



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 424**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/20** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/62** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03253832 .4**

96 Fecha de presentación : **18.06.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1378531**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2004**

54

Título: **Composición de adhesivo termofusible reactivo con resistencia inicial mejorada.**

30

Prioridad: **03.07.2002 US 393602 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.04.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.04.2011**

73

Titular/es: **ROHM AND HAAS COMPANY**  
**100 Independence Mall West**  
**Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72

Inventor/es: **Kesselmayer, Mark Alan**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 357 424 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

### ANTECEDENTES

5 La presente invención se refiere a composiciones de polímeros de uretano, particularmente a composiciones de polímeros de uretano de fundido en caliente reactivas con la humedad útiles como adhesivos, a un procedimiento para la obtención de dichas composiciones, y a un procedimiento para el pegado de sustratos con dichas composiciones.

10 Algunas composiciones de polímeros de fundido en caliente reactivas con la humedad son útiles como adhesivos de fundido en caliente reactivos. Algunas propiedades deseables de dichos adhesivos son alta resistencia en verde, alta resistencia final, y largo tiempo abierto. La resistencia en verde es la resistencia de pegado antes de completarse la reacción con la humedad; la resistencia final es la resistencia adhesiva después de que se ha completado de manera esencial la reacción con la humedad; y el tiempo abierto es el período de tiempo después que el adhesivo de fundido en caliente se aplica a uno o más sustratos, durante el cual sustratos posteriores pueden estar en contacto con el adhesivo, sin pérdida de resistencia final.

15 La Patente de EE.UU. 5.021.507, divulga la modificación de fundidos en caliente reactivos de poliuretano con copolímeros acrílicos de peso molecular específico, en los cuales, el polímero no contiene monómero con hidrógeno activo. La Patente de EE.UU. 5.827.926 divulga el uso de polímeros acrílicos cristalinos que no contienen hidrógenos activos.

20 Los intentos adoptados en el pasado que han logrado buena resistencia en verde han tenido igualmente tiempo abiertos indeseablemente cortos. El problema al que se ha enfrentado el autor de la presente invención es el requisito de que una composición adhesiva de fundido en caliente logre un tiempo abierto deseablemente largo mientras se mantienen altas resistencias en verde útiles. De manera sorprendente, el autor de la presente invención ha encontrado que la incorporación de ciertos polímeros acrílicos que tienen funcionalidad alquil amida terciaria proporciona el equilibrio deseado de propiedades.

### FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

25 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de polímero de fundido en caliente reactivo con la humedad formada mediante la mezcla de componentes que comprenden al menos un poliol, al menos un poliisocianato, y al menos un polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria.

30 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de una composición de fundido en caliente reactiva con la humedad que comprende la mezcla de componentes que comprenden al menos un poliol, al menos un poliisocianato, y al menos un polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria.

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para el pegado de sustratos que comprende:

35 (a) obtención de una composición de fundido en caliente reactiva con la humedad que comprende la mezcla de componentes que comprenden al menos un poliol, al menos un poliisocianato, y al menos un polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria;

(b) calentamiento de dicha composición de fundido en caliente;

(c) aplicación de dicha composición de fundido en caliente calentada a un primer sustrato;

40 (d) puesta en contacto de dicha composición de fundido en caliente calentada aplicada con un segundo sustrato; y

(e) enfriamiento, o dejar enfriar, dicha composición de fundido en caliente.

### DESCRIPCION DETALLADA

45 La composición de la presente invención es una composición de fundido en caliente reactiva con la humedad útil como un adhesivo. Por "reactiva con la humedad" se entiende en la presente invención que la composición contiene grupos isocianato que son capaces de reaccionar con agua de manera deseable para efectuar un incremento en el peso molecular de la composición y/o efectuar la reticulación de la composición con el fin de incrementar las propiedades de resistencia de la composición después de haber entrado en contacto con agua. Por "fundido en caliente" se entiende en la presente invención que la composición, que puede ser un sólido, semi-sólido o masa viscosa, puede calentarse de manera ventajosa para proporcionar un adhesivo fluido de una viscosidad adecuada para aplicación y adhesión a sustratos.

La composición de fundido en caliente reactiva con la humedad de la presente invención se forma mediante la mezcla de componentes que incluyen al menos un poliisocianato, es decir, un isocianato que porta al menos dos grupos

isocianato. Los poliisocianatos que pueden usarse incluyen, por ejemplo, poliisocianatos aromáticos, poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, y combinaciones de los mismos. Los poliisocianatos adecuados incluyen, por ejemplo, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano, poliisocianato de polimetileno polifenileno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, tetraisocianato de 4,4'-dimetil-difenilmetano, prepolímeros que tienen un  $M_n$  menor de 2000 y que portan al menos dos grupos isocianato, y mezclas de los mismos. Los preferidos son diisocianato de 4,4'-difenilmetano (también denominado 4,4'-MDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (también denominado 2,4'-MDI), y mezclas de los mismos, siendo el más preferido 4,4'-MDI.

La composición de fundido en caliente reactiva con la humedad de la presente invención se forma mediante la mezcla de componentes que incluyen al menos un poliol. Un poliol es un compuesto con dos o más grupos funcionales hidroxilo. Los polioles adecuados incluyen una amplia variedad de compuestos, algunos de los cuales están descritos en el Polyurethane Handbook, 2nd edition, editado por G. Oertel, Hanser Publishers, (1994). Además de las funciones hidroxilo, los polioles adecuados pueden contener otra funcionalidad, tal como, por ejemplo, carbonilo, carboxilo, anhídrido, insaturación, u otros grupos funcionales. Los polioles adecuados incluyen, por ejemplo, poliéter polioles, poliéster polioles, poliésteréster polioles (a veces denominados poliéter éster polioles y/o poliéster éter polioles), polioles grasos, y mezclas de los mismos. El poliol(es) adecuado puede seleccionarse independientemente entre polioles cristalinos, semi-cristalinos, o amorfos.

