva reticulable que comprende:

a) de 40 a 60% en peso de al menos un poliuretano susceptible de obtenerse por reacción de poliadición:

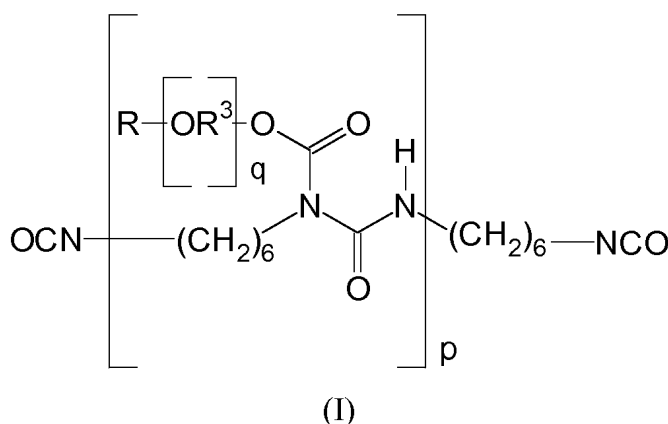
de al menos un diisocianato aromático o alifático seleccionado de los diisocianatos siguientes, y su mezcla:

a1) diisocianato de isoforona,

5 a2) 2,4-diisocianato de tolueno,

a3) 2,4'-diisocianato de difenilmetano,

a4) un derivado de alofanato de diisocianato de hexametileno de fórmula (I):



10 en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;

- q es un número entero que varía de 0 a 9;

- R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;

15 - R³ representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

con al menos un polieterdiol, en presencia o ausencia de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de polieterdiol(es) que dan como resultado una relación molar NCO/OH, denominada r₁, que varía de 1,6 a 1,9;

20 b) de 39 a 59% en peso de al menos una resina adherente compatible, de peso molecular medio numérico que varía de 200 Da a 5000 Da, y seleccionadas de las resinas susceptibles de obtenerse por uno de los procedimientos siguientes:

b1) polimerización de hidrocarburos terpénicos en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, seguida por una reacción con fenoles,

b2) polimerización de alfa-metilestireno, seguida por una reacción con fenoles; y

25 c) de 0,01 a 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación,

estando dichos porcentajes expresados en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva.

2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada por que el(los) diisocianato(s) aromático(s) o alifático(s) se selecciona(n) de los diisocianatos siguientes, y su mezcla:

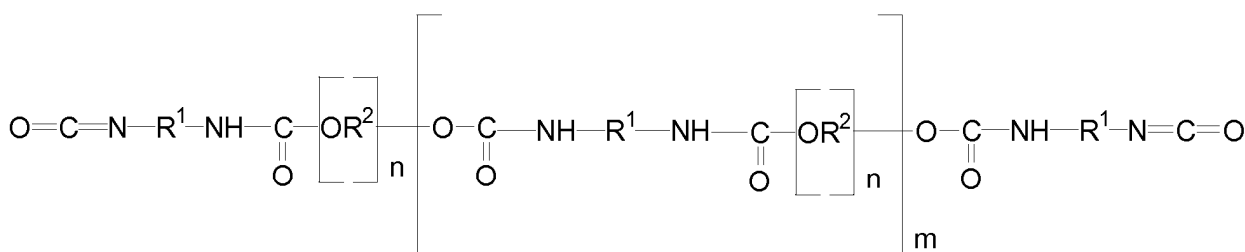
a1) diisocianato de isoforona (IPDI),

30 a2) 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI),

a4) un derivado de alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de fórmula (I) como se ha descrito en la

reivindicación 1, en la que:

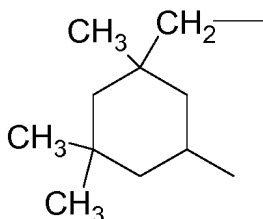
- p es un número entero que varía de 1 a 2;
 - q es un número entero que varía de 2 a 5;
 - 5 - R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 6 a 14 átomos de carbono;
 - R³ representa un grupo divalente propileno;
 - p, q, R y R³ se seleccionan de manera que el derivado de alofanato de HDI de fórmula (I) comprende un contenido de grupo isocianato NCO que varía de 12 a 14% en peso con respecto al peso de dicho derivado.
- 10 3. Composición adhesiva según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el derivado de alofanato de HDI de fórmula (I) definido en la reivindicación 1 ó 2 está en forma de una composición en la que está comprendido en una proporción de al menos 99,5% en peso, comprendiendo dicha composición menos de 0,5% en peso de HDI con respecto al peso total de dicha composición.
4. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el(los) polieterdiol(es) tiene(n) un peso molecular medio numérico que varía de 2000 a 12000 g/mol.
- 15 5. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el(los) polieterdiol(es) se selecciona(n) de polioxialquilendiolos, cuya parte de alquileo, lineal o ramificada, comprende de 2 a 4 átomos de carbono.
6. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el(los) polieterdiol(es) se selecciona(n) de polioxipropilendiolos con un índice de polimolecularidad que varía de 1 a 1,4.
- 20 7. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el(los) poliuretano(s) tiene(n) un peso molecular medio numérico que varía de 3000 a 21000 g/mol.
8. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el(los) poliuretano(s) responde(n) a la fórmula (II) siguiente:



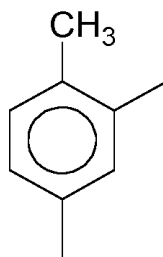
(II)

en la que:

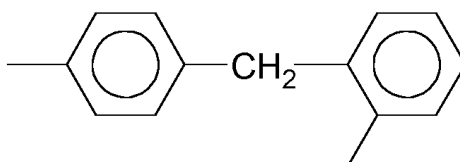
- 25 - R¹ representa un grupo divalente seleccionado de uno de los grupos divalentes alifáticos o aromáticos siguientes:
- a1') grupo divalente derivado de diisocianato de isoforona:



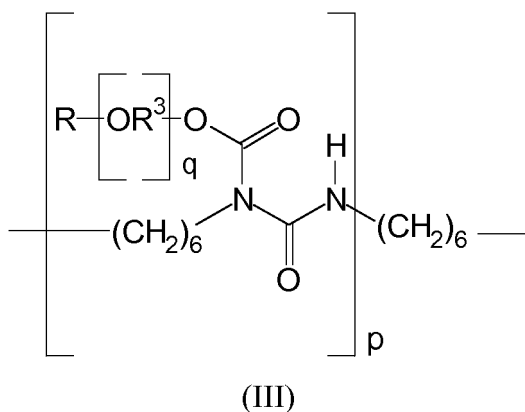
- a2') grupo divalente derivado de 2,4-diisocianato de tolueno:



- a3') grupo divalente derivado de 2,4'-diisocianato de difenilmetano:



- a4') grupo divalente derivado de un alofanato de diisocianato de hexametileno (HDI) de la fórmula (III) siguiente:



5 en la que:

- p es un número entero que varía de 1 a 2;
- q es un número entero que varía de 0 a 9;
- R representa una cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono;

10 - R³ representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

- R² idéntico o diferente de R³, representa un grupo divalente alquileo, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

- n es un número entero, no cero, tal que el peso molecular medio numérico del bloque poliéter de fórmula $-[OR^2]_n-$ varía de 2000 a 12000 g/mol;

15 - m es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del poliuretano varía de 3000 a 21000 g/mol.

9. Composición adhesiva según la reivindicación precedente, caracterizada por que comprende:

- a) de 40 a 60% en peso de un poliuretano de fórmula (II) como se ha definido en la reivindicación precedente, en la que:

- R¹ representa el grupo divalente derivado de 2,4-TDI,
 - R² representa el grupo divalente propileno,
 - n es un número entero, no cero, tal que el peso molecular medio numérico del bloque poliéter de fórmula -[OR²]_n- varía de 3500 a 8500 g/mol,
- 5 - m es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del poliuretano varía de 4600 a 16800 g/mol;
- b) de 39 a 59% en peso de una resina adherente compatible, de peso molecular medio numérico que varía de 200 Da a 5000 Da, y seleccionada de resinas susceptibles de obtenerse por el procedimiento b2); y
- c) de 0,01 a 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación,
- 10 con respecto al peso total de la composición adhesiva.
10. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende menos de 0,5% en peso de (cada) monómero de diisocianato alifático (eventualmente presente), y/o menos de 0,1% en peso de (cada) monómero de diisocianato aromático (eventualmente presente), con respecto al peso total de la composición adhesiva.
- 15 11. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta un contenido de grupo NCO que varía de 0,15 a 1,7% en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva.
12. Procedimiento de preparación de una composición tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el(los) poliuretano(s) se prepara(n) previamente, después se mezcla(n) con otros compuestos de la composición adhesiva.
- 20 13. Soporte autoadhesivo susceptible de obtenerse por un procedimiento que comprende las etapas siguientes:
- (i') precalentamiento, a una temperatura T₄, de la composición adhesiva como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, con el fin de hacerla líquida, después
- (ii') recubrimiento de una capa soporte con dicha composición adhesiva, y
- (iii') reticulación de dicha composición adhesiva por calentamiento del soporte así recubierto a una temperatura T₅ que varía de 70°C a 150°C, en presencia de humedad.
- 25 14. Utilización del soporte autoadhesivo como se ha definido en la reivindicación precedente, para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas.