

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 626**

51 Int. Cl.:

C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2014 PCT/EP2014/055702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14147220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2014 E 14712274 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2976372**

54 Título: **Composición de adhesivo a base de un poliesteruretano y poliesteruretano**

30 Prioridad:

22.03.2013 DE 102013205110

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

24.03.2021

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (50.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE y
WESTFÄLISCHE HOCHSCHULE
GELSENKIRCHEN BOCHOLT RECKLINGHAUSEN
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**BRETZ, INNA;
KUREK, JOHANNA;
KOPITZKY, RODION;
KABASCI, STEPHAN;
KOCH, KLAUS-UWE y
SCHOLLMEYER, HEIKE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 813 626 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 de adhesivo a base de un poliesteruretano y poliesteruretano

5 La solicitud se refiere a una composición de adhesivo y a un poliesteruretano, que está contenido en esta composición de adhesivo como parte constituyente. La composición de adhesivo es adecuada entre otras cosas para su uso en el sector de los adhesivos sensibles a la presión, en particular adhesivos de masa fundida sensibles a la presión (Hotmelt Pressure Sensitive Adhesives - HMPSA). El poliesteruretano presenta como componente poliéster unidades de ácido hidroxicarboxílico poliméricas. El representante más esencial de los ácidos hidroxicarboxílicos es en este sentido el
10 ácido láctico; el componente poliéster es en este sentido también un poli(ácido láctico) (PLA).

PLA se prepara según el estado de la técnica por medio de polimerización con apertura de anillo de lactida (el dímero cíclico del ácido láctico). Como alternativa puede generarse PLA también mediante policondensación directamente a partir del ácido láctico. En este sentido es necesaria, sin embargo, la presencia de un catalizador organometálico (en particular a base de estaño).
15

Como material biodegradable y a base de materias primas renovables es PLA de gran interés para aplicaciones duraderas. Sin embargo tiene el inconveniente de que debido a su temperatura de transición vítrea (T_g) de aprox. 50 a 65 °C, que se encuentra claramente por encima de la temperatura ambiente, es a temperatura ambiente rígido y frágil y por tanto para la aplicación como adhesivo sensible a la presión no conlleva condiciones previas buenas. Por el contrario, sin embargo, tiene propiedades ópticas excelentes y un módulo E alto.
20

Adhesivos sensibles a la presión (Pressure Sensitive Adhesives - PSA) son productos de pegajosidad permanente, que en contacto con un sustrato que va a adherirse a temperatura ambiente sin una activación mediante disolventes o calor y únicamente mediante apriete en la superficie desarrolla adhesión.
25

La fuerza adhesiva de un adhesivo sensible a la presión depende tanto de la adhesión del adhesivo al sustrato que va a adherirse como también de su resistencia interna, o sea la cohesión. Un adhesivo sensible a la presión se formula según el estado de la técnica a partir de un polímero base como componente que determina la cohesión así como a partir de agentes de pegajosidad y plastificantes como partes constituyentes que determinan la adhesión y otros aditivos para propiedades específicas.
30

Para adhesivos sensibles a la presión de este tipo se usan como polímeros de estructura principal o bien polímeros base habitualmente poliácridatos y copolímeros de bloque a base de estireno, o sea formulaciones con altas proporciones de materias primas fósiles. Además se conocen cauchos naturales como polímeros base, sin embargo éstos son problemáticos para alérgicos.
35

Los parámetros más esenciales de un adhesivo sensible a la presión son la temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo elástico (G'), dado que determinan las propiedades viscoelásticas dependientes de la temperatura generales. El polímero de estructura principal de una formulación de adhesivo sensible a la presión no puede seleccionarse, por tanto, libremente, sino que debe desarrollarse con respecto a la movilidad o rigidez de módulos de cadena, para garantizar en la interacción con los otros componentes de la formulación de adhesivo resistencia interna y humectabilidad de sustratos. Es esencial para la cohesión en particular también el peso molecular del polímero de estructura principal.
40
45

El documento US 5.252.646 describe composiciones de adhesivo de fusión en caliente, que contienen homopolímeros o copolímeros de poli(ácido láctico). Debido a la alta temperatura de transición vítrea han resultado inadecuados los adhesivos de este tipo, sin embargo, para la aplicación como adhesivo sensible a la presión.

50 También el documento EP 1 236 753 A1 describe adhesivos de fusión en caliente con polímeros base de poli(ácido láctico), que se modificaron mediante acoplamiento con poliésteres alifáticos. Sin embargo, una unificación como adhesivo sensible a la presión no se divulga en este sentido.

El documento WO 96/01863 A1 describe la preparación de poliesteruretanos, en los que se hacen reaccionar un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido láctico, y un diol para dar un prepolímero, alargándose a continuación mediante reacción con un diisocianato estas unidades de prepolímero con formación de grupos uretano. Sin embargo no se describe una aplicación como adhesivo.
55

El documento US 4.804.691 y el documento WO 96/01863 A1 divulgan la reacción de lactidas o bien ácidos hidroxicarboxílicos con dioles o alcoholes polihidroxilados para la preparación de adhesivos biodegradables. Como componentes diol se divulgan en este sentido etilenglicol y 1,3-dioles.
60

El documento EP 2 492 328 A1 se refiere a una lámina adhesiva que puede separarse térmicamente con un adhesivo sensible a la presión. Para el adhesivo sensible a la presión se hace reaccionar un ácido hidroxicarboxílico con una cantidad subestequiométrica de un diol, un ácido dibásico y un reactivo de reticulación, pudiendo ser el reactivo de reticulación un isocianato polifuncional o un isocianurato, de modo que se produce un poliesteruretano reticulado
65

transversalmente.

Por tanto, un objetivo de la presente invención se encuentra en la facilitación de un adhesivo sensible a la presión a base de poliésteres de ácido hidroxicarboxílico, que no presente las desventajas del estado de la técnica. Otro objetivo de la presente invención es la facilitación de un adhesivo sensible a la presión, que se basa en una proporción a ser posible alta de materias primas renovables, y en particular presenta un polímero base a base de materias primas renovables.

Al menos uno de estos objetivos se consigue mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes, la descripción y los ejemplos enseñan perfeccionamientos ventajosos.

De acuerdo con la invención se detectó que mediante un poliesteruretano apropiado y otros componentes adaptados a esto puede facilitarse una composición de adhesivo, que sea adecuada de manera excelente como adhesivo sensible a la presión.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de adhesivo, que contiene un poliesteruretano como parte constituyente principal del polímero base, en particular el poliesteruretano explicado en más detalle en el segundo aspecto. Esta composición de adhesivo es ventajosa en particular para adhesivos sensibles a la presión y en este caso a su vez muy especialmente para adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión.

En el caso de adhesivos de fusión en caliente se trata de adhesivos que se aplican en el estado fundido y mediante el proceso físico del enfriamiento forman o pueden formar la unión adhesiva. A este respecto no son adhesivos de manera permanente tras el proceso de fraguado.

Los adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión combinan las propiedades positivas de los adhesivos sensibles a la presión y de los adhesivos de fusión en caliente: se trata de adhesivos que pueden prepararse sin disolventes, que debido a la capacidad de fusión pueden prepararse y procesarse ventajosamente. Los adhesivos sensibles a la presión se usan para adhesiones permanentes, con frecuencia sin embargo también en adhesiones, en las que se desea una separación posterior (por ejemplo apósitos, bandas adhesivas, láminas, etiquetas autoadhesivas). Las propiedades técnicas de adhesivo (directas) importantes en adhesivos sensibles a la presión son la pegajosidad o bien la pegajosidad inicial y la adherencia inicial a temperatura ambiente.

La composición de adhesivo de acuerdo con la invención de acuerdo con el primer aspecto de la invención contiene un caucho, un polímero base, que como parte constituyente principal presenta un poliesteruretano o que está constituido por este poliesteruretano, y además un plastificante y/o un agente de pegajosidad. El poliesteruretano que va a usarse para ello puede obtenerse facilitándose en primer lugar (etapa A)) un diol tal como se define a continuación, un diisocianato y un componente ácido hidroxicarboxílico, seleccionado de ácidos α -hidroxicarboxílicos libres, ácidos β -hidroxicarboxílicos libres y dímeros cíclicos de los ácidos α -hidroxicarboxílicos. A continuación (etapa B)) se prepara un prepolímero mediante policondensación del componente ácido hidroxicarboxílico en presencia de una cantidad subestequiométrica del diol a una temperatura superior a 100 °C y en presencia de un catalizador. Finalmente (etapa C)) se hace reaccionar el prepolímero obtenido con el diisocianato, de modo que se realiza una reacción de los grupos hidroxilo libres del prepolímero con los grupos isocianato.

"Parte constituyente principal" significa según esto que al menos el 50 % en peso del polímero base es el poliesteruretano definido en el párrafo anterior. Habitualmente asciende la proporción del poliesteruretano definido en el párrafo anterior (por el que puede entenderse siempre también mezclas de distintos poliesteruretanos de acuerdo con la invención) sin embargo a al menos el 80 % en peso, con frecuencia a al menos el 95 % en peso. Para cumplir lo mejor posible la especificación de un adhesivo a base de materias primas renovables, está claro además que son ventajosos los polímeros base que están constituidos exclusivamente por el poliesteruretano definido en el párrafo anterior. Cuando el polímero base no está constituido por el poliesteruretano definido en el párrafo anterior, entonces el resto que queda está constituido por regla general por uno o varios otros poliesteruretanos y/o uno o varios de los polímeros descritos en el cuarto aspecto de la presente solicitud. Con frecuencia se trata entonces en el caso de los poliesteruretanos de compuestos químicamente similares a los compuestos anteriormente definidos, en particular poliesteruretanos que se basan en un componente ácido hidroxicarboxílico discrecional.

Por un agente de pegajosidad se entiende un aditivo polimérico para los polímeros base que elevan su autoadhesión (pegajosidad propia, autoadherencia), de modo que éstos tras breve apriete ligero se adhieren de manera fija en superficies. Para conseguir esto tienen los agentes de pegajosidad usados de acuerdo con la invención habitualmente una masa molar de 200 a 2.000 g/mol. Además presentan los agentes de pegajosidad habitualmente una temperatura de transición vítrea que se encuentra por encima de la del polímero base.

Por un caucho se entiende un caucho de acuerdo con la norma DIN 53 501, o sea un polímero no reticulado, pero que puede reticularse con propiedades elásticas a temperatura ambiente, con la condición de que éste no sea caucho de poliesteruretano. El contenido de divulgación para la definición del término caucho de acuerdo con la norma DIN 53 501 se toma por el presente documento como referencia.

De acuerdo con la invención se determinó que se diferencian composiciones de adhesivo, que contienen - tal como se propone de acuerdo con la invención - un caucho, significativamente de composiciones que no contienen éste. Mediante la adición del caucho se consiguió de manera sorprendente una clara mejora de la fuerza adhesiva. Además se determinó que debe añadirse siempre también un plastificante o un agente de pegajosidad con propiedades
5 plastificantes, para disminuir adicionalmente la temperatura de transición vítrea. Si se usa por ejemplo PLA puro (no modificado), entonces es necesario mucho plastificante para obtener una mezcla que puede procesarse; debido a ello se obtiene una mezcla que presenta una viscosidad demasiado baja y por tanto no es adecuada como adhesivo. Mediante el uso de los poliesteruretanos obtenidos con el procedimiento descrito anteriormente, en particular de los poliesteruretanos explicados en más detalle en el segundo aspecto a base de un diol vecinal, así como mediante la
10 adición del caucho son ventajosas las propiedades de la composición preparadas a partir de esto de modo que sea adecuada la composición como adhesivo y en particular como adhesivo sensible a la presión.

Para la preparación del poliesteruretano contenido en la composición de adhesivo de acuerdo con la invención puede seleccionarse en la etapa A) o bien un diol vecinal con al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario o puede
15 seleccionarse un diol ramificado en la cadena principal de carbono, sustituido con alquilo o sustituido con cicloalquilo con al menos cinco, en particular al menos seis átomos de carbono. Además de los dioles vecinales explicados en más detalle en el segundo aspecto son adecuados por ejemplo los siguientes dioles: neopentilglicol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol y 2-metil-1,2-butanodiol), cicloalcanodiolos (por ejemplo 1,2- y 1,4-ciclohexanodimetanol). Con los dioles mencionados anteriormente puede prepararse un poliesteruretano, que sea muy
20 adecuado como polímero base para las composiciones de adhesivo de acuerdo con la invención. Con frecuencia muestran en particular los poliesteruretanos a base de dioles vecinales buenas propiedades.

De acuerdo con una forma de realización, el polímero base contiene como parte constituyente principal un poliesteruretano, en el que el diol usado en la policondensación es un diol vecinal con al menos un grupo hidroxilo
25 secundario o terciario, o está constituido por un poliesteruretano de este tipo. De acuerdo con la invención se determinó que por medio de un poliesteruretano obtenido a partir de un diol de este tipo pueden facilitarse polímeros de estructura principal para adhesivos, que tienen una baja tendencia a la cristalización y cumplen las especificaciones con respecto a las propiedades de cohesión requeridas para adhesivos sensibles a la presión. En particular presentan una transición vítrea más baja que PLA. Estas propiedades pueden realizarse a este respecto también independientemente de si
30 está contenido el componente de caucho explicado en más detalle anteriormente.

De acuerdo con una forma de realización puede usarse como plastificante poliesterpoliol. Dado que este componente presenta también propiedades de agente de pegajosidad, no son necesarios entonces otros componentes para lograr
35 una composición de adhesivo que sea adecuada como adhesivo sensible a la presión. Por regla general se encuentra, sin embargo, además del polímero de estructura principal y el plastificante aún un agente de pegajosidad separado. El plastificante sirve entonces en este sistema esencialmente para la reducción de la temperatura de transición vítrea; por medio del agente de pegajosidad se consigue esencialmente una pegajosidad propia suficiente.

De acuerdo con otra forma de realización se usa como poliesteruretano contenido en el polímero base un poliesteruretano a base de ácido D-láctico y ácido L-láctico. De manera especialmente preferente se usa un polímero
40 base, que está constituido completamente por este poliesteruretano a base de ácido D-láctico y ácido L-láctico.

Al menos con un polímero base de este tipo se obtiene una composición de adhesivo en la que debe añadirse especialmente poco agente de pegajosidad y plastificante.
45

De acuerdo con otra forma de realización asciende la proporción del polímero base en la composición de adhesivo a al menos el 10 % en peso, la del plastificante a como máximo el 70 % en peso y la del agente de pegajosidad a como máximo el 70 % en peso. Con frecuencia, debido a las propiedades ventajosas del poliesteruretano, la proporción del polímero base ascenderá a del 20 al 60 % en peso, la del plastificante a del 10 al 60 % en peso y la del agente de
50 pegajosidad a del 15 al 60 % en peso. En formas de realización especialmente ventajosas, la proporción del polímero base asciende a del 25 al 55 % en peso, la del plastificante a del 15 al 50 % en peso y la del agente de pegajosidad a del 25 al 55 % en peso.

Independientemente de esto se determinó que habitualmente es conveniente algo más de agente de pegajosidad que
55 plastificante. Así, la proporción del plastificante es con frecuencia en del 10 al 50 % más alta que la del agente de pegajosidad, refiriéndose la indicación de porcentaje en ese caso a la proporción en peso del agente de pegajosidad. Además, independientemente de esto, la proporción del polímero base es con frecuencia aproximadamente igual de alta que la del agente de pegajosidad, es decir con respecto a la proporción en peso del agente de pegajosidad es la del polímero base con frecuencia en como máximo el 25 % más baja o como máximo el 25 % más alta. Estas
60 indicaciones se refieren esencialmente a sistemas en los que debido al polímero de estructura principal apropiado con respecto a la proporción de plastificante y de agente de pegajosidad debe estar contenido especialmente poco agente de pegajosidad y plastificante.

Como caucho puede usarse de acuerdo con la invención un caucho natural y/o un caucho de síntesis. Como caucho
65 de síntesis se tiene en consideración en particular un material que se selecciona de caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de isopreno (IR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de nitrilo (NBR), caucho de butilo (IIR),

- elastómeros de etileno-propileno (EPM y EPDM), caucho de polieteruretano (EU), caucho de acrilato (ACM), elastómeros de acrilato de etileno (EAM), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), caucho de nitrilo que contiene grupos carboxi (XNBR) y mezclas de los mismos. Solo a modo de ejemplo se mencionan sus elastómeros termoplásticos tal como poliuretano termoplástico.
- 5 De acuerdo con una forma de realización se usa como caucho un polímero que presenta un alargamiento de rotura (de acuerdo con la norma DIN 53504) de al menos el 300 % y una resistencia a la tracción (de acuerdo con la norma DIN 53504) de al menos 15 N/mm². Los cauchos de este tipo cumplen especialmente bien las especificaciones para las composiciones que van a prepararse.
- 10 De acuerdo con otra forma de realización, la proporción del caucho en la composición de adhesivo es como máximo del 25 % en peso. Con frecuencia será la proporción, sin embargo, al más pequeña, dado que de lo contrario puede sufrir la pegajosidad propia bajo la proporción del caucho. Por tanto, de acuerdo con una variante preferente, la proporción del caucho asciende a del 0,5 al 15 % en peso, en particular del 1 al 7 % en peso, por ejemplo del 2 al 5 % en peso.
- 15 De acuerdo con una forma de realización, para la composición de adhesivo de acuerdo con la invención pueden usarse como plastificante poliésteres, poliesterpolioles y ésteres de bajo peso molecular (o sea en particular ésteres con pesos moleculares inferiores a 500 g/mol). Como ésteres de bajo peso molecular especialmente adecuados pueden mencionarse - dado que pueden biodegradarse - ésteres de ácido hidroxicarboxílico (en particular citratos de triálquilo),
- 20 ésteres de ácido dicarboxílico acíclicos y triacilgliceroles epoxidados y monoésteres epoxidados. Además son concebibles básicamente, sin embargo, también todos los plastificantes que están mencionados en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta edición, 2001 Electronic Release" en el capítulo "plasticizer", cuyo contenido de divulgación con respecto a esto se recoge en su totalidad como referencia.
- 25 De acuerdo con otra forma de realización se usan como agente de pegajosidad hidrocarburos alifáticos, cíclicos o cicloalifáticos, resinas petroquímicas, resinas de colofonio, resinas de terpeno-fenol, resinas de cumaronaindeno, resinas de α -metil-estireno, ésteres de resina de talol polimerizados y resinas de cetonaldehído. Con los compuestos mencionados es posible usar también para el agente de pegajosidad sustancias naturales, de modo que la preparación de un adhesivo a base de materias primas renovables no representa tampoco ningún problema por parte del agente
- 30 de pegajosidad.
- De acuerdo con otra forma de realización puede contener la composición de adhesivo además de los componentes mencionados anteriormente también aún aditivos para hacer a medida las propiedades de la composición de adhesivo. Con frecuencia se encuentran los aditivos en una proporción (con respecto a toda la composición de adhesivo) por
- 35 debajo del 25 % en peso, en caso excepcional y para determinadas aplicaciones pueden encontrarse, sin embargo, también por encima de esto (por ejemplo cuando son necesarias altas proporciones de carga para determinadas aplicaciones). Como aditivos pueden mencionarse en particular: agentes protectores frente a la hidrólisis, agentes captadores de agua, cargas, microesferas, Agentes protectores frente a la oxidación (antioxidantes), agentes fotoprotectores, agentes protectores frente a UV, aditivos reológicos, retardantes de llama, aditivos mejoradores de la
- 40 conductividad, biocidas y también varios de los materiales mencionados anteriormente. Además pueden estar presentes también agentes reticuladores para un mejor anclaje en un material de soporte o también agentes de nucleación, para mejorar la homogeneidad de la composición.
- Como cargas pueden usarse tanto aditivos de refuerzo, como por ejemplo hollín, como también de no refuerzo tal como por ejemplo creta o sulfato de bario. Otros ejemplos son talco, mica, ácido silícico pirogénico, silicatos, óxido de zinc, microesferas de vidrio macizas, microesferas de vidrio huecas y/o microesferas de plástico de todo tipo, también pueden usarse mezclas de las sustancias mencionadas.
- 45 A los antioxidantes adecuados pertenecen según esto por ejemplo derivados de hidroquinona, compuestos de azufre orgánicos, compuestos de fósforo orgánicos y similares.
- 50 Como agente protector frente a la luz y absorbedores UV se remite al estado de la técnica en este caso determinante, por ejemplo el "Taschenbuch der Kunststoffadditive, München 1979".
- 55 Ejemplos de aditivos reológicos son ácidos silícicos pirogénicos, silicatos estratificados (bentonitas), polvo de poliamida de alto peso molecular o polvo de derivado de aceite de ricino.
- La preparación de la formulación de adhesivo se describe a continuación, sin limitación de la generalidad, aún en más detalle por medio de un polímero base, que se basa en el representante más importante del componente de ácido hidroxicarboxílico de acuerdo con la invención, concretamente el ácido láctico. Sin embargo esto no quiere decir que las siguientes realizaciones se apliquen solo para el ácido láctico y polímeros base a base de PLA; más bien pueden referirse éstas de acuerdo con la solicitud siempre a todos los componentes de ácido hidroxicarboxílico que pueden usarse o mezclas de distintos ácidos hidroxicarboxílicos, que cumplen las especificaciones para el componente ácido hidroxicarboxílico. En este punto se indica también que todas las formas de realización divulgadas en el segundo
- 60 aspecto y perfeccionamientos ventajosos también son válidos para el primer aspecto y en concreto no solo para formulaciones de adhesivo a base de un polieteruretano obtenido a partir de un diol vecinal, sino para formulaciones
- 65

de adhesivo a base de cualquier diol (pueden mencionarse en este caso, por ejemplo, las condiciones de reacción divulgadas en el segundo aspecto, relaciones de mezcla de las sustancias usadas y las clases de sustancias divulgadas para las distintas sustancias y sustancias individuales):

5 Para la preparación de la formulación de adhesivo se funden los polímeros base o bien el polímero base y todos los otros materiales necesarios (plastificantes, agentes de pegajosidad, caucho y dado el caso también aditivos) en un recipiente calentado y se mezclan. Para ello puede servir, por ejemplo, un calefactor unitario o también un baño de calentamiento. Las condiciones concretas para la preparación de una mezcla de este tipo se conocen por el experto.

10 La elección de los componentes usados puede basarse, en particular, en la compatibilidad con los polímeros base de poli(ácido láctico) debido a sus propiedades estructurales similares. Son concebibles, en particular, ésteres y derivados de ácido cítrico, polietilenglicoles, ésteres de colofonio polares y resinas de hidrocarburos aromáticos como agentes de pegajosidad o bien plastificantes. En este sentido son positivas, por ejemplo, las combinaciones de resina de hidrocarburo aromático con citrato. Las resinas de hidrocarburos aromáticos en la función como agente de pegajosidad repercuten en general bien sobre la pegajosidad propia, mientras que los citratos en este sistema actúan como plastificante y tienen una influencia positiva sobre la procesabilidad.

Para la generación de una película de adhesivo pueden usarse las mezclas así obtenidas por medio de un aparato de extensión de película automático (por ejemplo el aplicador universal de la empresa Zehntner).

20 A escala industrial se tienen en cuenta con respecto a la secuencia del procedimiento de proceso de fusión, de mezclado y de revestimiento en primer lugar procedimientos discontinuos. Los procedimientos continuos, en los que los procesos se suceden directamente de manera temporal y de manera técnica de instalación, son posibles, sin embargo dependen de las respectivas condiciones de las ramas. Como aparatos de fusión y mezclado se usan habitualmente amasadoras y mezcladoras calentables. La aplicación de películas puede realizarse con instalaciones de revestimiento ya existentes para bandas adhesivas y/o etiquetas.

25 Las formulaciones de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que pueden formarse proporciones demasiado grandes a partir de materias primas renovables. Esta proporción puede aumentar también hasta el 100 % en peso. Por regla general se encuentra ésta en al menos el 40 % en peso; con frecuencia, sin embargo, claramente por encima de esto, por ejemplo al menos el 70 % en peso o incluso al menos el 90 % en peso.

35 Las propiedades ventajosas de las formulaciones de adhesivo de acuerdo con la invención pueden mostrarse en particular por medio análisis dinámico-mecánicos (DMA) y ensayo de desprendimiento de 180°.

40 Por medio de los análisis dinámico-mecánicos pueden determinarse tanto las propiedades técnicas de adhesivo como también para el procesamiento de parámetros relevantes. Con ello puede determinarse la viscosidad compleja (η^*) a partir de las respectivas proporciones del módulo de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G'') en el módulo de avance complejo (G^*) y la frecuencia angular (ω) de la siguiente manera:

$$\eta^* = G^*/\omega \text{ con } G^* = [G'^2 + G''^2]^{1/2}$$

45 El análisis dinámico-mecánico se realizó con un reómetro BOHLIN-CVO120 de la empresa Malvern Instruments. Para la realización de los análisis dinámico-mecánicos se fijaron los siguientes parámetros:

método de medición: oscilación; geometría de medición: placa-placa con $\varnothing = 25 \text{ mm}$;
intervalo de temperatura: de $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$; frecuencia angular: 10 rad/s .

50 Como punto de referencia para la pegajosidad de adhesivos sensibles a la presión existen el denominado criterio de Dahlquist. Por medio de esto así como por medio de los desarrollos de curva de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida pueden volverse accesibles otras informaciones sobre las propiedades técnicas de adhesivo. En el contexto de la invención de esta formulación de adhesivo se ha encontrado adicionalmente que el criterio de Dahlquist representa una condición necesaria, sin embargo en general no suficiente para la caracterización como "adhesivo de manera sensible a la presión". Adicionalmente es de gran importancia la formación de una meseta de caucho. Por medio de estos dos criterios, por consiguiente por medio de los desarrollos de curvas de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida, pueden volverse accesibles informaciones importantes sobre las propiedades técnicas de adhesivo.

60 Por medio del ensayo de desprendimiento de 180° pueden determinarse parámetros de medición para la fuerza adhesiva de láminas (por ejemplo de una banda adhesiva o de una etiqueta), que se han revestido con el adhesivo sensible a la presión.

65 El ensayo de desprendimiento de 180° se realiza de acuerdo con la especificación de ensayo FTM 1 (método de ensayo FINAT n.º 1 de acuerdo con "FINATTechnisches Handbuch, 7ª edición 2005"). Los ensayos de acuerdo con FTM 1 se realizaron con una máquina de ensayo universal de la empresa Zwick. Como material de sustrato sirve en el contexto de la presente solicitud acero inoxidable. Se usaron placas de ensayo con una superficie pulida de alto

brillo y profundidad de rugosidad certificada. Como resultado del ensayo de una banda adhesiva se obtiene la fuerza adhesiva media F_{med} .

5 Por medio de los procedimientos de medición descritos anteriormente se determinó que se obtienen viscosidades de 500 mPa s a 4700 mPa s. La fuerza adhesiva media asciende habitualmente a al menos 0,5 N/pulgada, en general sin embargo a al menos 3 N/pulgada y con frecuencia incluso por encima de 15 N/pulgada. Para etiquetados se marca un material con una fuerza adhesiva superior a 3 N/pulgada; para el uso como capa adhesiva de manera sensible a la presión de una banda adhesiva se encuentran los valores habitualmente por encima de 10 N/pulgada o incluso por encima de 15 N/pulgada.

10 De acuerdo con un segundo aspecto se consigue el objetivo descrito anteriormente mediante un poliesteruretano, que puede prepararse por medio del procedimiento con las siguientes etapas:

15 En primer lugar se facilita un diol vecinal, un diisocianato y un componente ácido hidroxicarboxílico.

El componente ácido hidroxicarboxílico puede ser o bien un ácido β -hidroxicarboxílico (libre) o un ácido α -hidroxicarboxílico (libre). Como alternativa puede facilitarse en lugar de un ácido α -hidroxicarboxílico también un dímero cíclico del mismo (tal como se conoce éste por ejemplo en forma de la lactida en el caso del ácido láctico). Por un diol vecinal se entiende un diol en el que los grupos hidroxilo están unidos a átomos de carbono que a su vez están unidos entre sí a través de un enlace. Este diol vecinal presenta al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario.

25 En la siguiente etapa B) se policondensa el componente ácido hidroxicarboxílico en presencia de una cantidad subestequiométrica del diol, obteniéndose un prepolímero. Esta prepolimerización se realiza a una temperatura superior a 100 °C y en presencia de un catalizador.

30 El diol sirve en este sentido en particular para el fin de preparar un prepolímero que ya no presenta grupos terminales de ácido carboxílico libre. Éste reacciona, por tanto, con el ácido carboxílico libre con formación de un éster. Se entiende por sí solo que a través de la cantidad del diol añadido puede influirse también el grado de polimerización del prepolímero formado.

35 En la etapa C) se hace reaccionar finalmente el prepolímero obtenido en la etapa B) con un diisocianato. En este sentido se realiza una reacción de los grupos hidroxilo libres del prepolímero con los grupos isocianato con formación de unidades de uretano. A este respecto se realiza, por tanto, un alargamiento de la cadena de los dioles biterminales obtenidos de acuerdo con la etapa B).

40 De acuerdo con la invención se determinó ahora que por medio del poliesteruretano descrito anteriormente pueden facilitarse polímeros de estructura principal para adhesivos, que tienen una baja tendencia a la cristalización y cumplen las especificaciones con respecto a las propiedades de cohesión requeridas para adhesivos sensibles a la presión. En particular presentan una transición vítrea más baja que PLA.

45 Sin querer limitarse a esto, las propiedades ventajosas del poliesteruretano de acuerdo con la invención se deben en particular al componente diol. Debido a las relaciones estéricas estrechas en caso de dioles vecinales se obtienen evidentemente polímeros en los que se reduce o se impide de manera eficaz una disposición paralela de los cordones de polímero y con ello una tendencia a la cristalización. Es esencial que por medio de los poliesteruretanos de acuerdo con la invención pueden facilitarse ahora adhesivos sensibles a la presión respetuosos con los recursos, en particular adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión, que se basan en una proporción muy grande de materias primas renovables y cumplen los requerimientos deseados; así pueden conseguirse viscosidades (a temperatura de procesamiento) de 700 mPa s y una fuerza adhesiva media de más de 16 N/pulgada. A diferencia de la composición de adhesivo descrita anteriormente no se usa, por tanto, de acuerdo con el segundo aspecto, ningún diol discrecional.

50 De acuerdo con una forma de realización, en el caso de los ácidos α -hidroxicarboxílicos o bien ácidos β -hidroxicarboxílicos y sus dímeros cíclicos usados como componente ácido hidroxicarboxílico se trata de ácidos hidroxialquilcarboxílicos. Básicamente, si bien son adecuados también ácidos aralquilhidroxicarboxílicos; sin embargo se sabe que los sistemas aromáticos favorecen con frecuencia la tendencia a la cristalización, lo que es indeseable en el presente caso. Por tanto, en el caso del componente ácido hidroxicarboxílico se trata en general de un ácido alquil-hidroxicarboxílico. Además, el componente ácido hidroxicarboxílico no presenta en general otros grupos funcionales, en particular no presenta ningún otro grupo hidroxilo. Con otras palabras, el componente ácido hidroxicarboxílico tiene en general de manera exacta un grupo hidroxilo y en la mayoría de los casos también de manera exacta un grupo carboxilato, que pueden estar unidos sin embargo para dar un éster cíclico. En el caso de la cadena alquímica, que sigue al grupo carboxilato, se trata en general de una cadena de alquilo lineal (solo debido a que los costes para un ácido carboxílico de este tipo son más bajos que en el caso ramificado); esto no quiere decir sin embargo que los restos alquilo ramificados o cíclicos deban excluirse del alcance de protección. En el caso individual serían concebibles también componentes ácido hidroxicarboxílico con dos grupos carboxilato; también éstos son sin embargo con frecuencia menos adecuados para la preparación del prepolímero, ya que conducen en principio a polímeros ramificados o reticulados.

De acuerdo con otra forma de realización se facilita en la etapa A) una mezcla de enantiómeros del componente ácido hidroxicarboxílico. El término enantiómero se refiere en este sentido al átomo de carbono asimétrico al que está unido el grupo alcohol. Por consiguiente es posible que se use una mezcla de un ácido D-hidroxicarboxílico y un ácido L-hidroxicarboxílico o sin embargo una mezcla de un dímero cíclico, en la que se encuentre tanto la forma D como también la forma L. Se entiende por sí solo que pueden encontrarse también mezclas de los enantiómeros de ácido hidroxicarboxílico libre y del dímero cíclico.

De acuerdo con la invención se distinguió que mediante el uso de distintos enantiómeros del ácido hidroxicarboxílico (o bien del dímero cíclico del mismo) puede reducirse aún adicionalmente la tendencia a la cristalización del prepolímero producido o bien del poliesteruretano preparado a partir de esto y también la temperatura de transición vítrea. Se entiende por sí solo que ya son suficientes pequeñas cantidades del segundo enantiómero, para evitar claramente la tendencia a la cristalización. Por tanto son suficientes en general ya el 10 % en peso de un enantiómero y el 90 % en peso del otro enantiómero para conseguir un claro efecto. De acuerdo con la invención ha resultado en particular conveniente ajustar una relación en peso entre componente D y L de 1:6 a 6:1, con frecuencia de 1:4 a 4:1.

De acuerdo con otra forma de realización se facilita en la etapa A) como ácido hidroxicarboxílico ácido láctico o como alternativa lactida. Ácido láctico o bien los polímeros del mismo pueden clasificarse como especialmente interesantes entre las materias primas renovables debido a la fácil accesibilidad. Con frecuencia se usará - tal como se ha descrito en el párrafo anterior - el ácido láctico en forma de una mezcla de enantiómeros, es decir que además del ácido L-láctico también se ha añadido el ácido D-láctico o bien se encuentra en forma esterificada en un anillo de lactida.

De acuerdo con otra forma de realización se realiza la etapa B) al menos temporalmente con presión reducida. Esto es en particular práctico para eliminar el agua formada durante la policondensación, tal como es esto en particular el caso cuando el componente ácido hidroxicarboxílico se selecciona al menos en parte de ácidos α -hidroxicarboxílicos libres y/o ácidos β -hidroxicarboxílicos libres (y por tanto no está constituido por el correspondiente dímero cíclico). Tal como se ha mencionado anteriormente, el componente diol es responsable de que la tendencia a la cristalización pueda reducirse y la temperatura de transición vítrea pueda disminuir. De acuerdo con una forma de realización se facilita, por tanto, como diol vecinal un diol de fórmula $R'-CH(OH)-CR''(OH)-R''$. En este sentido pueden ser R' , R'' y R''' iguales o distintos o pueden estar unidos entre sí. R' , R'' y R''' se seleccionan, a este respecto, en particular de grupos alquilo, grupos aralquilo, grupos arilo e hidrógeno. Al menos uno de los dos grupos R' y R'' no es a este respecto hidrógeno, de modo que esté contenido al menos un grupo alcohol secundario o terciario. Ha resultado que el diol más sencillo (etilenglicol) lleva de las propiedades estéricas las peores condiciones previas. Por tanto se usan de acuerdo con la invención etilenglicoles sustituidos. Generalmente, a este respecto están los grupos alquilo, aralquilo o arilo R' , R'' o bien R''' no sustituidos, es decir son restos de hidrocarburo puros. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, pueden influir los grupos arilo negativamente en la cristalización, de modo que además habitualmente se usan grupos alquilo o eventualmente también como grupos aralquilo con unidades alquilo más largas (es decir al menos unidades C2). Finalmente se aplica que en la mayoría de los casos no está contenido ningún grupo alcohol terciario, dado que mediante el tercer resto R''' se ha reducido la reactividad de este grupo alcohol frente a un grupo alcohol secundario. Por otro lado es - independientemente de esto - en la mayoría de los casos uno de los dos grupos alcohol un grupo alcohol primario. Debido a ello se eleva la reactividad del diol para la reacción de acuerdo con la etapa B) frente a un diol vecinal con dos grupos alcohol secundarios o terciarios, lo que es en general ventajoso para la preparación del prepolímero.

De acuerdo con otra forma de realización, el componente diol presenta un punto de ebullición de al menos 200 °C (con presión normal). Aún más adecuados son habitualmente componentes diol con un punto de ebullición superior a 215 °C. Dado que los prepolímeros de acuerdo con la etapa B) se preparan al menos parcialmente con presión reducida, puede impedirse mediante el uso de un diol con un punto de ebullición suficientemente alto que el componente diol se separe por destilación y ya no esté a disposición para la mezcla de reacción. Esto hace que la conducción del procedimiento sea más complicada y puede conducir incluso a que sea necesaria una adaptación costosa del procedimiento de acuerdo con la invención, para llegar a un peso molecular promedio previamente determinado del prepolímero. De acuerdo con la invención ha resultado por tanto que, por ejemplo, en el caso de los alquildioles cuando se aplica por un lado que $R'=H$, por otro lado R'' debía contener al menos tres átomos de carbono (en particular puede ser un grupo n-propilo), aún mejor debía contener sin embargo cuatro carbonos (en particular puede ser un grupo n-butilo). También los restos R' y R'' unidos entre sí de manera cíclica cumplen bien en general las especificaciones con respecto al punto de ebullición.

De acuerdo con otra forma de realización se usa como diisocianato un compuesto de fórmula $O=C=N-R-N=C=O$. En este sentido puede ser R un grupo arilo o un grupo alquilo o aralquilo ramificado, no ramificado o cíclico. En general, tampoco en este caso estarán unidos a los grupos de hidrocarburos mencionados otros grupos funcionales, es decir tampoco ningún otro grupo isocianato, de modo que se encuentren exactamente dos unidades isocianato. De acuerdo con la invención se determinó que la influencia del componente diisocianato sobre todo el sistema del poliesteruretano es la más baja. En este sentido, la variación del resto R en este caso - a parte de las realizaciones anteriores - no ha establecido ningún límite verdadero. En general se concentrará por tanto en usar lo menos posible compuestos de diisocianato perjudiciales para la salud. Éstos son por un lado diisocianatos aromáticos, por otro lado diisocianatos, en los que los dos grupos isocianato están unidos entre sí a través de una cadena alquilo más larga, por ejemplo una cadena con al menos seis átomos de C, por ejemplo una cadena alquilenol lineal, por ejemplo C_6H_{12} .

