



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
(21)	472092	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	27 JUL. 1978	

15 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 27 34 102.2	(32) FECHA 28 de julio de 1.977	(33) PAIS República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIHIDROXIPOLIURETANO.		
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Walter Meckel, Dr. Horst Müller-Abrecht, Dr. Manfred Dollhausen, Dr. Eugen Velker.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.		

El uso del hidroxil-poliuretanos ampliamente lineales como materia primas para unir los más distintos materiales, tales como PVC, conteniendo plastificante, tipos de caucho natural y sintéticos consigo mismo y otros materiales ya es conocido y se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.256.822.

Lo desventajoso en estos aglutinantes es su defectuosa adhesión a calidades de goma especiales, especialmente blandas, transparentes, que solo se puede mejorar mediante un proceso de trabajo adicional y costoso. Entre los numerosos tratamientos previos de la superficie de la goma, descritos en la literatura, sea mencionada la aplicación sobre la superficie de ácidos de efecto oxidante, tales como por ejemplo, ácido sulfúrico (patente alemana 807.719). halogenación con medios disociadores de cloro o bromo (publicación alemana DOS 2.550.823) o aplicación de una capa previa de policloropreno o de otros polímeros que contengan halógeno (patente US 3.917.742). Todos estos procedimientos implican una etapa de trabajo adicional y actúan por lo tanto encarecedores; además, tal como sucede con el tratamiento previo con ácido sulfúrico o halógeno, se forman productos tóxicos que exigen medidas protectoras costosas.

La mejora de la adhesión de los poliuretanos a distintos materiales mediante la incorporación de iones

(especialmente cationes) ya se ha descrito frecuentemente, (por ejemplo D. Dieterich, W. Keberle y H. Witt, Ang. Chemie 82, 53-63 (1970)). La patente US 3.658.939 describe la mejora de la adhesión de los poliuretanos sobre superficies metálicas si el poliuretano empleado a partir de solución contiene grupos carboxilo libres incorporados a través del ácido 2,2-dimetilolpropiónico.

5

10

La adhesión de tales poliuretanos a los distintos materiales de goma no es, sin embargo suficiente. La adherencia insuficiente de los materiales de goma unidos con poliuretanos así modificados no se puede incrementar mediante una simple elevación de los grupos iónicos o bien de los grupos carboxilo en el poliuretanos.

15

20

25

Indicaciones para eliminar las desventajas arriba descritas figuran en la publicación alemana DAS 2.113.631 que señala la adición de ácidos carboxílicos, preferentemente ácido fumárico, a las soluciones de adhesivo de poliuretano comerciales y logra así una considerable mejora de la adhesión a materiales de goma sin ningún tratamiento previo costoso. Lo desventajoso en este procedimiento es sin embargo el fuerte ataque hidrolítico de las sustancias agregadas al poliuretano de base, que conduce a una estabilidad al almacenamiento considerablemente reducida de los adhesivos y a una estabilidad considerablemente reducida de las uniones, principalmente bajo solicitudes de tempera-

tura en clima húmedo.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los dihidroxipoliuretanos que contienen tanto grupos iónicos químicamente incorporados como también grupos carboxilo químicamente incorporados y que se obtienen según el procedimiento de la presente invención descrito a continuación, son excelentemente adecuados para la unión de goma ya que las adhesiones de las uniones logrables se encuentran por una parte claramente por encima de las adhesiones que se pueden lograr con los poliuretanos según el actual estado de la técnica y, por otra parte, ya no se presentan las desventajas mencionadas que se observan en el caso de una adición de ácidos carboxílicos a las soluciones de adhesivo de poliuretano. Los nuevos productos del procedimiento de la presente invención son, por lo demás, también adecuados para la unión de otros sustratos arbitrarios.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de dihidroxipoliuretanos conteniendo grupos carboxilo y grupos iónicos químicamente fijados, mediante reacción de dihidroxipoliésteres del peso molecular entre 600 y 8000, así como, en caso dado, dioles del peso molecular 62-300 con diisocianatos orgánicos en fusión o en presencia de disolventes orgánicos según el procedimiento de un solo componente o según el procedimiento de prepolímero, caracterizado porque la reac-

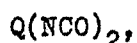
ción se efectua en presencia de compuestos que contengan grupos carboxilo y grupos que tengan una reactividad con respecto a los isocianatos más alta que estos grupos carboxilo y en presencia de compuestos que contengan grupos iónicos y grupos reactivos con respecto al isocianato.

Objeto de la presente invención son también los dihidroxipoliuretanos obtenibles según este procedimiento así como su empleo como adhesivo o bien materia prima adhesiva para la unión de sustratos arbitrarios y, especialmente, para la unión de goma consigo misma y otros materiales.

Materiales de partida para el procedimiento de la presente invención son los diisocianatos orgánicos, dihidroxipoliésteres, en caso dado agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular y tanto compuestos que lleven grupos carboxilo como también compuestos que lleven grupos iónicos, en cada caso, preferentemente, con dos grupos reactivos con respecto a los grupos isocianatos. Por lo tanto, en los productos del procedimiento de la presente invención se trata de poliuretanos principalmente lineales. El empleo simultáneo de reducidas cantidades de componentes de sintetización superiores a los difuncionales, por ejemplo, reducidas cantidades de trimetilolpropano para alcanzar un grado de ramificación determinado, no queda excluido en el procedimiento de la presente invención ya que una ligera ramificación de estas en los productos del procedimiento de la presente in-

vención frecuentemente puede ser ventajosa.

Diisocianatos adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente aquellos de fórmula



5 donde Q significa un resto hidrocarburo alifático, con 4-10 preferentemente 6, átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5-15 átomos de carbono, preferentemente 6-13 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromá-
10 tico con 6-15, preferentemente 7-13, átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 8 átomos de carbono.

Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención los diisocianatos aromáticos mencionados. Representantes típicos de los diisocianatos adecuados son, por ejemplo, 1,4-butandiisocianato, 1,6-hexandiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,4-, o bien 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 4,4'-difenilpropandiisocianato o bien las
15 mezclas de tales diisocianato. Especialmente adecuado es
20 preferentemente el 4,4'-difenilmetandiisocianato.

Dihidroxipoliésteres adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente aquellos con

un peso molecular superior a 600, preferentemente entre 1200 y 6000, con especial preferencia entre 2000 y 4000, tal y como se obtienen, en forma conocida, de ácidos alcandicarboxílicos con, preferentemente, como mínimo 6 átomos de carbono, y alcandioles con, preferentemente como mínimo 4 átomos de carbono. Acidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido adípico, ácido pimélico, ácido súbérico, ácido azeláico, ácido sebácico, etc. Alcandioles adecuados son, por ejemplo, butandiol-1,4, pentandiol-1,5, o hexandiol-1,6. Otros poliésteres adecuados son también los dihidroxipolicarbonatos, especialmente a base de hexandiol-1,6. así como los productos de esterificación conteniendo grupos hidroxilo en posición final de ácidos hidroxialcanmonocarboxílicos de cadena recta, como mínimo con 5 átomos de carbono, tal como por ejemplo ácido ϵ -hidroxicapróico o bien los polímeros de lactona correspondientes.

Son especialmente bien adecuados los dihidroxipoliésteres del ácido adípico y butandiol-1,4 de ácido adípico y hexandiol-1,6, los dihidroxipoliésteres a base de ϵ -caprolactama así como los dihidroxipolihexametilencarbonatos de los márgenes de peso molecular mencionados.

En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean frecuentemente al mismo tiempo los agentes prolongadores de cadena en sí conocidos en la química de los poliuretanos si bien el empleo simultáneo

de tales agentes prolongadores de cadena no es forzosa-
mente necesario. En estos agentes prolongadores de cadena
se trata especialmente de los dioles o mezclas de dioles
con el margen de peso molecular entre 62 y 300, preferen-
5 temente 62-150. Tales dioles adecuados son, por ejemplo,
los ésterdioles del margen de peso molecular mencionado,
tales como por ejemplo el bis-2-hidroxietiléster del ácido
tereftálico, los ésterdioles del margen de peso molecular
mencionado, tales como por ejemplo hidroquinon-bis-2-hidro-
10 xietiléter. Preferentemente se emplean como agentes prolon-
gadores de cadena, sin embargo, los alcandioles sencillos
con 2-8, preferentemente 4-6 átomos de carbono, tales como
etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, penta-
metilenglicol o hexametilenglicol. Los agentes prolongado-
15 res de cadena se emplean por lo general en el procedimiento
de la presente invención en tales cantidades de manera que
por cada mol del dihidroxipoliéster correspondan 0-1, pre-
ferentemente 0,3-0,7 moles del agente prolongador de cade-
ra. En el empleo frecuentemente preferente de una mezcla de
20 como mínimo 2 de los agentes prolongadores de cadena men-
cionados, por ejemplo, al emplear una mezcla de tetrametilen-
glicol y hexametilenglicol, se refieren las cantidades men-
cionadas a cada uno de los glicoles presentes en la mezcla
de manera que la cantidad total de la mezcla de glicol se
25 puede calibrar de manera que por mol de dihidroxipoliéster

se encuentren hasta dos moles, preferentemente hasta 1,4 moles de glicol.

Esencial según la presente invención en la realización del procedimiento de la presente invención es el empleo simultáneo de

5

a) compuestos que lleven grupos carboxilo que, además de los grupos carboxilo contengan grupos que muestren con respecto a los grupos isocianato una reactividad más elevada que los grupos carboxilo y de

10

b) grupos iónicos y componentes de sintetización que lleven grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato.

Los compuestos mencionados bajo a) y b) se emplean en tales cantidades de manera que en los productos del procedimiento se encuentre un 0,01 hasta 1,0, preferentemente un 0,02 hasta 0,4% en peso de grupos carboxilo -COOH y 0,1 hasta 10, preferentemente 0,5 hasta 5 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos.

15

Bajo grupos iónicos se entienden, en relación con esto, especialmente los grupos amonio, grupos sulfonio, grupos carboxilato, grupos sulfonato o grupos fosfonato homopolarmente ligados. Grupos iónicos preferentes son los grupos sulfonato-SO₃[⊖].

20

En los componentes de sintetización mencionados bajo a) se trata preferentemente de ácidos dihidroxicarboxílicos, tales como especialmente el ácido 2,2-dimetilol-

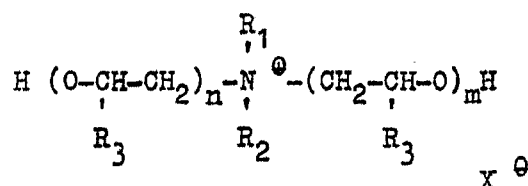
25

propiónico o, también, ácidos dihidroxicarboxílicos, tales como el ácido tartárico o los ácidos dihidroxicarboxílicos llevando grupos éster, tal y como se obtienen, en forma sencilla, por ejemplo, por reacción de anhídridos de ácido dicarboxílicos, tal como por ejemplo anhídrido de ácido tetrahidroftálico, con trimetilolpropano en proporción molar 1:1.

Ejemplos adecuados de los componentes de síntesis mencionados bajo b) son, conforme a lo arriba expuesto, preferentemente los dioles que llevan grupos fosfonato, grupos carboxilato, grupos sulfonato, grupos amonio o grupos sulfonio, donde en el caso de la obtención de productos del procedimiento según la presente invención conteniendo grupos amonio es posible, especialmente al utilizar disolventes en la realización del procedimiento de la presente invención, también una forma de realización en la cual en el poliuretano se incorporen dioles conteniendo átomos de nitrógeno de amina terciaria, cuyos átomos de nitrógeno terciarios se transformen en grupos amonio cuaternarios después de la síntesis del poliuretano por cuaternización, por ejemplo, con dimetilsulfato. Al igual que en todos los demás reactantes para los diisocianatos se trata en los componentes de síntesis iónicos preferentemente de aquellos que muestran 2 grupos hidroxilo alifáticamente ligados.

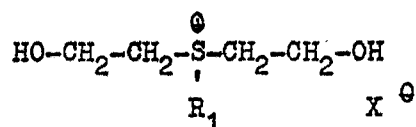
Ejemplos de tales glicoles que llevan grupos amonio adecuados son los productos de cuaternización de aminas al-

coxiladas, preferentemente N-alquil-dialcanolaminas de fórmula



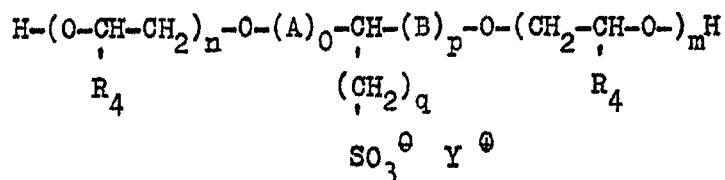
5 donde n, m representan números enteros de 1 a 20, preferentemente 1, R₁ significa C₁-C₈-alquilo, preferentemente -CH₃, R₂ significa C₁-C₈-alquilo, preferentemente -CH₃; -C₂H₅, -C₃H₇ o -C₄H₉, R₃ significa H ó -CH₃, preferentemente H y X[⊖] significa R₁-O-SO₃[⊖] o iones de haluro, tal como Cl⁽⁻⁾, Br⁽⁻⁾ o I⁽⁻⁾.

10 Un ejemplo típico de un diol que lleva grupos sulfonio es el compuesto de fórmula



donde R₁ y X tienen el significado ya indicado.

15 Ejemplos de glicoles que llevan grupos sulfonato adecuados son los componentes de sintetización iónicos, especialmente preferentes dentro del margen de la presente invención, de fórmula



cos para la obtención de poliuretanos iónicamente modificados son, por ejemplo, los componentes de sintetización iónicos difuncionales de la patente US 3.479.310, publicaciones alemanas DOS 2.446.440, 2.426.401, 2.417.664, 2.410.862 ó la patente US 3.708.303, o bien los componentes de sintetización iónicos obtenidos por cuaternización o neutralización de los grupos iónicos potenciales contenidos en los correspondientes compuestos de partida que llevan grupos iónicos potenciales descritos en las mencionadas en esta literatura, que son difuncionales en la reacción de la adición de isocianato.

Los dioles que llevan grupos iónicos o bien grupos carboxilo se emplean en el procedimiento de la presente invención preferentemente como componentes de sintetización independientes. Así, en principio también sería posible emplear simultáneamente, por ejemplo, los glicoles que llevan grupos iónicos de bajo peso molecular mencionados como ejemplo, como componentes de sintetización en la preparación de los dihidroxipoliésteres a emplear en el procedimiento según la presente invención, es decir, incorporar los grupos iónicos en los productos del procedimiento de la presente invención ya a través de la etapa de los dihidroxipoliésteres a utilizar en el procedimiento de la presente invención.

La cantidad de los componentes de sintetización conteniendo grupos carboxilo o grupos iónicos empleada para

realizar el procedimiento según la presente invención se calcula de manera que la cantidad de grupos carboxílicos y grupos iónicos presentes en los productos obtenidos por el procedimiento de la presente invención se encuentre dentro del margen arriba indicado.

5 El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente como procedimiento de un solo recipiente, es decir, por reacción del componente diisocianato con una mezcla de todos los compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente libre de disolvente a una temperatura de 50 hasta 200°C, preferentemente de 80 a 150°C, y en una proporción molar entre NCO y OH de 0,9:1 a 0,999:1, de manera que los productos del procedimiento contengan siempre grupos hidroxilo en posición final. La reacción se puede realizar, naturalmente, también en presencia de disolventes inertes, por ejemplo, tolueno, metiletilcetona, etilacetato o dimetilformamida, o en presencia de una mezcla de tales disolventes.

15 El procedimiento de la presente invención se puede realizar también como procedimiento de prepolímero, por ejemplo, haciendo reaccionar el componente poliéster con el componente diisocianato en una proporción molar entre NCO y OH superior a 1:1 a unos 50 hasta 150°C produciéndose un prepolímero de isocianato que a continuación se prolonga en su

cadena empleando una mezcla de un glicol conteniendo grupos carboxilo, un glicol conteniendo grupos iónicos y, en caso dado, un simple agente prolongador de cadena de glicol a 80 hasta 200°C. Tanto la preparación de los prepolímeros y la reacción prolongadora de cadena se puede realizar libre de disolvente o en presencia de disolventes. Naturalmente son posibles variaciones; por ejemplo, uno o dos de los tipos de glicoles arriba mencionados se pueden emplear ya en la etapa de la preparación del prepolímero de isocianato efectuándose la reacción de prolongación de cadena empleando los restantes tipos de glicol.

Los productos obtenidos por el procedimiento de la presente invención son valiosos adhesivos o materias primas para adhesivos para la unión de sustratos arbitrarios, en particular para la unión de goma con goma u otros materiales. Para la aplicación práctica según la presente invención se elaboran los productos del procedimiento de la presente invención en forma de soluciones en disolventes adecuados, por ejemplo, de la clase mencionada más arriba como ejemplo, o también como fusión. Preferentemente se utilizan los productos del procedimiento de la presente invención en forma de soluciones al 10-40% en peso en disolventes polares, por ejemplo, acetona o metiletiletona. La viscosidad de estas soluciones de adhesivo se puede adaptar mediante variación del contenido de hidroxipoliuretanos a las exigencias espe-

ciales del procedimiento de adhesión o a los materiales a unir. La preparación de las soluciones de los hidroxilpoliuretanos de la presente invención a utilizar según la presente invención se efectúa ventajosamente mediante simple disolución

5 de los poliuretanos en los disolventes polares a emplear a temperatura ambiente o bien a temperatura moderadamente más elevada. Si la preparación de los hidroxilpoliuretanos se efectuó en solución, el disolvente apolar que ha sido empleado para preparar los hidroxilpoliuretanos bien puede ser

10 primeramente separado por evaporación o bien agregar una cantidad de disolvente polar adecuado para la finalidad en particular al sistema sin eliminar primeramente el disolvente apolar. Cuando se emplean disolventes polares para la preparación de los poliuretanos, las soluciones obtenidas se pueden emplear como tales. Para lograr propiedades especiales,

15 por ejemplo, para prolongar el tiempo de unión por contacto se le pueden agregar a los adhesivos descritos resinas naturales o sintéticas, tales como por ejemplo resinas de fenol, resinas de cetona, derivados de colofonio, resinas de ftalato

20 acetyl- o nitrocelulosa u otras sustancias, tales como por ejemplo materiales de carga de silicatos. También es posible agregarles a las soluciones de adhesivo agentes de reticulación, por ejemplo, poliisocianato de mayor funcionalidad, tal como por ejemplo, poliisocianato de mayor funcionalidad

25 tal como por ejemplo fosfato de trisisocianatofenilo o tris-

isocianatofenilo o trisisocianatotololisocianurato.

Los productos del procedimiento de la presente invención se pueden elaborar sin embargo, también a partir de fusión. En ambos casos se aplica para la elaboración los adhesivos, presentes como solución o fusión, sobre las superficies en caso dado asperizadas o tratadas previamente en cualquier otra forma del material a unir. Esto se puede realizar mediante rodillos, pincel, espátula, pistola pulverizadora u otro dispositivo. Las aplicaciones de adhesivo se calientan, para evaporar ampliamente los disolventes contenidos en ellas y para su activación, por ejemplo a unos 50 hasta 150, preferentemente a unos 55 hasta 100°C y a continuación se unen inmediatamente bajo fuerza de presión o, correspondiente a una variante preferente de esta invención, sobre una superficie de material provista de una capa de adhesivo ya secada, se aplica un material sintético líquido, calentado a unos 120 hasta 200°C, por ejemplo, un polímero de cloruro de vinilo conteniendo plastificante, por el procedimiento de colada por inyección.

Con los productos del procedimiento de la presente invención se pueden unir con alta resistencia numerosos materiales tales como papel, cartón, madera, metal y cuero. Preferentemente es adecuado para unir materiales de goma y otros materiales sintéticos, tal como entre otros materiales espumados de poliuretano con superficie compacta y, siempre

que en su ulterior composición correspondan a la patente alemana 1.256.822, homo- o copolímeros del cloruro de vinilo conteniendo plastificante, ante todo para pegar suelas de estos materiales en las partes superiores de zapatos de cuero o cuero sintético.

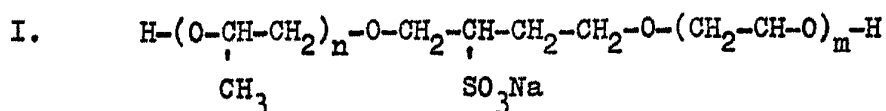
5

Los productos del procedimiento de la presente invención son, por lo demás, también excelentemente adecuados como agentes de recubrimiento para los más distintos sustratos, especialmente para goma.

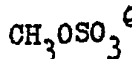
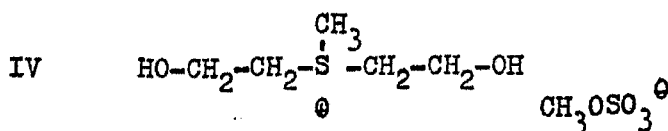
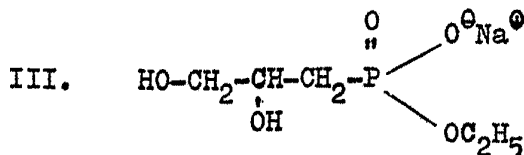
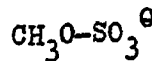
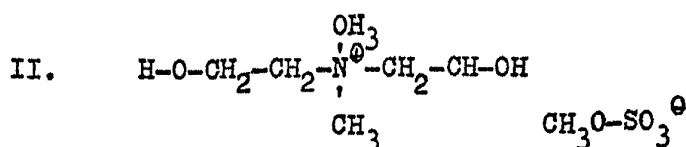
10

En los ejemplos a continuación se emplearon los siguientes materiales de partida:

Componentes de sintetización iónicos



$n + m \sim 4$, peso molecular 425



Poliésteres

- A) Poliadipto de hexandiol-1,6; índice hidroxilo 49,8
B) Policaprolactona; índice hidroxilo 55,7
C) poliadipto de hexandiol; índice hidroxilo 37,5.

5

EJEMPLOS 1-12.-

Preparación de los poliuretanos (método general de preparación):

10

1 mol del poliéster se mezclan con el número de moles indicados en la tabla 1 de agente prolongador de cadena (butandiol o bien hexandiol), el número de moles indicado en la tabla 1 de los componentes de sintetización iónicos y el número de moles indicado en la tabla 1 de ácido dimetilolpropiónico. La mezcla se deshidrata a continuación a 100°C en vacío a la trompa de agua.

15

A continuación se efectúa a 120°C la adición del número de moles indicado en la tabla 1 de 4,4'-diisocianato-difenilmetano a la mezcla de diol. La mezcla de reacción se agita durante dos minutos. La fusión caliente se vierte a continuación en una bandeja de teflón y se trata térmicamente durante 15 horas a 110°C en el armario calentador. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtiene un producto sólido que, como solución al 15% en metiletilcetona, presenta la viscosidad indicada en la tabla 1.

20

TABLA 1

Ejemplo	poliéster	Prolongador de cadena	Aditivo iónico	Acido dimetilol-propiónico	4,4'-difenil-metano	mPas, al 15% en MEK 25°C
1	1 mol de A	0,4 moles de butandiol-1,4	0,1 moles de I	0,12 moles	1,56 moles	870
2	1 mol de A	0,4 moles de "	-	0,12 moles	1,50 moles	950
3	1 mol de A	0,4 moles de "	0,1 moles de I	-	1,48 moles	800
4	1 mol de A	0,4 moles de "	0,05 moles de II	-	1,44 moles	1050
5	1 mol de A	0,4 moles de "	0,05 moles de II	0,05 moles	1,48 moles	900
6	1 mol de C	0,3 moles de y 0,3 moles de hexandiol-1,6	0,05 moles de I	0,05 moles	1,67 moles	1000
7	1 mol de A	0,4 moles de "	0,2 moles de I	0,2 moles	1,76 moles	800
8	1 mol de B	0,4 moles de "	0,05 moles de I	0,05 moles	1,48 moles	650
9	1 mol de A	0,4 moles de "	0,11 moles de III	0,05 moles	1,54 moles	900
10	1 mol de A	0,4 moles de "	0,05 moles de IV	0,05 moles	1,48 moles	800
11	1 mol de A	0,4 moles de "		0,5% de ácido fumárico a la solución de adhesivo	1,38 moles	1000
12	1 mol de A	0,4 moles de "	-	-	1,38 moles	1000

Empleando las soluciones empleadas en la tabla 1 se unieron entre sí los siguientes materiales

Material A:

5 Caucho de estireno-butadieno vulcanizado de dureza Shore 96, asperizado mecánicamente.

Material B:

Caucho de estireno-butadieno vulcanizado de la dureza Shore A 61, asperizado mecánicamente.

10 Para la adhesión se recubrieron las probetas por ambos lados con 250 g/m^2 de solución de adhesivo, el disolvente se evaporó a 80°C , efectuándose simultáneamente por el tratamiento térmico una activación de la capa de adhesivo. La unión se efectuó mediante prensado de las probetas dotadas de la capa de adhesivo activada mediante ligera presión. Después de un almacenamiento durante 9 días 15 se apreció la adhesión en kp/cm indicada en la tabla 2:

TABLA 2.-

Ejemplo	Material A	Material B
1	11,8	6,1
2	6,4	3,2
3	6,9	3,4
4	6,5	3,3
5	11,5	6,9
6	12,3	6,6
7	11,7	6,5
8	11,5	5,8
9	11,8	5,5
10	11,8	6,3

TABLA 2.- (Continuación)

Ejemplo	Material A	Material B
11	12,0	5,7
12	5,2	3,1

5 Para comprobar la estabilidad al almacenamiento de las soluciones de adhesivo de los productos del procedimiento de la presente invención se prepararon de los dihidroxipoliuretanos según los ejemplos 1, 5, 6, 11 y 12 soluciones al 20% en metiletilcetona. En la tabla 3 a continuación se ha resumido la disminución de la viscosidad de las soluciones a 20°C y en la siguiente tabla 4 la disminución de la viscosidad de las soluciones a 70°C.

