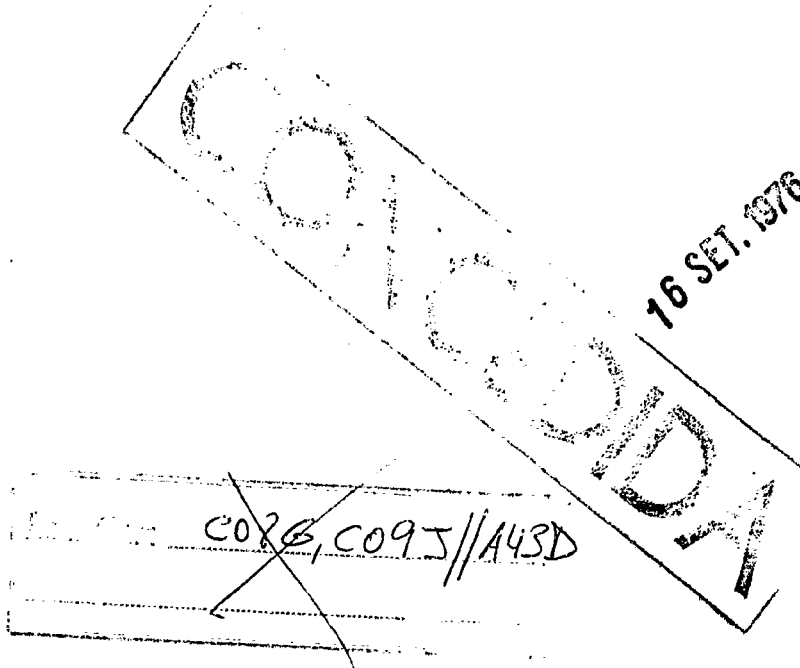


429.505

Cl. CO8L 75/06, CO8L 18/00

Folio 10370 - BR1150 -  
Pinfeld et al.



P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de

BOSTIK, S.A. de nacionalidad española, domiciliada  
en San Quintín, 41 - BARCELONA -11.

por

"Método para la obtención de composiciones adhesivas de  
poliuretano reblandecidas por calor".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere en particular  
a unos perfeccionamientos introducidos en la obtención de  
composiciones adhesivas aplicables al pegado de suelas.

Se ha propuesto fabricar calzado por medio de un  
procedimiento de montado a cordel que consiste en cerrar

o aparar el corte; pasar un cordel o bramante por la periferia del margen destinado a la fijación de la suela, como un hilo de cierre; colocar el corte en el pie de horma de una máquina de moldear suelas; estirar el cordel para  
5 situar la zona cardada del corte sobre la superficie del molde correspondiente a la planta del calzado; presentar después el pie de horma a la cavidad moldeadora de la máquina, e inyectar cloruro de polivinilo caliente a la cavidad cerrada para formar una suela que se une adhesivamente al corte.  
10

Uno de los diversos objetos de los perfeccionamientos de la presente invención consiste en proporcionar una composición adhesiva que puede emplearse en forma de película, entre otras aplicaciones, en la fabricación de  
15 calzado.

Convenientemente, una cola comercial en forma de película que haya de emplearse en el procedimiento de montar con cordel en el pegado de la suela al corte aparado, debe presentar por lo menos, y hasta cierto punto,  
20 algunas propiedades tales como capacidad para poder fabricarse en forma de película manejable (preferiblemente una película que no requiera ningún soporte de papel intermedio desprendible) facilidad de activación, suficiente para humedecer en forma debida el corte, por medio del cloruro  
25 de polivinilo en fusión, inyectado frecuentemente a temperaturas de 170 a 180°C; facultad para proporcionar una unión que, en caliente, tiene la resistencia adecuada, y rapidez para formar una solidez adhesiva que proporciona un pegado firme, resistente, flexible y que no se mueve

prácticamente. Conviene también que esta cola pueda efectuar uniones aceptables con cortes de piel de diversas calidades.

5 Aunque se ha propuesto utilizar colas a base de poliuretano o de poliéster en la fabricación de calzado y en otros ramos, no todas ellas pueden disponerse en forma de película manejable, activarse al calor y reunir otras propiedades.