En este punto se llega a la cuestión de la preparación del poliesteruretano a partir de fuentes regenerativas y biogénicas. Además del componente ácido hidroxicarboxílico (por ejemplo del ácido láctico) son accesibles también diisocianato y diol vecinal de fuentes regenerativas. En particular son concebibles dioles vecinales obtenidos de aceite de ricino y diisocianatos que pueden obtenerse a partir de lisina. Además es accesible también a partir de ácido adípico una paleta completa de compuestos; esto requiere sin embargo con frecuencia una química de reacción costosa.

De acuerdo con otra forma de realización se usa la cantidad de diisocianato usada en la etapa C) esencialmente de manera equimolar a la cantidad de los grupos OH (libres) del prepolímero obtenido en la etapa B). Esencialmente quiere decir en este sentido que la cantidad de sustancia del diisocianato asciende a del 80 al 120 %, preferentemente del 90 al 110 %, de manera especialmente preferente del 95 al 105 %, la cantidad de los grupos OH libres. La cantidad de grupos OH libres (o sea los n mol de grupos OH libres) se determinan en este sentido a través de la determinación del índice de OH (OHZ). El índice de OH o bien índice de hidroxilo se determina en este sentido según la norma DIN EN ISO 2554 (como siempre en el contexto de esta solicitud).

Mediante el uso de la cantidad de diisocianato esencialmente equimolar puede conseguirse que esencialmente se produzcan polímeros esencialmente lineales en la etapa C) y en particular no se realicen reticulaciones transversales o solo en muy baja medida. Con cantidades más grandes del diisocianato en exceso no podría evitarse además una reducción del peso molecular promedio.

El desarrollo del alargamiento de la cadena se determina mediante la cantidad de diisocianatos usados. La reacción de alargamiento de la cadena entre cantidades equimolares de diisocianato y prepolímeros con hidroxilo terminal se desarrolla muy rápidamente. La masa molar consigue su máximo ya en pocos minutos. Tras conseguir el máximo tiene lugar la reducción de la masa molar mediante la descomposición térmica. Un aumento de la masa molar promediada en peso M_w y ninguna modificación de la masa molar promediada en número M_n puede interpretarse como indicio de reacciones secundarias que tienen lugar, cuando las cantidades usadas de diisocianato se elevan a través de las cantidades de diisocianato mencionadas en el párrafo anterior. Los grupos carboxilo pueden reaccionar igualmente con isocianatos para dar amidas, anhídridos carboxílicos o ureas. En este sentido es desfavorable con frecuencia también una diferencia demasiado grande de las cantidades usadas de diisocianato y prepolímero. La presencia de grupos carboxilo retrasaría la reacción entre los grupos hidroxilo e isocianato. Por tanto es también ventajoso un índice de acidez a ser posible bajo (SZ) de los prepolímeros.

Las relaciones estequiométricas para una reacción de isocianatos con polioles se indican a través de la relación de NCO/OH (índice). Esto se calcula tal como sigue:

$$NCO/OH = \frac{\sum \text{Equivalentes de (NCO)}}{\sum \text{Equivalentes de (HO)}}$$

En caso de un exceso de grupos alcohol disminuye la masa molar conseguida proporcionalmente de manera correspondiente al exceso, obteniéndose oligómeros con OH terminal. En caso de un exceso de isocianato se obtienen de manera correspondiente a esto prepolímeros reactivos, con NCO terminal, cuya masa molar puede ajustarse a través de la relación estequiométrica de NCO con respecto a OH.

El procedimiento para la preparación del poliesteruretano de acuerdo con la invención se explica aún en más detalle a continuación sin limitación de lo dicho anteriormente:

En este sentido se describe la policondensación para dar los poliesteruretanos de acuerdo con la invención esencialmente por medio del representante más importante del componente ácido hidroxicarboxílico de acuerdo con la invención, concretamente del ácido láctico. Sin embargo esto no quiere decir que las siguientes realizaciones se apliquen solo para el ácido láctico y polímeros a base de PLA; más bien pueden referirse éstas de acuerdo con la solicitud siempre a todos los componentes de ácido hidroxicarboxílico que pueden usarse o mezclas de distintos ácidos hidroxicarboxílicos, que cumplen las especificaciones para el componente ácido hidroxicarboxílico: Observaciones previas para la policondensación de ácido láctico:

La policondensación directa de ácido láctico requiere tiempo y es costosa. Por tanto puede conseguirse un aumento de las masas molares de prepolímero de ácido láctico de bajo peso molecular mediante alargamientos de la cadena. En este sentido es práctico en particular el alargamiento de la cadena con diisocianatos. Durante la policondensación de ácido láctico se produce un poli(ácido láctico) oligomérico o polimérico con un extremo hidroxilo terminal y un extremo carboxilo terminal. Ambos extremos pueden reaccionar en principio con isocianatos, sin embargo son distintas las velocidades de reacción y se produce en el caso del extremo carboxilo terminal la liberación de CO. Por tanto es práctico realizar el alargamiento de la cadena con un prepolímero que presente solo grupos hidroxilo. Para ello puede transformarse el extremo carboxilo terminal del PLA oligomérico o polimérico, obtenido en la etapa B) mediante esterificación en un segundo extremo hidroxilo terminal. De esta manera se obtiene entonces (tras reacción con el diisocianato) un poliesteruretano termoplástico.

Realización de la etapa B):

En la etapa B) se usan con respecto al componente ácido hidroxicarboxílico normalmente del 0,1 al 50 % en mol del diol vecinal. Se entiende por sí solo que pueden usarse también mezclas de distintos dioles, que en cada caso cumplan las especificaciones mencionadas anteriormente para dioles vecinales. Con frecuencia se usa sin embargo de manera exacta un componente diol. Además, el componente diol se encontrará con respecto al componente ácido hidroxicarboxílico en general en una proporción del 0,1 al 10 % en mol, en particular en una proporción del 0,5 al 5 % en mol.

De manera correspondiente a los dioles pueden usarse también mezclas de componentes ácido hidroxicarboxílico distintos. Con frecuencia se usan sin embargo de manera exacta un componente ácido hidroxicarboxílico (siendo válidas las mezclas de enantiómeros en el sentido de esta solicitud como "un componente ácido hidroxicarboxílico"). Si se usan dos enantiómeros distintos, pueden usarse ácido L-láctico y ácido D-láctico por ejemplo con relaciones de L/D de 50/50, 75/25 y 80/20.

La prepolimerización de acuerdo con la etapa B) puede realizarse en cualquier dispositivo adecuado para reacciones de esterificación.

La prepolimerización de acuerdo con la etapa B) puede realizarse en cualquier dispositivo adecuado para reacciones de esterificación.

La preparación del prepolímero de acuerdo con la etapa B) se realiza en la mayoría de los casos en el estado fundido (en particular de los productos de partida), pudiéndose separar el agua dado el caso formada mediante introducción de gases inertes secos. Aún mejor puede separarse agua, realizándose la reacción con presión reducida, lo que se realiza de acuerdo con la invención por regla general al menos temporalmente, cuando el componente ácido hidroxicarboxílico no está constituido solo por dímeros cíclicos (tal como por ejemplo lactida). Cuando la reacción se realiza al menos temporalmente con presión reducida, entonces se realizará por regla general en la etapa B) en primer lugar la reacción con presión normal, por ejemplo el primer 10 al 15 % de la duración de la reacción total. La presión se reduce entonces habitualmente solo de manera gradual, en particular para no separar ninguno de los componentes de la mezcla de reacción (aparate del agua) mediante evaporación en gran medida de ésta. La reducción de la presión se realiza con frecuencia en al menos dos etapas, realizándose en primer lugar una reducción de la presión (gradual) hasta de 300 a 600 mbar (por ejemplo 500 mbar) y a continuación otra reducción de la presión hasta de 10 a 50 mbar (por ejemplo 20 mbar). Por regla general no será la presión más baja de 10 mbar, con frecuencia se encontrará incluso el límite inferior para la presión en 20 mbar.

Como ya se ha expuesto, está presente también un catalizador para la poliesterificación, pudiéndose usar básicamente cualquier catalizador adecuado para una poliesterificación. Según el estado de la técnica se usan en este sentido con frecuencia catalizadores a base de estaño. Debido a que éstos presentan, sin embargo, una alta toxicidad, se prefiere de acuerdo con la invención usar un catalizador a base de titanio, cinc o zirconio. Pueden mencionarse, por ejemplo, isopropilato de titanio(IV) ($Ti(O^iPr)_4$), butilato de titanio(IV) ($Ti(OBu)_4$), acetilacetato de cinc ($Zn(acac)_2$) y acetilacetato de zirconio ($Zr(acac)_4$). El catalizador se usa habitualmente en concentraciones de hasta el 2 % en peso (con respecto a los componentes restantes, que se usan en la etapa B)), habitualmente éste se encuentra en concentraciones del 0,5 al 1 % en peso.

La temperatura de la poliesterificación de acuerdo con la etapa B) se encuentra habitualmente entre 100 °C y 220 °C. Normalmente, la temperatura al inicio de la reacción ascenderá a de 100 a 160 °C, con frecuencia a de 120-160 °C, y entonces se eleva en general gradualmente. El aumento de la temperatura se realiza con frecuencia en al menos una o dos etapas, pudiéndose realizar en una primer etapa un aumento de la temperatura (de manera paulatina) en 20-30 °C y en una segunda etapa dado el caso existente otro aumento de la temperatura en 20-30 °C. La temperatura máxima se encontrará en general en el intervalo de 160 a 220 °C, y en particular en el intervalo de 180 a 200 °C. Las temperaturas por encima de 220 °C son en principio concebibles, sin embargo ha de prestarse atención en este sentido a que pueden formarse a este respecto lactonas como productos secundarios, que son indeseables.

Habitualmente se realiza la reacción de acuerdo con la etapa B) hasta que se consigue un índice de acidez suficientemente bajo y un peso molecular suficientemente alto. Los tiempos de reacción ascienden con frecuencia a al menos 6 horas, para resultados especialmente buenos pueden necesitarse también tiempos de reacción de más de 10 horas.

Los prepolímeros de acuerdo con la etapa B) llegan a ser habitualmente de una masa molar promediada en número de 2000 a 8000 g/mol (por ejemplo aproximadamente de 2000 a 4500 g/mol). La polidispersidad de los prepolímeros se encontrará en general entre 1,3 y 2,3 (con frecuencia entre 1,5 y 1,7).

Para poder adaptarse las propiedades del polímero de estructura principal, puede controlarse un control durante la duración de la polimerización (tiempos de reacción más largos conducen a masas molares promediadas en número más altas) y mediante la cantidad del diol añadido. Con frecuencia ha resultado práctica una cantidad del 2 % en mol del componente diol; entonces mediante la longitud de la duración de la reacción puede influirse claramente a pesar de ello la masa molar promedio. Cuanto más largas sean las cadenas formadas del prepolímero, menos diisocianato

se requiere en la siguiente etapa C), y el poliesteruretano resultante es entonces más blando.

En general se continúa la esterificación hasta que se obtiene un índice de acidez correspondientemente bajo. El índice de acidez se determina en este sentido (como siempre en el contexto de la presente solicitud) según la norma DIN EN ISO 2114. Han resultado prácticos índices de acidez inferiores a 50 mg/g. Con frecuencia se consiguen aún mejores resultados, cuando es el índice de acidez inferior a 30 mg/g y en particular cuando es inferior a 10 mg/g. El ácido libre puede provocar la formación indeseada de amidas, anhídridos carboxílicos y puede producir con ello también efectos de cristalización indeseados. Si se cumplen, sin embargo, las indicaciones anteriores con respecto al índice de acidez, entonces puede minimizarse el riesgo de reticulación.

En general ascenderá la temperatura de transición vítrea de los prepolímeros obtenidos a aproximadamente de 0 a 40 °C, con frecuencia se encontrará ésta en el intervalo entre 10 y 30 °C. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, tienen los dioles vecinales usados de acuerdo con la invención el efecto de que la temperatura de transición vítrea puede reducirse de manera significativa.

En una forma de realización alternativa, en lugar de una policondensación del componente ácido hidroxicarboxílico en presencia del diol vecinal puede realizarse también una condensación para dar un polímero u oligómero de poli(ácido hidroxicarboxílico) con las condiciones mencionadas anteriormente y solo a continuación una reacción con un diol o un reactivo, con el que reacciona el extremo carboxi terminal del polímero u oligómero de poli(ácido hidroxicarboxílico) para dar un éster de ácido carboxílico. Este reactivo debe contener entonces adicionalmente un grupo hidroxilo o un precursor de esto, para que se produzca un prepolímero con dos grupos OH terminales.

De manera análoga al párrafo anterior puede generarse también un prepolímero con dos grupos carboxilato terminales. En este sentido se realiza entonces una reacción de los grupos hidroxilo del polímero u oligómero de poli(ácido hidroxicarboxílico) con un ácido dicarboxílico, un anhídrido dicarboxílico o un reactivo con el que reacciona el extremo hidroxilo terminal del polímero u oligómero de poli(ácido hidroxicarboxílico) para dar un éster de ácido carboxílico. Este reactivo debe contener entonces adicionalmente un grupo carboxi o un precursor de esto, para que se produzca un prepolímero con dos grupos carboxi terminales. Con un prepolímero de este tipo puede realizarse por ejemplo con polioles y similares un alargamiento de la cadena.