10

TABLA 3.-

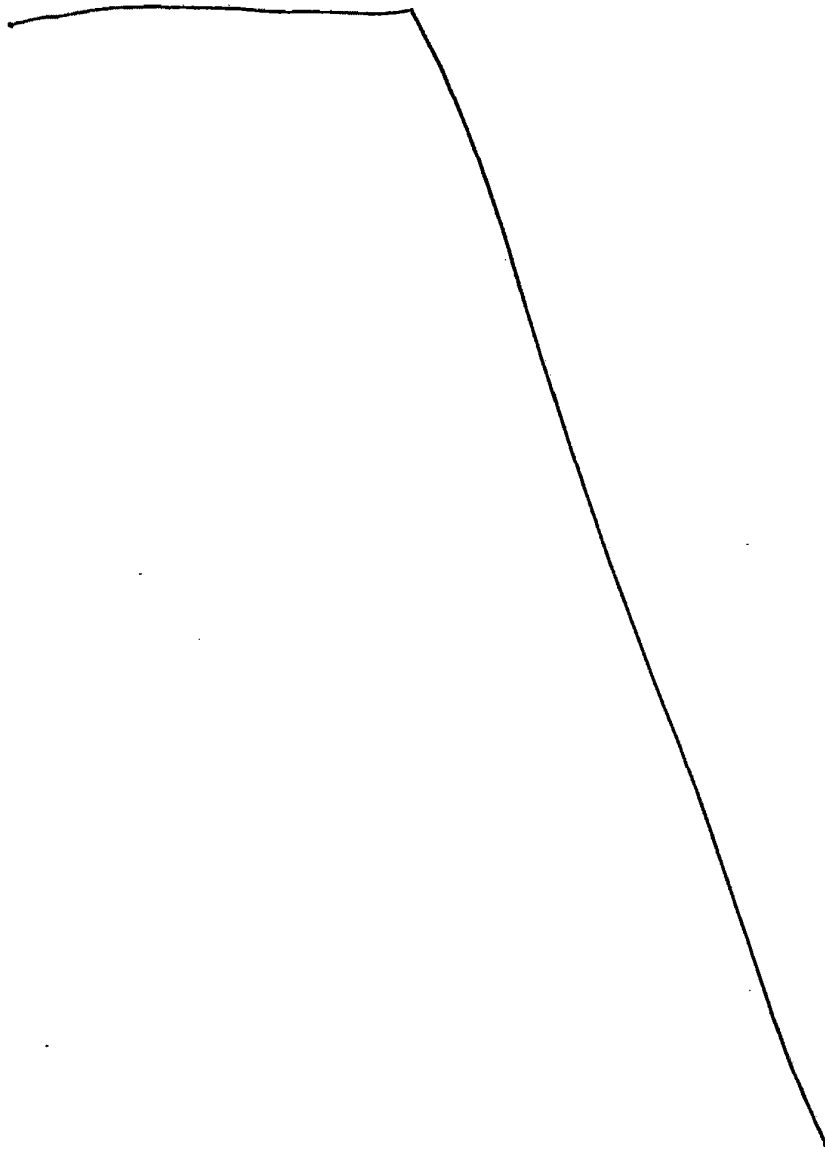
Ejemplo	Viscosidad inicial /mPas/	después de 1 mes	después de 3 meses
1	4300	4100	4000
5	4800	4700	4700
6	5100	5100	5000
11	5200	5000	2300
12	5200	5300	5200

TABLA 4.-

Ejemplo	Viscosidad inicial /mPas/	después de 1 mes
1	4300	4000
5	4800	4500
6	5100	5000
11	5200	900
12	5200	5100

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de dihidroxi-
poliuretano conteniendo grupos carboxilo y grupos iónicos
químicamente fijados, por reacción de dihidroxopoliésteres
del margen de peso molecular entre 600 y 8000, así como
10 en caso dado dioles del margen de peso molecular entre 62 y
300 con diisocianatos orgánicos en fusión o en presencia
de disolventes orgánicos según el procedimiento de un solo
componente o según el procedimiento de prepolímero, carac-
terizado porque la reacción se efectua en presencia de com-
puestos que presentan grupos carboxilo y grupos que muestran
una mayor reactividad con respecto a los grupos isocianato
que estos grupos carboxilo, así como en presencia de com-
puestos que llevan grupos iónicos y grupos reactivos con
15 respecto a los grupos isocianato.

2.- Procedimiento para la obtención de dihidroxi-
poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid 27 JUL 1978
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