10 Se ha comprobado que se pueden obtener ciertos poliésteres a base de 1,6 hexano diol y tereftalato, prolongado con isocianato, que poseen propiedades particulares que les hacen aptos para utilizarlos como adhesivos para diversos materiales, incluso en forma de películas, en el procedimiento de moldear y fijar directamente las  
15 suelas obtenidas de la solución de cloruro de polivinilo a los cortes de piel montados por el sistema de cordel o bramante.

La presente invención proporciona en uno de sus  
varios aspectos un método para la obtención de composicio-  
20 nes adhesivas de poliuretano reblandecibles por calor, que comprende las etapas de: a) efectuar la policondensación de ácidos y de alcoholes dioles, de los que no menos de un 60% en moles de los ácidos son derivados del ácido tereftálico y no menos de un 60% en moles de los alcoholes son de-  
25 rivados del 1,6 hexano diol, para obtener un poliéster sustancialmente lineal que contenga hidroxilo, y b) efectuar la reacción de poliadición de dicho poliéster con diisocianato, para obtener un poliuretano cuya viscosidad relativa sea de 1,36 a 2,10.

La expresión "viscosidad relativa" en el sentido en que se emplea en la presente memoria descriptiva, indica la viscosidad relativa de una solución del material medido en una solución de m-cresol de grado reactivo de 5 1 gramo del material por 100cc. de solución según BS 188:1957 a  $25 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$  en un viscosímetro a nivel suspendido.

En la obtención de una composición adhesiva mediante el método que se describe en el párrafo anterior al precedente y que se destina, en forma de película, para el 10 procedimiento de moldear y pegar directamente las suelas de cloruro de polivinilo a los cortes de piel montados por medio de cordel, el poliéster es convenientemente un simple poli (tereftalato de hexametileno) con una viscosidad 15 relativa de 1,10 a 1,20; los poli (tereftalato de hexametileno) de viscosidad relativa menor de 1,10 tienden a formar poliuretanos generalmente quebradizos y, por lo tanto, menos aptos para usarlos en forma de película, mientras que los poli (tereftalato de hexametileno) de iguales caracte- 20 rísticas, con viscosidad relativa mayor de 1,20 son propensos a producir poliuretanos que poseen una capacidad algo menor a reblandecerse por el calor. Una cantidad de unidades derivadas del diol o ácido junto con unidades derivadas del 1,6 hexano diol y del ácido tereftálico contenidos 25 en el poliéster, tiende a producir poliuretanos más flexibles y menos quebradizos y más aptos para reblandecerse por calor. Por consiguiente, resulta adecuado el empleo de los materiales de poliéster con viscosidades relativas de 1,10 a 1,36, y mejor aún de 1,12 a 1,20. Nuevas unidades

derivadas de diol pueden estar presentes en el material de poliéster como un "segundo diol", que sustituye parcialmente al 1,6 hexano-diol antes de la reacción con el componente ácido empleado en la obtención del poliéster. Este segundo diol puede ser el de la fórmula general  $C_nH_{2n} + 2O_2$ , por ejemplo, una parafina sustituida primaria como etilén glicol, -1,4 diol-butano y -,5-pentano diol; una parafina sustituida secundaria como el 1,4 pentano-diol, y las series homólogas de glicoles, como por ejemplo, el propilén glicol. También pueden utilizarse parafinas ramificadas sustituidas con diol, tales como neopentan diol. Otros materiales adecuados para el segundo diol, comprenden dietilén glicol, tristilén glicol, dioles alicíclicos como ciclo hexano dimetanol, y compuestos dihidroxi aromático como p-xililen glicol o los productos de reacción del óxido de etileno o del óxido de propileno con bisfenol-A. Estos dos últimos dioles se encuentran en el mercado bajo el nombre comercial de Dianol 22 y Dianol 33. De todos estos materiales es preferible el uso del 1,5-pentanodiol como segundo diol.

Unidades adicionales derivadas de ácidos pueden estar presentes en el material de poliéster por medio de un "segundo ácido", introducido en sustitución parcial del ácido tereftálico, con anterioridad a la reacción con el componente de diol empleado en la obtención del poliéster. Este segundo ácido puede estar constituido por un material alifático que contenga de 3 a 32 átomos de carbono por molécula, por ejemplo, ácido adípico, ácidos dímeros; por un ácido dibásico alicíclico, como un ácido ciclohexano dicar-

boxílico o por un ácido aromático dibásico, tal como ácido ortoftálico. Es preferible usar el ácido isoftálico como segundo ácido. El poliéster puede estar basado en ambas mezclas de dioles y ácidos.

5                   Es de suponer que en los productos obtenidos mediante el método de la presente invención la rápida y extendida cristalización del poli (tereftalato de hexametileno) proviene de la facilidad de compactación de las secciones del tereftalato o del hexametileno cuando se solidifica el producto. La introducción de unidades derivadas de un segundo diol o de un segundo ácido interfieren en la regularidad de las cadenas moleculares y modifica la cristalinidad natural del producto, obteniéndose películas más resistentes, una fusión más fácil de las mismas y menor tensión en la línea de pegado cuando se produce la cristalización; si la sustitución por elementos modificados es excesiva, la cristalinidad se verá afectada de tal modo que se perderán sus ventajosas cualidades y por consiguiente el pegado tendrá menos resistencia en caliente y una notable tendencia a moverse.

10

15

20

Puede emplearse también cantidades de otras unidades distintas de las del ácido tereftálico o del 1,6 hexano-diol del poliéster empleadas de acuerdo, por ejemplo con las clases de piel que se desee pegar con la composición adhesiva y con la forma ó configuración en que haya de suministrarse la misma. Por ejemplo, se ha comprobado que puede obtenerse una mayor resistencia en el pegado de muchas clases de pieles, con el empleo de colas que proporcionan la presente invención a las que se haya añadido en

25

el poliésteres mayores cantidades de unidades derivadas del ácido isoftálico o del 1,5-pentano-diol; sin embargo, esta mejora en la firmeza o solidez va acompañada frecuentemente de una disminución correspondiente en la resistencia al movimiento o corrimiento y de una marcada tendencia a unirse entre sí las películas, durante su almacenaje conjunto. Cuando conviene suministrar la composición adhesiva sin soporte alguno, es decir, sin ninguna hoja intermedia desprendible, para emplearla en diversas clases de piel tanto las difíciles de pegar como las que lo son comparativamente menos después de someterlas a un cardado ligero, es aconsejable emplear el segundo diol y/o el segundo ácido en cantidades que se efectúan una sustitución total en la cadena del poliéster de aproximadamente 15 a 33% en moles de las segundas unidades. En las pieles fáciles de pegar comparativamente después de un cardado somero, puede emplearse un poliéster con un 3 a un 15% en moles de unidades derivadas del 1,5-pentano diol ó con un 2 a un 10% en moles de unidades derivadas del ácido isoftálico.

20 Cuando el poliéster empleado está compuesto por unidades procedentes de la mezcla de dioles o de ácido, su viscosidad relativa es preferible que oscile entre 1,12 a 1,20. Pueden emplearse mezclas o combinaciones de poliésteres en los que la viscosidad relativa de la mezcla tenga los mismos valores. En un método como el descrito en el párrafo séptimo de la presente memoria descriptiva, los poliuretanos pueden obtenerse mediante el empleo de diisocianatos adecuados, por ejemplo, diisocianato de 4,4 difenilmetano, diisocianato de hexametileno o diisocianato de isofo-

rona. Es preferible, sin embargo, el empleo de una mezcla de un 80% de 2:4 y de un 20% de 2:6 de isómeros de diisocianatos de tolueno. (TDI)

5 En la fabricación de una composición adhesiva de poliuretano destinada a utilizarse en forma de película en un procedimiento de moldear y fijar directamente suelas de cloruro de polivinilo a cortes de piel montados con cordel, es preferible que la viscosidad relativa (según definición) del poliuretano producido esté comprendido entre 10 1,50 a 1,90. En muchos casos, según la identidad del poliéster, los poliuretanos que forman películas con excelentes características de aplicación y activación y que efectúan uniones satisfactorias, pueden obtenerse si el isocianato empleado para obtener un índice de curado, (es decir, la 15 proporción de los grupos NCO del diisocianato con relación a los grupos OH del poliéster) está comprendido entre 80 a 100; sin embargo, para obtener uniones o pegados de mayor resistencia al corrimiento es conveniente emplear el isocianato para obtener un índice de curado superior a 90, 20 preferiblemente entre 95 y 98.