Realización de la etapa C):

Tal como se ha explicado ya anteriormente, con respecto a los diisocianatos que van a usarse para la preparación de los poliesteruretanos de acuerdo con la etapa C) no ha de prestarse atención a especificaciones demasiado altas. Por ejemplo pueden usarse los siguientes diisocianatos o mezclas de los mismos: 2,4-toluendiisocianato (2,4-TDI), 2,6-toluendiisocianato (2,6-TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianatodifenilmetano (4,4'-MDI), 2,4'-diisocianatodifenilmetano (2,4'-MDI), difenilmetandiisocianato polimérico (pMDI), hexametilendiisocianato (HMDI).

El desarrollo del alargamiento de la cadena se determina mediante la cantidad de diisocianatos usados. Tal como se explicado ya anteriormente, son de gran importancia también los grupos terminales del prepolímero preparado de acuerdo con la etapa B) para el proceso de alargamiento de la cadena. La reacción de alargamiento de la cadena entre cantidades aproximadamente equimolares de diisocianato y prepolímeros con hidroxilo terminal primarios se desarrolla muy rápidamente. La adición de diisocianatos a grupos OH secundarios se desarrolla sin catalizador, sin embargo de manera comparativamente lenta.

Debido a que está presente en el prepolímero obtenido de acuerdo con la etapa B) en general aún catalizador en cantidad suficiente, ya no debe añadirse ningún catalizador adicional de manera correspondiente para la etapa C). A este respecto se parte de que en general el prepolímero debía contener de acuerdo con la etapa B) al menos el 50 % de la cantidad de catalizador usada de manera originaria.

La copolimerización de acuerdo con la etapa C) se realiza a una temperatura de aproximadamente 130 a 240 °C, habitualmente entre 140 y 180 °C. La copolimerización de acuerdo con la etapa C) puede realizarse también con presión reducida; en particular entonces son prácticas las temperaturas mencionadas anteriormente de 140 a 180 °C.

Tal como ya en la etapa B) descrita anteriormente puede reducirse también en la etapa C) la presión hasta 10 mbar. Con frecuencia ascenderá la presión, sin embargo, a no menos de 20 mbar. Además se realizará la reacción como también la reacción de acuerdo con la etapa B) bajo atmósfera de gas protector.

La copolimerización de acuerdo con la etapa C) se realiza preferentemente en la masa fundida. Para lograr esto, puede ser necesaria una presión reducida. En la masa fundida puede usarse ventajosamente una mezcladora para el mezclado de los asociados de reacción.

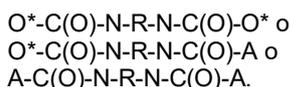
Habitualmente se realiza la reacción de acuerdo con la etapa C) hasta que se haya realizado la reacción completa del diisocianato. Los tiempos de reacción ascienden habitualmente a entre 20 minutos y 3 horas, con frecuencia serán adecuados tiempos de reacción de 30 minutos a 2 horas.

La masa molar promediada en número M_n del poliesteruretano preparado asciende normalmente a de 6.000 a 50.000

y se encuentra con frecuencia en el intervalo de 8.000 a 20.000 g/mol. La masa molar promediada en peso M_w asciende normalmente a de 6.000 a 70.000 g/mol y con frecuencia a de 10.000 a 50.000 g/mol. La polidispersidad asciende habitualmente a entre 1,5 y 2,5, en particular de 1,8 a 2,2. La masa molar promediada en peso y la masa molar promediada en número se determinan (como siempre en el contexto de la presente solicitud) por medio de cromatografía de permeación en gel en 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol. La calibración se realiza en este sentido por medio de patrones de PMMA.

Las temperaturas de transición vítrea de los poliesteruretanos son en comparación con las de los prepolímeros de acuerdo con la etapa B) algo elevadas y ascienden en general a de 30 a 60 °C; con frecuencia se encuentran éstas entre 40 y 55 °C. Las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión (como siempre en el contexto de la presente solicitud) se determinan por medio de DSC bajo flujo de nitrógeno débil en pequeñas calderas de aluminio, ascendiendo la velocidad de calentamiento a 10 K/min.

Debido a que se ha explicado en detalle anteriormente la preparación del poliesteruretano de acuerdo con la invención, debe indicarse a continuación de nuevo la estructura química que presenta los poliesteruretanos obtenidos en el procedimiento descrito anteriormente. Independientemente de las características representativas de la reivindicación principal puede describirse por tanto el poliesteruretano de acuerdo con la invención de la siguiente manera: El poliesteruretano presenta unidades de poli(ácido α -hidroxicarboxílico) y/o poli(ácido β -hidroxicarboxílico) (esterificadas), además presenta grupos éster que se basan en el componente diol vecinal y finalmente grupos poliuretano que se basan en los diisocianatos. Otros grupos funcionales no están contenidos en general. Con otras palabras puede describirse el poliesteruretano de acuerdo con la invención como copolímero de unidades de poli(ácido α -hidroxicarboxílico) y/o unidades de poli(ácido β -hidroxicarboxílico), que están unidas entre sí a través de un ligador L, aplicándose para L que éste puede seleccionarse de una de las siguientes agrupaciones:



En el presente documento, A representa $O^{**}-CH(R')-CH(R'')-O^{**}$, estando unido uno de los dos átomos de oxígeno designados con O^{**} al grupo $C(O)-N-R-N-C(O)$ y el otro átomo de oxígeno designado con O^{**} a uno de los dos extremos terminales del prepolímero preparado en la etapa B). Lo correspondiente se aplica cuando el diol vecinal contiene grupos alcohol terciarios.

Los átomos de oxígeno designados con O^* representan igualmente los átomos de oxígeno de uno de los dos extremos terminales del prepolímero preparado en la etapa B).

R, R' y R'' se definen tal como se ha explicado anteriormente.

El aspecto de no añadir a la formulación de adhesivo concretamente ningún caucho, sin embargo en lugar de eso utilizar una formulación de adhesivo con un polímero base, que contiene el poliesteruretano de acuerdo con la invención o está constituido por éste, representa un tercer aspecto independiente de la presente solicitud. Así se usan las propiedades ventajosas del poliesteruretano de acuerdo con la invención (a base de un diol vecinal con al menos un grupo hidroxil secundario o terciario) en cualquier composición de adhesivo. Sin embargo, en composiciones de adhesivo pueden mejorarse aún las propiedades ventajosas del poliesteruretano de acuerdo con la invención mediante uso simultáneo con un caucho - tal como se explica en el primer aspecto de la invención.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención se realiza la funcionalización del componente ácido hidroxicarboxílico policondensado para dar un polímero que ya no contiene esencialmente grupos carboxilato libres sino en lugar de esto grupos éster, no durante la policondensación del ácido hidroxicarboxílico sino solo tras la preparación de un ácido hidroxicarboxílico policondensado, en particular tras la obtención de un ácido láctico oligomérico. En este sentido puede realizarse por ejemplo también una reacción de los grupos carboxilato y/o hidroxil libres para dar grupos éster mediante una reacción del componente ácido hidroxicarboxílico policondensado con un diepóxido, realizándose una apertura de anillo y un alargamiento de la cadena que acompaña a esto.

Mediante el diepóxido puede realizarse en particular un alargamiento de la cadena con segmentos que presentan un peso molecular promediado en peso en el intervalo de 200 a 20000 g/mol, en particular de 500 a 15000 g/mol, por ejemplo de 2500 a 8000 g/mol.

Así puede hacerse reaccionar, por ejemplo, ácido láctico oligomérico con JONCRYL4368-CS, que puede obtenerse por la empresa BASF SE. En este sentido se trata de un polímero reactivo epoxidado multifuncional a base de copolímeros de acrilato/estireno, que se ha formulado especialmente para las aplicaciones de PLA y PET en la industria alimentaria (autorización de EU/FDA; FDA: Food and Drug Administration). JONCRYL4368-CS es un agente alargador de la cadena polimérico con una masa molar promediada en peso M_w de 6800 g/mol y un peso equivalente de los grupos epóxido de 285 g/mol. Mediante la reacción con JONCRYL4368-CS puede elevarse la estabilidad hidrolítica.

Los polímeros preparados por medio de esta variante pueden usarse en una composición de adhesivo que además del polímero contiene aún un sistema de agente de pegajosidad/plastificante (por ejemplo de una resina de hidrocarburo y un citrato). La composición de adhesivo contiene entonces, por tanto, un polímero base que como parte constituyente principal presenta un poliésteruretano o que está constituido por este poliésteruretano, y además un plastificante y/o un agente de pegajosidad. Para la definición de la parte constituyente principal, agente de pegajosidad y plastificante se aplica lo mencionado en el tercer aspecto (con la diferencia de que en lugar del poliésteruretano aparezca el polímero explicado anteriormente y a la inversa). La composición de adhesivo según el cuarto aspecto presenta altas resistencias con al mismo tiempo buena flexibilidad y puede usarse de igual manera que las composiciones de adhesivo según el segundo y tercer aspecto.

Como alternativa, de acuerdo con el cuarto aspecto, para el alargamiento de la cadena puede realizarse también una reacción de los grupos carboxilato y/o hidroxilo libres para dar grupos éster mediante una reacción del componente ácido hidroxicarboxílico policondensado con un poli(ácido β -hidroxialcanoico) (por ejemplo poli(ácido β -hidroxibutírico)), un poliéster de un diol y un ácido dicarboxílico (por ejemplo poli(succinato de butileno) o un polioliol. Como componente ácido hidroxicarboxílico policondensado puede usarse en este sentido tanto un compuesto polimérico u oligomérico con exactamente un grupo OH terminal y exactamente un grupo carboxi terminal, como también aquellos con dos grupos carboxi (en particular en el caso de los polioles) o dos grupos OH. A este respecto, además de la esterificación directa en el caso del poli(ácido β -hidroxialcanoico) y del poliéster de un diol y un ácido dicarboxílico puede realizarse también una transesterificación. Desde puntos de vista de sostenibilidad es especialmente interesante la reacción del componente ácido hidroxicarboxílico policondensado con poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) y poli(succinato de butileno).

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición de adhesivo de acuerdo con la invención. En particular, la composición de adhesivo de acuerdo con la invención según el segundo y tercer aspecto de la invención permite un uso variado. En particular puede usarse este adhesivo en el procesamiento de la madera y muebles o bien en la industria de la madera y muebles, en la industria del transporte y de la construcción, en la industria textil, en la industria de la higiene (por ejemplo producción de pañales, compresas y similares), en la industria del procesamiento de papel y la industria del envasado de papel (por ejemplo producción o bien procesamiento de etiquetas adhesivas, bandas adhesivas, envases de papel y/o cartón, tal como por ejemplo envases de alimentos, etiquetado directo de alimentos y similares) así como en el sector de montaje.

Otras configuraciones, modificaciones y variaciones de la presente invención pueden distinguirse y realizarse sin más por el experto con la lectura de la descripción, sin que éste abandone a este respecto el contexto de la presente invención.

La presente invención se explica en más detalle a continuación aún por medio de figuras y varios ejemplos.

I. Prepolímero de poli(ácido láctico) y poliésteruretano

Ejemplo 1 - Preparación de prepolímero de oligo(ácido láctico) (ejemplo comparativo)

En un matraz de tres cuellos (500 ml) equipado con un agitador KPG, pieza de reducción, columna Vigreux, puentes de destilación, recipiente y una trampa de enfriamiento se calientan 3,3308 mol de ácido L-láctico libre de agua bajo nitrógeno hasta 130 °C. Cuando se alcanza la temperatura, se añade el 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad del ácido láctico, $ZnCl_2$ en tolueno como catalizador y se agita la mezcla de reacción durante 1 hora bajo nitrógeno. Como estabilizador se usó Ultrinox 626 (1 % en peso con respecto al prepolímero). Entonces se eleva la temperatura hasta 150 °C y después de que se haya conseguido la temperatura, se reduce la presión lentamente hasta 20 mbar. Tras dos horas se eleva la temperatura hasta 180 °C. El tiempo de reacción total asciende a 24 h.

Rendimiento: 95 % (con respecto a la masa total); $M_n=3900$ g/mol, $M_w=7400$ g/mol, polidispersidad=1,9; índice de acidez (SZ) = 10 mg/g de KOH, índice de OH (OHZ) = 45 mg/g; $T_g=36,7$ °C; $T_c=107$ °C; $T_m=136$ °C

Ejemplo 2 - Preparación de prepolímero de oligo(ácido láctico) (ejemplo comparativo)

La reacción se realiza como en el ejemplo 1, a diferencia de esto se usan sin embargo 3,33 mol de ácido DL-láctico libre de agua (relación: 80 % de ácido L-láctico / 20 % de ácido D-láctico), 1 % en peso (con respecto a la cantidad del ácido láctico) de acetilacetato de zirconio(IV) ($Zr(acac)_4$) en tolueno como catalizador y como estabilizador Irganox 1010 (% en peso con respecto al prepolímero).