La reacción química entre el poliéster y el diisocianato se puede llevar a cabo por una diversidad de procedimientos, que incluyen la adición del diisocianato al poliéster fundido, o a una solución adecuada del poliéster. En el primer caso hay la ventaja de que una película del 25 producto final puede prepararse directamente del poliuretano fundido, es decir, puede aplanarse, extenderse o extruirse en forma de película. Un posible inconveniente en otros productos obtenidos es la presencia de una viscosidad muy

alta y en estos casos es más fácil adoptar el procedimiento de la solución. Muchos de estos productos pueden también prepararse en polvo mediante la precipitación del polímero al enfriarse la solución, y este procedimiento de preparación puede ser conveniente en aquellos casos en que el producto no ha de utilizarse en forma de película, sino, por ejemplo, en polvo, para el pegado de suelas o para el ramo de la confección.

Las composiciones adhesivas obtenidas mediante el método de acuerdo con la presente invención pueden ser proporcionadas como películas reblandecibles por calor a temperaturas convenientes, que proporcionan uniones sólidas y resistentes al corrimiento entre los materiales de piel para los cortes y los materiales de cloruro de polivinilo plastificado inyectados. Además, las composiciones adhesivas preferidas pueden utilizarse para obtener películas que no necesitan hojas intermedias desprendibles de soporte. Como es natural, pueden utilizarse estas composiciones adhesivas obtenidas de acuerdo con la invención para otras aplicaciones distintas a las señaladas, dentro de la esencia del invento.

Una aplicación en la que las películas de composiciones adhesivas obtenidas según la presente invención han dado satisfactorios resultados es el pegado directo por inyección de suelas moldeadas de cloruro de polivinilo plastificado a los cortes de piel montados por el sistema de cordel. Este procedimiento de fabricación de calzado, que se describe a modo de ejemplo para conocimiento del mismo, comprende las sucesivas fases de amoldar el

corte de piel aparado a la configuración de un pie de horma de una máquina de moldear por inyección adaptada a este sistema de montado por medio de cordel; cerrar una cavidad del molde de dicha máquina destinada a la formación de la suela con una película de la composición adhesiva seleccionada que queda retenida entre la cavidad del molde y los márgenes del corte destinados a la fijación de la suela, e inyectar una composición caliente de cloruro de polivinilo fundido y plastificado en la cavidad, para formar una suela que se adhiere firmemente al corte del calzado.

Los perfeccionamientos de la presente invención se refieren en otro de sus aspectos a un procedimiento de fabricación de calzado consistente en disponer en un corte aparado de calzado un cordel o bfamante de tracción fijado a los márgenes destinados al pegado de la suela; en montar este corte aparado, cerrado, en un pie de horma; en tirar de la cuerda para colocar los márgenes destinados al pegado de la suela en una cara de piso o planta del pie de horma; en situar el pie de horma de modo que los citados márgenes del corte coincidan con una cavidad del molde en forma de suela, y en inyectar una composición caliente moldeadora de cloruro de polivinilo en la cavidad del molde, estando caracterizados estos perfeccionamientos por el hecho de que una película de la composición adhesiva obtenida según el método de la presente invención, queda confinada sobre los márgenes del corte aparado situado contra la cavidad del molde, después de lo cual el cloruro de polivinilo caliente inyectado en la citada cavidad

reblandece la composición adhesiva para unir la suela a los márgenes del corte.

Con objeto de facilitar mejor la compresión de la presente invención, se dan a continuación diez ejemplos de métodos de obtención de composiciones adhesivas de acuerdo con la invención. Se comprenderá que dichos métodos han sido seleccionados sólo a modo de ejemplo y que en nada limitan por lo tanto el alcance y la esencia de la presente invención.

5

Ejemplo 1

800 gramos de un poliéster hecho de ácido tereftálico y de una mezcla de diol compuesta por un 95% en moles de 1,6-hexanodiol y de un 5% en moles de 1,5 pentanodiol, con una viscosidad relativa de 1,122 se mezclaron en un mezclador hermético a paletas tipo Sigma, calentado. Con el poliéster a una temperatura de 120°C se introdujeron durante un período de más de 30 minutos, a través de un conducto o tolva hermética situada en la cubierta del mezclador, 140,6 gramos de isómeros mezclados en una proporción de un 80% del 2:4 y un 20% del 2:6 de diisocianato de tolueno. Durante esta fase, la temperatura llegó a 140°C aproximadamente y la viscosidad de la fusión creció considerablemente. Después de 60 minutos más de mezcla, se comprobó si el producto estaba libre de isocianatos, se trasladó del mezclador a un espaciador caliente, y se transformó en una película de 0,125 mm. de espesor. La viscosidad relativa del producto de poliuretano fue de 1,725.

15

20

25

Ejemplo 2

156,3 gramos de un poliéster hecho de ácido tereftálico y de una mezcla de diol compuesta por un 90% en moles de 1,6 hexanodiol y por un 10% en moles de 1,5 pentanodiol, con una viscosidad relativa de 1,13 se añadieron a una vasija de reacción que contenía tolueno. Se calentó el batidor y se añadieron 0,15 gramos de dilaurato de dibutilo y estaño como catalizador. Con la temperatura de la mezcla a 100° C, se añadieron a un ritmo uniforme 26,5 gramos de isómeros mezclados en una proporción de un 80% de 2:4 y un 20% del 2:6 de diisocianato de tolueno y se completó la reacción. Al enfriarse, se recogió el poliuretano separado de la solución, se le dejó secar y se le transformó en una película de 0,125 mm. de espesor. La viscosidad relativa del producto fue de 1,675.

En los sucesivos ejemplos, las películas de poliuretano se obtuvieron siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, pero los materiales, pesos y viscosidades relativas de los materiales fueron los siguientes:

Ejemplo 3

800 gramos de poliéster obtenidos de una mezcla de ácido tereftálico y diol compuesta por un 95% en moles de 1,6-hexanodiol y un 5% en moles de 1,5-pentanodiol con una viscosidad relativa de 1,122 y 135 gramos de TDI.

Ejemplo 4

800 gramos de poliéster obtenidos de una mezcla de 1,6 hexanodiol y de un ácido compuesta por un 90% en moles de ácido tereftálico y un 10% en moles de ácido isoftálico, con una viscosidad relativa de 1,223 y 107,3 gramos de TDI.

Ejemplo 5

900 gramos de poli (tereftalato de hexametileno) con viscosidad relativa de 1,11 y 209,6 gramos de TDI.

Ejemplo 6

5 Un poliéster obtenido de una mezcla de 1,5-hexanodiol y un ácido con 68% en moles de ácido tereftálico y un 32% en moles de ácido isoftálico y con una viscosidad relativa de 1,22 se sometió a reacción con TDI a un índice de curado de 107 para conseguir un poliuretano  
10 de una viscosidad relativa de 1,66.

Ejemplo 7

Un poliéster obtenido de una mezcla de 1,6-hexanodiol y un ácido con un 68% en moles de ácido tereftálico y un 32% en moles de ácido isoftálico, con una viscosidad relativa de 1,14 se sometió a reacción con un diisocianato de hexametileno a un índice de curado de 95 para  
15 conseguir un poliuretano de una viscosidad relativa de 1,69.

Ejemplo 8

20 Un poliéster obtenido de la mezcla de un ácido tereftálico y un diol con un 60% en moles de 1,6-hexanodiol y un 40% en moles de 1,5-pentanodiol, con una viscosidad relativa de 1,13 se sometió a reacción con TDI, a un índice de curado de 96, para conseguir un poliuretano  
25 de una viscosidad relativa de 1,57.

Ejemplo 9

Un poliéster obtenido de la mezcla de 1,6-hexanodiol y de un ácido con un 68% en moles de ácido tereftálico y un 32% en moles de ácido isoftálico, con una visco-

sidad relativa de 1,14, se sometió a reacción con TDI, a un índice de curado de 95, para conseguir un poliuretano de una viscosidad relativa de 1,78.

Ejemplo 10

5                   Un poliéster obtenido de una mezcla de ácido tereftálico y de diol con un 80% en moles de 1,6-hexanodiol y un 20% en moles de 1,5-pentanodiol, con una viscosidad relativa de 1,13, se sometió a reacción con TDI, a un índice de curado de 98, para conseguir un poliuretano  
10 de una viscosidad relativa de 1,69.