Rendimiento: 97 % (con respecto a la masa total); $M_n=4800$ g/mol, $M_w=8500$ g/mol, polidispersidad=1,72; índice de acidez (SZ) = 10 mg/g de KOH, índice de OH (OHZ) = 23 mg/g; $T_g=31,5$ °C

Ejemplo 3 - Preparación de prepolímero de oligo(ácido láctico) (ejemplo comparativo)

La reacción se realiza como en el ejemplo 2, a diferencia de esto se usan sin embargo 3,33 mol de ácido DL-láctico libre de agua (relación: 50 % de ácido L-láctico / 50 % de ácido D-láctico).

Rendimiento: 97 % (con respecto a la masa total); Mn=5300 g/mol, Mw=9000 g/mol, polidispersidad=1,75; índice de acidez (SZ) = 10 mg/g de KOH, índice de OH (OHZ) = 23 mg/g; Tg=29,7 °C

5 Ejemplos 4 a 21 - Preparación de prepolímero de oligo(ácido láctico) con OH terminal

La reacción se realiza según una de las variantes de procedimiento siguientes. Los productos de partida y condiciones de procedimiento concretos están expuestos en la tabla 1.

10 Procedimiento general A:

Etapa parcial (i): tal como en el ejemplo 1 se calientan 3,33 mol de ácido láctico libre de agua (en la relación de isómeros indicada en la tabla 1) y el diol bajo nitrógeno hasta 130 °C. Cuando se alcanza la temperatura, se añade el catalizador (en tolueno) y la mezcla de reacción se agita durante 1 hora bajo nitrógeno.

15 Etapa parcial (ii): Entonces se eleva la temperatura hasta 150 °C y después de que se haya conseguido la temperatura, se reduce la presión lentamente hasta 20 mbar.

Tal como en todos los procedimientos generales indicados a continuación se refiere la cantidad de diol y la cantidad del catalizador a la cantidad de ácido láctico usado.

20 Procedimiento general B:

Etapa parcial (i): tal como en procedimiento A

Etapa parcial (ii) tal como en procedimiento A; Duración: 2 horas

25 Etapa parcial (iii) Se realiza entonces otro aumento de la temperatura hasta 180 °C.

Procedimiento general C:

Etapa parcial (i): tal como en procedimiento A, sin embargo se calienta hasta 150 °C.

30 Etapa parcial (ii): La temperatura se eleva en el intervalo de 3 h gradualmente hasta 200 °C y la presión se ajusta hasta 100 mbar. A continuación se agita la mezcla de reacción durante otra hora a 200 °C y con 50 mbar.

Procedimiento general D:

35 Etapa parcial (i): tal como en procedimiento A

Etapa parcial (ii): La temperatura se eleva hasta 160 °C y después de que se alcance la temperatura, se reduce la presión lentamente hasta 20 mbar y se mantiene durante 2 h.

Etapa parcial (iii): Entonces se realiza otro aumento de la temperatura hasta 180 °C.

40 Procedimiento general E:

Etapa parcial (i): tal como en el ejemplo 1 se calientan 3,33 mol de ácido láctico libre de agua (en la relación de isómeros indicada en la tabla 1) y el diol con nitrógeno hasta 160 °C y se mantienen durante 75 minutos a esta temperatura. Entonces se añade el catalizador (en tolueno) y se agita durante otros 90 minutos a esta temperatura.

45 Etapa parcial (ii): A continuación se reduce la presión lentamente hasta 500 mbar y se mantiene la mezcla de reacción durante 0,5 h en estas condiciones. Después sigue otra reducción de la presión hasta 20 mbar; la mezcla se agita entonces durante 1 h a 160 °C. Etapa parcial (iii): Entonces se realiza otro aumento de la temperatura hasta 180 °C.

50

Tabla 1:

Ejemplo	Procedimiento	Diol	Isómero de ácido láctico	Cantidad de diol [mol %]	Catalizador (cat.)	Cantidad de cat. [% en peso]	Tiempo de reacción total
4	A	1,4-Butanodiol	D/L 0/100	2	Zr(acac) ₄	0,5	8 h
5	B	1,4-Butanodiol	D/L 50/50	2	Zr(acac) ₄	1	24 h
6	C	1,4-Butanodiol	D/L 50/50	2	Zn(acac) ₄	1	5 h
7	C	1,4-Butanodiol	D/L 20/80	2	Zn(acac) ₄	1	5 h
8	B	1,4-Butanodiol	D/L 20/80	2	Zn(acac) ₄	1	7 h
9	B	1,4-Butanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	8 h
10	D	1,4-Butanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	9 h
11	B	1,4-Butanodiol	D/L 20/80	4	Ti(OBu) ₄	0,5	8 h
12	B	2-Etil-1,3-hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OPr) ₄	0,5	8 h
13	B	2-Etil-1,3-hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OPr) ₄	0,5	11 h
14	B	Trimetilolpropano	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	8 h
15	B	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OPr) ₄	0,5	8 h
16	B	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	8 h
17	B	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	14 h
18	E	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	15 h
19	B	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	17 h
20	B	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(OBu) ₄	0,5	21 h
21	B	1,2-Hexanodiol	D/L 20/80	2	Ti(acac) ₂ (OPr) ₂	0,5	11 h

Los prepolímeros obtenidos de esta manera tienen los parámetros de acuerdo con la tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Rendimiento [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Polidispersidad	Índice de acidez (SZ) [mg/g de KOH]	Índice de OH (OHZ) [mg/g]	T _g [°C]
4	95	2000	3500	1,75	25	45	14
5	97	2000	3500	1,75	25	45	14
6	80	1700	2700	1,60		62	27,6
7	86	1400	2400	1,68		80	29
8	80	2200	3800	1,76		51	28,5
9	78	2800	4400	1,54		45	20
10	78	2400	3700	1,54	40	50	18
11	79	2200	3800	1,69	30	46	15
12	66	2400	3500	1,44		23	27,4
13	66	5000	8800	1,78		23	31,4
14	79	2600	3700	1,39		43	22,5
15	72	6200	10000	1,59		18	31,4
16	79	3700	5500	1,49	7	30	22
17	79	3500	5600	1,57	17	32	25,4
18	74	4400	7000	1,58	7	49	28
19	91	4600	7200	1,50	8	46	27
20	79	4100	5700	1,65	13	48	21,4
21	79	2900	4700	1,60		40	22,3

5 Ejemplos 22 - 39 - Preparación de poliesteruretano

La reacción se realiza según una de las variantes de procedimiento siguientes. Los productos de partida, condiciones de procedimiento y parámetros concretos de los poliesteruretanos obtenidos están expuestos en la tabla 3.

10 Procedimiento general F:

El prepolímero de oligo(ácido láctico) con OH terminal se funde con vacío parcial (20 mbar) a de 150 a 160 °C. Tras la fusión se eleva el vacío parcial y se alimenta la cantidad equimolar calculada del diisocianato gota a gota bajo argón como atmósfera protectora. El tiempo de adición gota a gota total asciende a 50 minutos. Tras la adición de isMDI se agita posteriormente la mezcla hasta conseguir el tiempo de reacción total a de 150 a 160 °C.

15 Procedimiento general G:

Realización como en el procedimiento F. Sin embargo asciende el tiempo de adición gota a gota a de 5 a 10 minutos (solo en el ejemplo 27 a 15 minutos y en el ejemplo 30 y x: 20 minutos).

20 Procedimiento general H:

Realización como en el procedimiento F. Sin embargo se funde a 160 °C y 20 mbar y el tiempo de adición gota a gota asciende a 40 minutos.

25 Procedimiento general I:

Realización como en el procedimiento H. Sin embargo asciende el tiempo de adición gota a gota a de 150 a 160 minutos (solo en el ejemplo 34: 220 minutos).

30 Procedimiento general J:

Realización como en el procedimiento K. Sin embargo se funde a 140 a 150 °C y se eleva la temperatura tras la adición gota a gota del diisocianato.

5 Procedimiento general K:

10 El prepolímero de oligo(ácido láctico) con OH terminal se funde con vacío parcial (20 mbar) a 130 °C. Tras la fusión se eleva el vacío parcial y se alimenta la cantidad equimolar calculada del diisocianato gota a gota bajo argón como atmósfera protectora. Tras 10 minutos de la dosificación se eleva la temperatura hasta 180 °C y se realiza simultáneamente otra dosificación del TMDI bajo argón. El tiempo de adición gota a gota total asciende a de 15 a 20 minutos. Tras la adición del diisocianato se agita posteriormente la mezcla de reacción hasta la obtención del tiempo de reacción total a 180 °C bajo argón.

15 Procedimiento general L:

20 El prepolímero de oligo(ácido láctico) con OH terminal se funde con vacío parcial (20 mbar) a 170 °C. Entonces se añadieron 2 gotas de $Ti(OBu)_4$ y se agitó a vacío con vacío parcial (20 mbar) durante aprox. 30 min a 170 °C. Después se eleva el vacío parcial y se alimenta la cantidad equimolar calculada del diisocianato gota a gota bajo argón como atmósfera protectora. El tiempo de adición gota a gota total asciende a 40 minutos.

Tabla 3:

Ejemplo	Procedimiento	Prepolímero del ejemplo	Diisocianato*	Tiempo de reacción total	Rendimiento [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Polidispersidad	T _g [°C]
(22) ^a	F	4	MDI	40 min	97	3100	5800	1,85	53,9
(23) ^a	F	5	MDI	20 min	97	2700	4800	1,75	17,2
(24) ^a	H	6	isMDI	50 min	99	3600	6500	1,8	46,8
(25) ^a	F	7	isMDI	1 h	99	6400	12800	2,01	58,3
(26) ^a	K	8	TMDI	2,5 h	99	3400	5800	1,72	23,8
(27) ^a	G	9	isMDI	30 min	99	7200	13200	1,83	52,1
(28) ^a	G	10	isMDI	30 min	99	4800	8700	1,80	49,7
(29) ^a	G	11	isMDI	30 min	99	8500	17300	2,03	56,9
30	G	12	isMDI	2 h	99	7000	12600	1,98	59,1
31	J	13	isMDI	2 h	99	14300	47900	3,35	50,9
(32) ^a	G	14	isMDI	30 min	99	3300	6700	2,04	33,8
33	J	15	isMDI	135 min	99	18500	49600	2,69	50,1
34	G	16	isMDI	20 min	99	10700	23300	2,18	52,5
35	L	17	isMDI	70 min	99	12000	24600	2,47	54,2
36	G	18	isMDI	2 h	99	16200	34400	2,13	51,2
37	I	19	isMDI	3 h	99	19500	43100	2,21	53,2
38	I	20	isMDI	4 h	99	14700	30800	2,09	53,3
39	H	21	isMDI	70 min	99	7000	12900	1,85	54,8

^a) no de acuerdo con la reivindicación

*) MDI = difenilmetandisocianato, DESMODUR®44M (Bayer Material-Science AG, contenido en NCO aprox. 33,6 % en peso) no se añade gota a gota sino como sólido
 isMDI = difenilmetandisocianato con alta proporción del isómero 2,4', DESMODUR®2460M (Bayer MaterialScience AG, contenido en NCO aprox. 33,6 % en peso)
 TMDI = mezcla 1:1 de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, VESTANAT®TMDI (Evonik Industries, contenido en NCO aprox. 40 % en peso) en tolueno

II. Composiciones de adhesivo

11.1 Aditivos con polímeros de estructura principal sin poliesteruretano (ejemplos comparativos):

5 Ejemplo 40

Se funde ácido láctico oligomérico (M_n 3700 g/mol, $M_w=6900$ g/mol, polidispersidad=1,84; preparado tal como en el ejemplo 2 sin embargo con $Ti(Bu)_4$ como catalizador) a 180 °C. Tras la fusión se alimenta con JONCRYL4368-CS bajo argón como atmósfera protectora. La concentración de JONCRYL4368-CS ascendía a 2,5 o bien al 5 % en peso con respecto a la cantidad del ácido láctico oligomérico. El tiempo de reacción total asciende a 90 min.

Por medio de CPG se determinaron las masas molares de los polímeros obtenidos y sus distribuciones de masa molar. Los elugramas registrados por medio de CPG muestran una distribución bimodal. La distribución de masa molar es con 2,97 y 4,3 correspondientemente amplia. Además de la proporción de peso molecular más alto, las muestras preparadas presentaban una proporción de compuestos de bajo peso molecular. Las masas molares M_n se encuentran con las proporciones de alto peso molecular de ambas muestras en 46300 y 43000 g/mol y M_w en 60600 y 63000 g/mol. La proporción de bajo peso molecular presenta valores M_n de 3900 y 3600 g/mol así como valores M_w de 6300 g/mol y 5700 g/mol. Los valores de la proporción de bajo peso molecular corresponden a los valores de los materiales de partida. Las masas molares totales de las dos muestras eran M_n 4660 g/mol y 4660 g/mol así como M_w 11400 y 20400 g/mol. Los productos tras la reacción son materiales amorfos con una T_g de 35 °C.