En la Tabla 1 se resumen algunas de las propiedades de los poliuretanos así obtenidos. Los resultados correspondientes a la resistencia al despegue y al corrimiento se obtuvieron mediante pruebas hechas con la inyección de una composición de cloruro de polivinilo para suelas (conocida y disponible comercialmente en Inglaterra como Bostik 9503) a una temperatura de 180°C sobre un pedazo de piel cardada para cortes de 2,5 x 7,6 cm. provista de una película de poliuretano, obtenido en la forma descrita anteriormente, para formar una capa de un espesor de  
15 0,317 cm. de cloruro de polivinilo adherida a la piel. Para la prueba de resistencia al arranque o despegue, se determinó la fuerza necesaria para separar el cloruro de polivinilo de la piel a 5cm. por minuto a la temperatura ambiente (veinticuatro horas después del pegado). Para la  
20 prueba de resistencia al movimiento o corrimiento, se determinó la distancia a la que se indujo a abrirse la unión o pegado, cuando se la sometió a una fuerza de separación  
25 de 0,6 kilos, a 180° de desprendimiento y a una temperatura

de 60°C. En ambos casos, cada una de las películas de adhesivo fueron activadas sin dificultad alguna.

5 Del examen de los resultados expuestos en la Tabla se desprende que las composiciones adhesivas derivadas de poliésteres con mayores cantidades del segundo ácido (es decir, ácido isoftálico) y que emplearon índices de curado de 95 en adelante presentaron resultados aceptables en cuanto a la resistencia al despegue y al corrimiento. 10 las composiciones adhesivas derivadas de poliésteres con mayores cantidades del segundo diol (es decir, 1,5-pentanodiol dieron buenos resultados a la prueba de resistencia al despegue, pero presentaron algún ligero signo de corrimiento que sin embargo se consideró tolerable.

15 En una nueva serie de pruebas, las composiciones recién preparadas obtenidas de acuerdo con los ejemplos, se esparcieron sobre papel de soporte. Se comprobó que las películas de las composiciones correspondientes a los ejemplos 1 a 5, inclusive, tendieron rápidamente a romperse y a hacerse manejables y no se unieron entre sí las diferentes 20 capas de la película; sin embargo, las películas de la composición adhesiva del ejemplo 6 necesitaron dos días a la temperatura ambiente para alcanzar este estado, y las películas de la composición adhesiva del ejemplo 7 precisaron cerca de 20 horas, a la temperatura ambiente, para 25 presentar las mismas condiciones.

A efectos de comparación, se comprobó que una película de poliuretano obtenido de una solución de Desmocol 420 proporcionó uniones de bajo nivel de corrimiento a 60°C, según la prueba Satra, pero para lograr estos re-

sultados satisfactorios en la piel fue preciso aplicar inicialmente a la misma una capa de imprimación de la citada solución Desmocoll 420, antes de aplicar la película.

Al llevar a la práctica el método para la fabricación de calzado, de la invención, las diferentes operaciones preparatorias para la aplicación de las composiciones adhesivas del presente invento son las siguientes. Se cosen una pala y una trasera para formar un corte aparado y se cardan los márgenes del corte destinados a la fijación de la suela hasta una línea que corresponde a la línea del molde que ha de formar la suela. Se pasa un cordel o bramante por el borde exterior de la zona cardada como un hilo de cierre. A continuación se efectúa, si se desea, el moldeado preliminar de la trasera y la delantera del corte para que este se ciña o ajuste debidamente al pie de horma de la máquina de moldear por inyección. Se coloca el corte en el pie de horma citado y se tira del bramante para situar debidamente el corte en el pie de horma, de modo que sus márgenes cardados queden sobre la superficie del mismo correspondiente a la planta del calzado. Se atan los extremos de la cuerda y se aplican al corte los necesarios rellenos o apéndices como por ejemplo, un bloque de relleno para el tacón. Sobre la abertura de la cavidad moldeadora del sistema moldeador de la máquina, se coloca una película de poliuretano preparado en la forma indicada cualquiera de los ejemplos y se hace coincidir el pie de horma con la cavidad. La película adhesiva queda así confinada entre los márgenes del corte situado en el pie de horma y los bordes de la cavidad del molde, con los márgenes cardados del corte

en contacto con la película, Se inyecta en caliente una solución plastificada de cloruro de polivinilo, a una temperatura aproximada de  $180^{\circ}\text{C}$ , en la cavidad cerrada del molde, para llenarla y prensar la película contra los márgenes del corte. El calor del cloruro de polivinilo es suficiente para reblandecer la película a fin de que adquiera un estado propio para efectuar el pegado. Después de un tiempo adecuado de enfriamiento, unos dos minutos, se retira el pie de horma de la cavidad junto con el corte y la suela adherida al mismo. Y se recorta el exceso de cola que pueda haber en el conjunto.

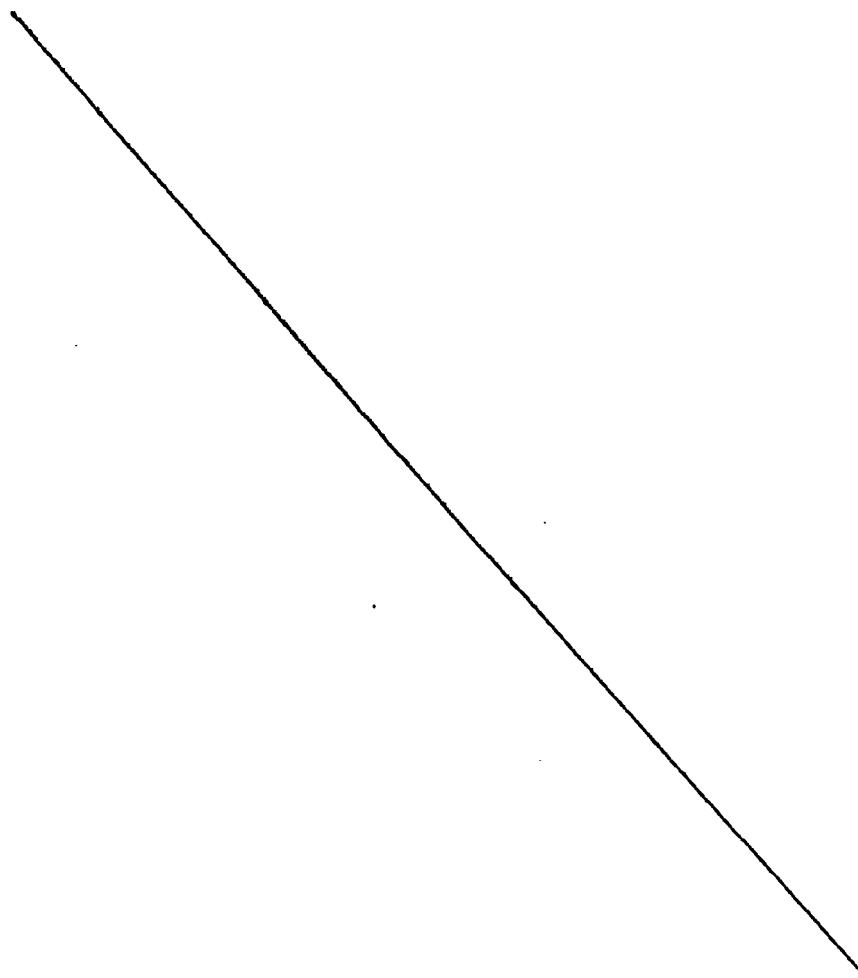


TABLA 1

Poliuretano del ejemplo n°	% moles ácido		% moles diol		Viscosidad relativa del poliéter.	Isocianato	Indice de cura nominal	Viscosidad relativa del poliuretano	Resistencia al despegue kg/cm.	Resistencia al corrimiento.	Temperatura de reblandecimiento de anillo y bola del poliuretano en °C.
	Tereftálico	Isoftálico	Hexano	Pentano							
1	100	-	95	5	1.12	TDI	98	1.73	178	0,0mm	Fundido 121,5
2	100	-	90	10	1.13	TDI	96	1.68	267	20,3mm	Solución 116,5
3	100	-	95	5	1.12	TDI	95	1.61	249	0,0mm	Fundido 124,0
4	90	10	100	-	1.123	TDI	90	1.57	213	40,6mm	" 118,0
5	100	-	100	-	1.11	TDI	90	1.43	213	30,4mm	" 94,0
6	68	32	100	-	1.22	TDI	107	1.66	267	0,0mm	" 125,0
7	68	32	100	-	1.14	HMDI	95	1.69	302	0,0mm	" 115,5
8	100	-	60	40	1.13	TDI	96	1.57	320	25,4mm	" 108,0
9	68	32	100	-	1.14	TDI	95	1.78	427	0,0mm	" 113,0
10	100	-	80	20	1.13	TDI	98	1.69	195	5,08mm	" 117