Mediante la modificación con JONCRYL se observa, en particular con una proporción del 5 % en peso, una influencia positiva sobre la pegajosidad propia de la formulación de adhesivo. Como formulación de adhesivo se usó además del 25 % en peso del polímero el 45 % en peso de resina de hidrocarburo, el 30 % en peso de citrato y el 1 % en peso de antioxidante. Las formulaciones de los polímeros con distinta proporción de JONCRYL se sometieron a ensayo por medio del ensayo de desprendimiento de 180° para determinar su resistencia a la adhesión. El resultado de la formulación del polímero con la proporción más alta muestra tanto un valor en el intervalo de referencia (véase la figura 2), como también una imagen de rotura mejorada. En las dos formulaciones de los polímeros JONCRYL puede determinarse la rotura por cohesión en una proporción muy grande. En el caso de referencia existe, por el contrario, exclusivamente rotura por adhesión.

Ejemplo 41

En un matraz de tres cuellos, equipado con un puente de destilación, una entrada de gas, un recipiente, un cuentaburbujas (o trampa de enfriamiento) y un agitador magnético con baño de aceite, se fundió poli(ácido láctico) (M_n 3600 g/mol; preparado como en el ejemplo 2 sin embargo con $Ti(Bu)_4$ como catalizador) con poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) en la relación 50:50 y con el 0,5 % en peso de $Zr(acac)_4$ como catalizador. La reacción se realizó durante 8 h bajo atmósfera de nitrógeno o vacío.

El copoliéster de poli(ácido láctico) y poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato), preparado bajo atmósfera de nitrógeno presentaba una polidispersidad de 3,17 y una distribución bimodal, una masa molar M_n de 4200 g/mol y una masa molar M_w de 13400 g/mol. El copoliéster, que se preparó a vacío, tiene una masa molar M_n de 3800 g/mol, M_w de 10700 g/mol y una polidispersidad de 2,82.

Como formulación de adhesivo se usó además del 25 % en peso del polímero el 45 % en peso de resina de hidrocarburo, el 30 % en peso de citrato y el 1 % en peso de antioxidante.

Ejemplo 42

La reacción se realiza como en el ejemplo 41, sin embargo se usa en lugar de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) poli(succinato de butileno).

El copoliéster es un polímero parcialmente cristalino con una transición vítrea a - 13,4 °C. Una transición vítrea individual indica que los segmentos amorfos son muy compatibles, lo que podría haber conducido a la formación de una fase amorfa mezclada. El punto de fusión del copolímero se determinó a 82 °C.

Como formulación de adhesivo se usó además del 25 % en peso del polímero el 49 % en peso de resina de hidrocarburo y el 26 % en peso de citrato. Para la evaluación de la pegajosidad propia de los adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión se determinó la pegajosidad de bucle, *loop tack*. Pudieron conseguirse ya valores satisfactorios.

Ejemplo 43

En un matraz de tres cuellos, equipado con un puente de destilación, una entrada de gas, un recipiente, un cuentaburbujas (o trampa de enfriamiento) y un agitador magnético con baño de aceite, se fundió poli(ácido láctico) (M_n 3600 g/mol; preparado como en el ejemplo 2 sin embargo con $Ti(Bu)_4$ como catalizador) o poli(ácido láctico)

modificado con dos extremos carboxi terminales (preparados mediante condensación de ácido láctico con el 2 % en mol de ácido adípico) y polioli en la relación en peso 4:1 así como $Zr(acac)_4$ o $Zn(acac)_2$ como catalizador y se agitó durante 8 h con atmósfera de nitrógeno. Como polioli pueden usarse polietilenglicoles y polipropilenglicoles.

5 Como formulación de adhesivo se usó además del 25 % en peso del polímero el 49 % en peso de resina de hidrocarburo y el 26 % en peso de citrato. Para la evaluación de la pegajosidad propia de los adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión se determinó la pegajosidad de bucle, *loop tack*. Pudieron conseguirse ya valores satisfactorios.

10 II.2 Adhesivos a base de poliesteruretanos:

Por medio de siete ejemplos de formulación se aclara la invención tanto con respecto a las materias primas como también a las formulaciones. La valoración se basa en los resultados del ensayo de desprendimiento de 180° según FTM 1 (figuras 1 a 3) complementada mediante indicaciones de viscosidad a 140 °C de mediciones de DMA. El criterio de Dahlquist relevante para adhesivos sensibles a la presión del módulo de almacenamiento $G' \leq 3 * 10^5$ Pa a 25 °C y 1 Hz se cumple por todas las formulaciones de adhesivo sometidas a ensayo. Los valores en las condiciones de borde mencionadas se encuentran al menos en $1,53 * 10^3$ Pa y como máximo en $2,47 * 10^5$ Pa.

20 Los poliesteruretanos expuestos en la siguiente tabla 4 como polímeros base X y en comparación con esto PLA puro se procesaron para dar composiciones de adhesivo:

Tabla 4: Polímeros base usados:

Polímero base X	Preparación de acuerdo con el ejemplo	M_n [g/mol]
1 a	1	3900
1V1 a	22	3100
2V1 a	2	4800
2V2 a	3	5300
3V1 a	25	6400
3V2 a	24	3600
3V3 a	23	2700
3V4 a	26	3400
4A	30	7000
4C	31	14300
5A	39	7000
5B	34	10700
5C	38	14700
5D	37	19500
6	32	3300
7 a	40	4660

^{a)} no de acuerdo con la reivindicación

25 Con las fórmulas expuestas en la siguiente tabla 5 se prepararon a base de estos polímeros base composiciones de adhesivo:

Tabla 5: Fórmulas para la formulación de adhesivos de fusión en caliente sensible a la presión

Fórmula	1	2	3	4	5	5v	6
Componente	% en peso						
Polímero base	24,75	24,75	59,50	56,00	35,70	24,75	35,70
Agente de pegajosidad 1	29,70	27,50	0,00	0,00	14,27	19,83	21,40

(continuación)

Fórmula	1	2	3	4	5	5v	6
Agente de pegajosidad 2	14,85	13,75	0,00	0,00	7,13	9,92	0,00
Plastificante 1	29,70	28,00	0,00	0,00	14,27	19,75	14,27
Fórmula	1	2	3	4	5	5v	6
Componente	% en peso						
Plastificante 2	0,00	0,00	39,50	38,00	24,08	19,75	24,08
Caucho	0,00	5,00	0,00	5,00	3,55	5,00	3,55
Estabilizadores	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Agente de pegajosidad 1: Novares TNA120 de la empresa Rütgers (resina de monómeros aromáticos modificados de manera fenólica con un punto de ablandamiento de 120 °C) en fórmula 1 a 5v. Sylvalite RE100F de la empresa Arizona Chemicals (éster de colofonio de pentaeritritol) en fórmula 6.

Agente de pegajosidad 2: Novares TV100 de la empresa Rütgers (resina de hidrocarburo a base de fracciones C9 seleccionadas) Plastificante 1: citrato de tributilo

Plastificante 2: Dynacoll 7250 de la empresa Evonik (un poliésterpoliol) (a continuación designado D7) o Dynacoll Terra EP424.01 de la empresa Evonik (un poliésterpoliol a base del 85 % de materias primas renovables) (a continuación designado Dt; se usó solo para la fórmula 5 en la figura 3)

Caucho: Pearlbond ECO D590 de la empresa Merquinsa (poliuretano aromático, lineal que se basa en polioles a base del 75 % de materias primas renovables; punto de fusión 82 °C, densidad 1,19 g/m³)

Estabilizadores: antioxidante Irganox 1010 de la empresa BASF/Cognis; captador de agua Additiv OF o Additiv TI de la empresa Borchers; agente protector frente a la hidrólisis Hydrostab, Hystab o HG de la empresa Schäfer

Se encontró que en particular la combinación de plastificante y agente de pegajosidad, por ejemplo resina de hidrocarburo con citrato de tributilo, es responsable de la formación de una alta pegajosidad propia. Adicionalmente, la interacción de poliésterpoliol y caucho proporciona más estabilidad con respecto a la cohesión, favoreciendo políesterpolioles igualmente la pegajosidad propia.

Fórmula 1:

Las formulaciones con poli(ácido L-láctico) de acuerdo con el ejemplo 1 como polímero base con la fórmula 1 proporciona valores para la fuerza adhesiva media medida de 0,7 N/pulgada. Este valor representa para esta combinación de materias primas (fórmula 1, tabla 2) al mismo tiempo el máximo - la mayor parte de las formulaciones de esta base presentaban ya déficit con respecto a la homogeneidad o tenían una baja pegajosidad propia de modo que ésta no podía medirse.

Fórmula 2:

Los ensayos con las formulaciones de la fórmula 2 producen valores de fuerza adhesiva notablemente más altos (figura 1). Los valores de la fuerza adhesiva media F_{med} de las formulaciones con los polímeros base 4A, 5B y 5D superan con valores entre 8 y 12 N/pulgada el valor de referencia de la película adhesiva "tesafilm kristall-klar" de la empresa Tesa. Los valores de los dos otros adhesivos de referencia PS1210 N (adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión de la empresa Novamelt con un punto de ablandamiento de aprox. 99 °C y una viscosidad $D = 92,7 \text{ s}^{-1}$) y PS1212 (adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión de la empresa Novamelt con un punto de ablandamiento de aprox. 93 a 97 °C y una viscosidad $D = 92,7 \text{ s}^{-1}$) se encuentran en aprox. de 3 a 4 N/pulgada mas altos. En el mismo orden de magnitud se encuentra igualmente la dispersión de los valores de medición en las formulaciones de las muestras de polímero mencionadas anteriormente.

En la figura 1 muestran las seis barras izquierdas la composiciones de adhesivo que contienen PLA según la fórmula 2 con los polímeros base de acuerdo con la tabla 4. En las denominaciones R2.X, R2 representa la fórmula 2; detrás del punto está indicado el polímero base usado X.

Como resultado puede mantenerse que mediante la adición del caucho pudieron conseguirse mejoras significativas.

Polímero base 5B:

Para el polímero 5B más prometedor de acuerdo con la figura 1 se determinaron para todas las fórmulas indicadas en la tabla 5 (R1 a R5v) los valores de la fuerza adhesiva media F_{med} . Adicionalmente se realizaron mediciones para

algunos otros polímeros base de acuerdo con la tabla 4 (en la figura 2 designado con P.). La figura 2 muestra el resultado: El polímero 5B muestra resultados sorprendentes (barras rellenas de negro en el lado izquierdo). Los valores para el polímero 6 de acuerdo con la fórmula 4 y el polímero 7 de acuerdo con la fórmula 2 se encuentran aún en el intervalo de la película adhesiva "tesafilm kristall-klar". También en este caso muestra la comparación de las fórmulas R3 y R4 que mediante la adición del caucho pueden conseguirse mejoras significativas.

Fórmula 5:

Por medio de la fórmula 5 se sometió a estudio la influencia del peso molecular del polímero base sobre la formulación de adhesivo. En el caso del polímero 5B mostrado en la figura 2 asciende la fuerza adhesiva a $8,7 \pm 0,2$ N/pulgada. La figura 3 muestra los resultados para masa molares promediadas en número, que se han elevado en aprox. el 40 % o bien aprox. 90 %. Se muestra que al menos el aumento en un 40 % conduce a valores otro tanto más altos de la fuerza adhesiva y puede aumentar en aprox. 4 N/pulgada hasta valores entre 12 y 16 N/pulgada, de modo que los valores se encuentran igualados con los de los adhesivos de referencia PS1210 N y PS1212. Se muestra también que mediante variación del "plastificante 2" puede elevarse otra vez la fuerza adhesiva media Fmed (K2.2: D7 = Dynacoll 7250; K2.2: Dt = Dynacoll Terra EP424.01).