TABLA 1

Poliuretano del ejemplo nº	% moles ácido		% moles diol		Viscosidad relativa del poliéster.	Isocianato
	Tereftálico	Isoftálico	Hexano	Pentano		
1	100	-	95	5	1.12	TDI
2	100	-	90	10	1.13	TDI
3	100	-	95	5	1.12	TDI
4	90	10	100	-	1.123	TDI
5	100	-	100	-	1.11	TDI
6	68	32	100	-	1.22	TDI
7	68	32	100	-	1.14	HMDI
8	100	-	60	40	1.13	TDI
9	68	32	100	-	1.14	TDI
10	100	-	80	20	1.13	TDI

TABLA 1

ca-	Viscosidad relativa del poliéster.	Isocianato	Indice de curado nominal	Viscosidad relativa del poliuretano	Resistencia al despegue kg/cm.	Resistencia al corrimiento.		Temperatura de reblandecimiento de anillo y bola del poliuretano en ° C.
	1.12	TDI	98	1.73	178	0,0mm	Fundido	121,5
	1.13	TDI	96	1.68	267	20,3mm	Solución	116,5
	1.12	TDI	95	1.61	249	0,0mm	Fundido	124,0
	1.123	TDI	90	1.57	213	40,6mm	"	118,0
	1.11	TDI	90	1.43	213	30,4mm	"	94,0
	1.22	TDI	107	1.66	267	0,0mm	"	125,0
	1.14	HMDI	95	1.69	302	0,0mm	"	115,5
	1.13	TDI	96	1.57	320	25,4mm	"	108,0
	1.14	TDI	95	1.78	427	0,0mm	"	113,0
	1.13	TDI	98	1.69	195	5,08mm	"	117

N O T A  
\*\*\*\*\*

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención.

5                   1.- Método para la obtención de composiciones adhesivas de poliuretano reblandecibles por calor que comprende las etapas de:

a) efectuar la policondensación de ácidos y de alcoholes dioles, de los que no menos de un 60% en moles de los ácidos son derivados del ácido tereftálico y no menos de un 60% en moles de los alcoholes son derivados del 1,6 hexanodiol, para obtener un poliéster substancialmente lineal que contenga hidróxilo, y

10                   b) efectuar la reacción de poliadición de dicho poliéster con diisocianato, para obtener un poliuretano cuya viscosidad relativa sea de 1,36 a 2,10.

15                   2.- Método, según la reivindicación 1, en el que de un 13 a un 33% en moles de los restantes ácidos que reaccionan en la policondensación para la obtención del poliéster son derivados del ácido isoftálico, con lo cual el poliéster obtenido presenta una viscosidad relativa de 1,10 a 1,36.

20                   3.- Método, según la reivindicación 1, en el que de un 15 a un 33% en moles de los restantes alcoholes dioles que reaccionan en la policondensación para la obtención del poliéster son derivados del 1,5 pentano diol, con lo cual el poliéster obtenido presenta una viscosidad relativa de 1,10 a 1,36.

4.- Método, según una cualquiera de las reivindi-

caciones precedentes, en el que en la reacción de poliadi-  
ción para la obtención del poliuretano se emplea una canti-  
dad de diisocianato que sea la suficiente para proporcio-  
nar un índice de curado no menor de 95, con lo cual el po-  
liuretano obtenido presenta una viscosidad relativa de  
1,5 a 1,9.

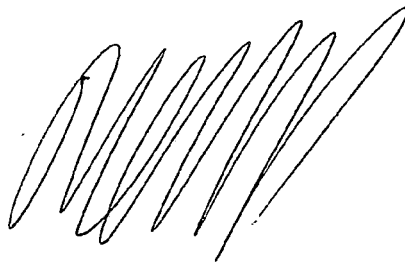
5.- Método, según una cualquiera de las reivindi-  
caciones precedentes, en el que después de la reacción de  
poliadición para la obtención del poliuretano, la composi-  
ción adhesiva se extiende o se extruye para formar una pelí-  
cula reblandecida por calor.

6.- Método para la obtención de composiciones ad-  
hesivas de poliuretano reblandecibles por calor.

Esta memoria consta de veinte páginas escritas  
por una sóla cara.

BARCELONA, 1 de Agosto de 1974.

P.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke at the end.