Mediciones de la viscosidad compleja:

La tabla 6 indica la viscosidad compleja para las fórmulas explicadas en más detalle anteriormente y un polímero base X dado:

Fórmula	Polímero base X	Viscosidad compl. η^* [mPa s] (DMA; 140 °C)
R1	1 ^a	612,13
	2V1 ^a	802,01
	2V2 ^a	709,22
	3V2 ^a	668,63
	3V3 ^a	617,22
	5B	1351,74
	6	825,08
R2	3V1 ^a	839,57
	3V2 ^a	1009,39
	4C ^a	1516,31
	4A ^a	973,26
	5B	1006,53
	5D	1564,70
	7 ^a	757,12
R3	5B	2991,41
R4	5B	2811,55
	6	2796,43
R5 (D7)*	5B	2546,55
	5C	4528,09
	5D	4314,82
	6	2769,38
R5 (Dt)*	5C	3832,56
	5D	4738,18
R5v	5B	2546,55

ES 2 813 626 T3

(continuación)

Fórmula	Polímero base X	Viscosidad compl. η^* [mPa s] (DMA; 140 °C)
R6 (D7)*	5C	3372,00
R6 (Dt)*	5C	3046,00

^{a)} no de acuerdo con la reivindicación

*) Dt o bien D7 = "plastificante 2" usado

REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo, en particular composición de adhesivo sensible a la presión, que contiene un polímero base, un caucho y además
 5 un plastificante y/o un agente de pegajosidad, en la que el polímero base como constituyente principal contiene un poliesteruretano o está constituido por lé y en la que el poliesteruretano puede obtenerse mediante:
 preparación de un prepolímero mediante policondensación de un componente ácido hidroxicarboxílico, seleccionado de ácidos α -hidroxicarboxílicos libres, ácidos β -hidroxicarboxílicos libres y dímeros cíclicos de los ácidos α -
 10 hidroxicarboxílicos, en presencia de una cantidad subestequiométrica de un diol, o bien seleccionados de dioles vecinales con al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario o seleccionados de dioles ramificados en la estructura principal de carbono, sustituidos con alquilo o sustituidos con cicloalquilo con al menos 5 átomos de carbono, a una temperatura superior a 100 °C y en presencia de un catalizador, y posterior reacción del prepolímero obtenido con un diisocianato, de modo que se produce una reacción de los grupos hidroxilo libres del prepolímero con los grupos isocianato.
 15
2. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el poliesteruretano se ha preparado a partir de ácido D-láctico y ácido L-láctico o una correspondiente lactida como componente ácido α -hidroxicarboxílico y el polímero base está constituido esencialmente por este poliesteruretano.
 20
3. Composición de adhesivo según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición de adhesivo contiene el polímero base, el caucho, el plastificante y el agente de pegajosidad, ascendiendo la proporción del polímero base a al menos el 10 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso y de manera especialmente preferente del 25 al 55 % en peso,
 25 la proporción del plastificante a como máximo el 70 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso y de manera especialmente preferente del 15 al 50 % en peso y la proporción del agente de pegajosidad a como máximo el 70 % en peso, preferentemente del 15 al 60 % en peso y de manera especialmente preferente del 25 al 55 % en peso y la proporción del caucho a hasta el 25 % en peso, preferentemente del 0,5 al 15% en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 7 % en peso.
 30
4. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el caucho es un elastómero termoplástico.
 35
5. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el diol se selecciona de alquildioles y polialquilenglicoles ramificados.
 40
6. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el plastificante se selecciona del grupo de ésteres de ácido hidroxicarboxílico, en particular ésteres trialquílicos de ácido cítrico, ésteres de ácido dicarboxílico acíclicos, triacilgliceroles epoxidados y monoésteres, de poliésteres y de poliesterpolioles.
 45
7. Poliesteruretano que puede obtenerse mediante el procedimiento con las siguientes etapas:
 50 A) facilitar un diol vecinal con al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario, un diisocianato y un componente ácido hidroxicarboxílico, seleccionado de ácidos α -hidroxicarboxílicos libres, ácidos β -hidroxicarboxílicos libres y dímeros cíclicos de los ácidos α -hidroxicarboxílicos,
 B) preparar un prepolímero esencialmente lineal mediante policondensación del componente ácido hidroxicarboxílico en presencia de una cantidad subestequiométrica del diol a una temperatura superior a 100 °C y en presencia de un catalizador;
 C) hacer reaccionar el prepolímero obtenido en la etapa B) con el diisocianato, de modo que se produce una
 55 reacción de los grupos hidroxilo libres del prepolímero con los grupos isocianato.
8. Poliesteruretano según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** en la etapa A) se facilita como componente ácido hidroxicarboxílico una mezcla de los ácidos D- y L-hidroxicarboxílicos o de los dímeros cíclicos que se corresponden con ellos, en particular en una relación en peso de D:L de 1:9 a 9:1.
 60
9. Poliesteruretano según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en la etapa A), como componente ácido hidroxicarboxílico se facilitan ácido láctico o lactida.
 65
10. Poliesteruretano según una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado por que

el componente ácido hidroxicarboxílico se selecciona de ácidos α -hidroxicarboxílicos libres y/o ácidos β -hidroxicarboxílicos libres y la etapa B) se realiza al menos temporalmente con presión reducida.

- 5 11. Poliesteruretano según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
como diol vecinal se facilita un diol de fórmula $R'-CH(OH)-CH(OH)-R''$, en donde R' y R'' pueden ser iguales o distintos o pueden estar unidos entre sí de manera cíclica y se seleccionan de grupos alquilo, grupos aralquilo, grupos arilo e hidrógeno con la condición de que esté contenido al menos un grupo hidroxilo secundario.
- 10 12. Poliesteruretano según la reivindicación anterior,
caracterizado por que
como diol vecinal se usa un diol con un punto de ebullición superior a 200 °C.
- 15 13. Poliesteruretano según una de las dos reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
como diol vecinal se usa un diol, en el que R' es hidrógeno o un resto alquilo y R'' es un resto alquilo o en donde R' y R'' forman juntos un grupo alquilenilo.
- 20 14. Poliesteruretano según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por que
la cantidad de sustancia del diisocianato usado en la etapa C) es esencialmente equimolar a la cantidad de los grupos OH libres del prepólimero.

FIG. 1

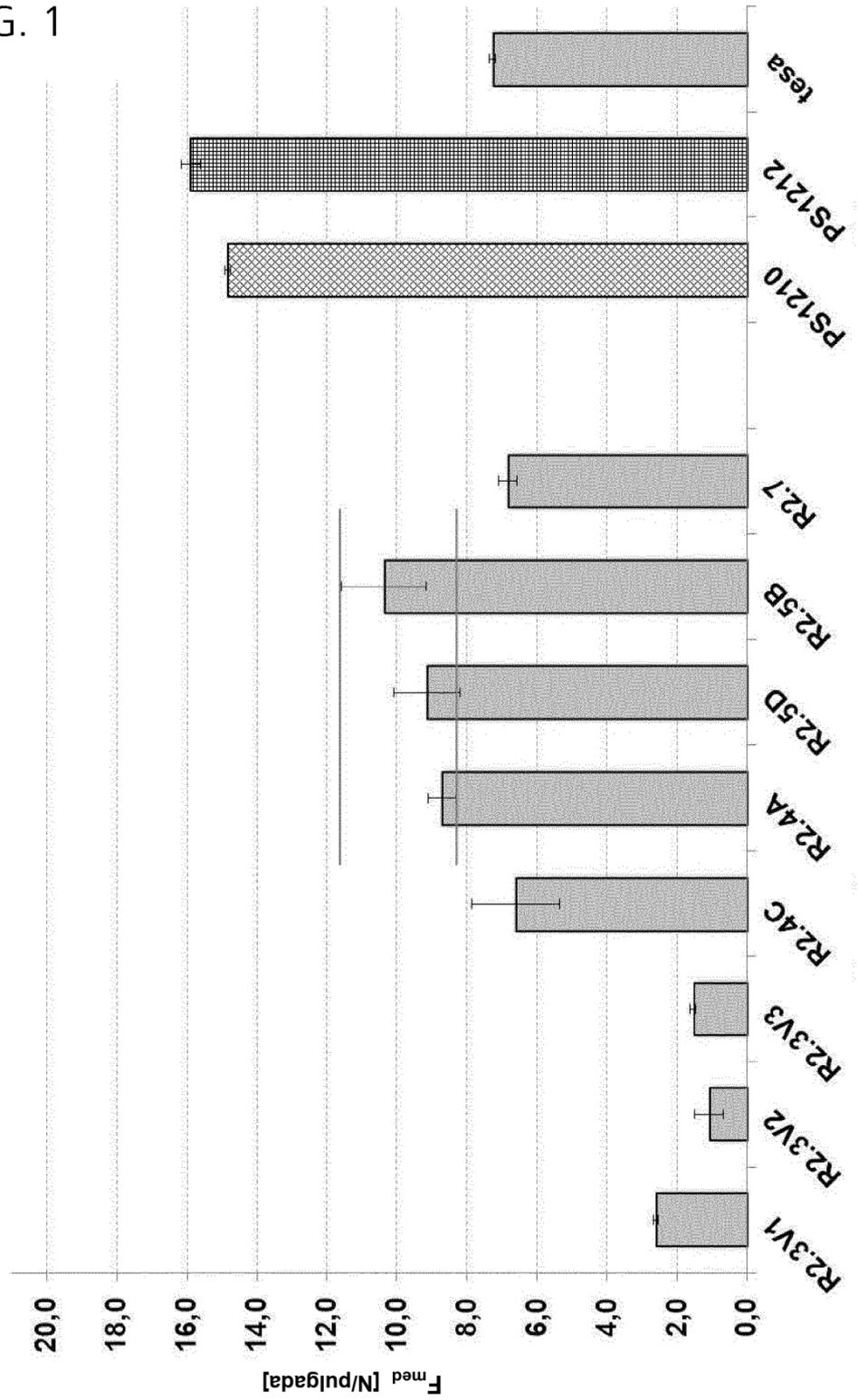


FIG. 2

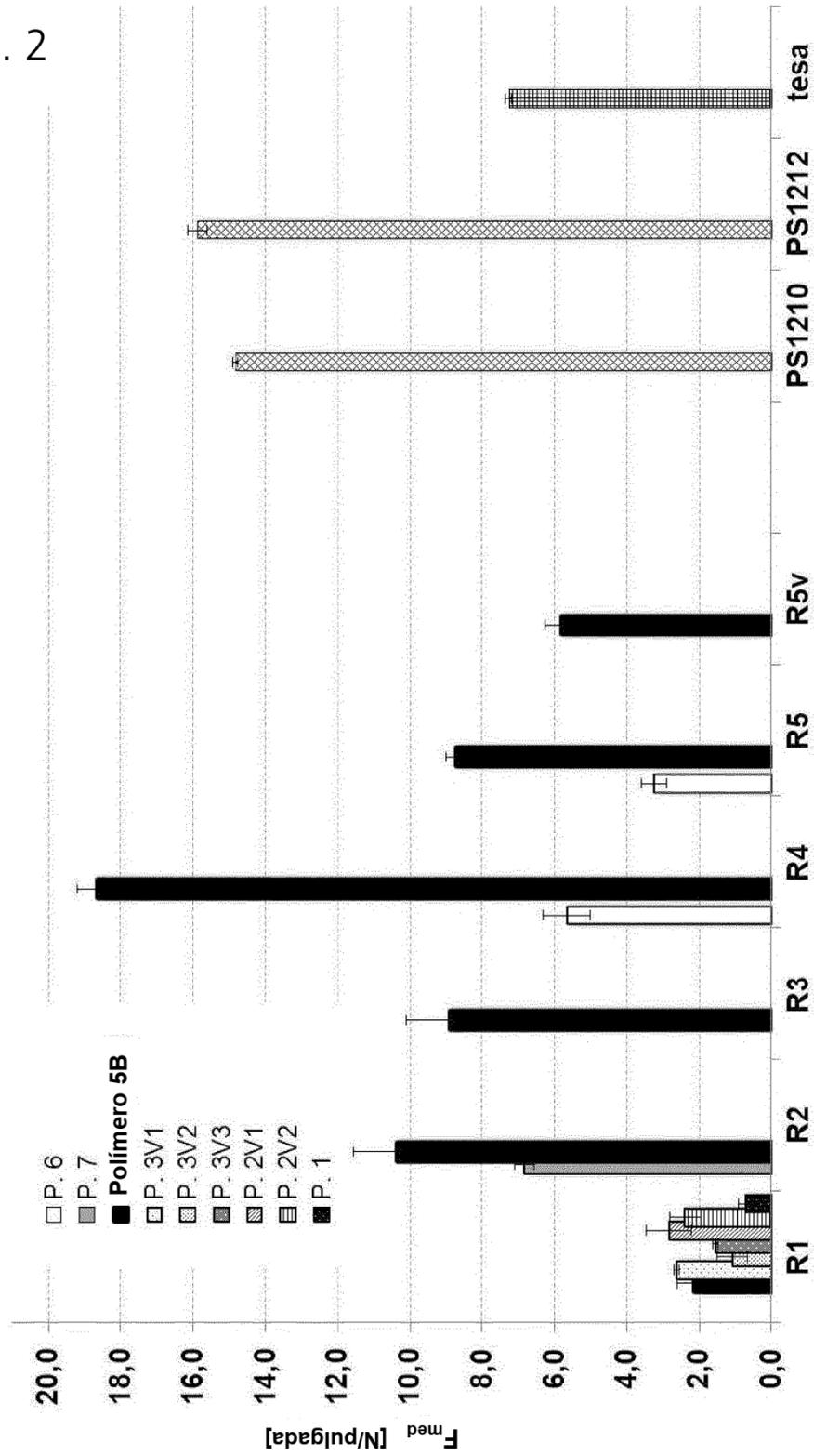


FIG. 3