Los poliéster polioles adecuados para uso en la presente invención incluyen los formados a partir de diácidos, o de sus contrapartes monoéster, diéster, o anhídrido, y dioles. Los diácidos pueden ser ácidos alifáticos de  $C_4$ - $C_{12}$  saturados, incluyendo materiales ramificados, no ramificados, o cíclicos, y/o ácidos aromáticos de  $C_8$ - $C_{15}$ . Los ejemplos de ácidos alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, 1,12-dodecanodioico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y 2-metilpentanodioico. Los ejemplos de ácidos aromáticos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido tereftálico, isoftálico, ftálico, 4,4'-bencenofenona dicarboxílico, 4,4'-difenilamida dicarboxílico, y mezclas de los mismos. Los dioles pueden ser dioles alifáticos ramificados, no ramificados, o cíclicos de  $C_2$ - $C_{12}$ . Los ejemplos de dioles adecuados incluyen, por ejemplo, etileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 1,3-butanodiol, hexanodioles, 2-metil-2,4-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,12-dodecanodiol, dietileno glicol, y mezclas de los mismos. Las mezclas de los diversos poliéster polioles adecuados son igualmente adecuadas para uso en la presente invención. Los poliéster polioles preferidos son adipato de 1,6-hexanodiol; adipato de 1,6-hexanodiol neopentil glicol; adipato de neopentil glicol, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el poliéster poliol(es) tiene un peso molecular promedio en peso (" $M_w$ " medido mediante cromatografía de permeabilidad de gel) de desde 250 hasta 8.000, más preferiblemente 300 a 6.000, incluso más preferiblemente 400 a 5.000, y lo más preferiblemente 500 a 4.000.

Los poliéter polioles adecuados para uso en la presente invención incluyen polioxi-alquileo de  $C_2$ - $C_6$  polioles, incluyendo grupos alquileo ramificados y no ramificados. Los ejemplos de poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol, politetrametileno glicol o copolímeros al azar o de bloque de estos poliéteres, y mezclas de los mismos. Las mezclas de los diversos poliéter polioles adecuados son también adecuadas para uso en la presente invención. Los poliéter polioles preferidos son polipropileno glicoles, también conocidos como óxidos de polipropileno. Preferiblemente, el poliéter poliol tiene un peso molecular promedio en peso (" $M_w$ " medido mediante cromatografía de permeabilidad de gel) de desde 800 hasta 8.000, más preferiblemente desde 900 hasta 4.000.

En algunas realizaciones de la presente invención, los componentes incluyen al menos un poliol graso. "Graso" significa en la presente invención cualquier compuesto que contenga uno o más restos de ácidos grasos. Los ácidos grasos son bien conocidos en la técnica. Están descritos, por ejemplo, por R.A. Burns en Fundamentals of Chemistry, Third Edition (Prentice Hall, 1999). Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos de cadena larga, con longitudes de cadena de al menos 4 átomos de carbono. Los ácidos grasos típicos tienen longitudes de cadena de 4 a 18 átomos de carbono, aunque algunos tienen cadenas más largas. A la cadena larga, pueden unirse grupos alifáticos lineales, ramificados, o cíclicos. Los restos de ácidos grasos pueden estar saturados o insaturados, y pueden contener grupos funcionales, incluyendo, por ejemplo, grupos alquilo, grupos epóxido, halógenos, grupos sulfonato, o grupos hidroxilo, los cuales pueden estar presentes de manera natural o haber sido agregados. Los polioles grasos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, y mezclas de los mismos, siempre y cuando que el compuesto sea un poliol. Los ejemplos adicionales de polioles grasos adecuados incluyen, por ejemplo, dímeros, trímeros, oligómeros, o polímeros de ácidos grasos; dímeros, trímeros, oligómeros, o polímeros de ésteres de ácidos grasos; dímeros, trímeros, oligómeros, o polímeros de amidas de ácidos grasos; dímeros, trímeros, oligómeros, o polímeros de mezclas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, y amidas de ácidos grasos; o mezclas de dichos dímeros, trímeros, oligómeros, o polímeros, siempre y cuando que el compuesto graso sea un poliol. Las funciones hidroxilo de un poliol graso adecuado pueden residir sobre el resto de ácido graso, sobre otras partes de la molécula, o sobre ambas.

En realizaciones de la presente invención en las cuales se usan polioles grasos, los polioles grasos preferidos son aceite de ricino, los productos de hidroxilación de aceites naturales polihidroxilo insaturados o poliinsaturados, los

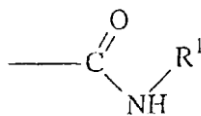
productos de hidrogenaciones de aceites naturales polihidroxi insaturados o poliinsaturados, los ésteres polihidroxi de ácidos grasos alquil hidroxi, aceites naturales polimerizados, y amidas alquilhidroxiladas de ácidos grasos. Más preferidos son el aceite de ricino, aceite de soja hidroxilado, aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino polimerizado, ricinoleato de hidroxi etilo, y ricinoleamida de hidroxi etilo. El más preferido es aceite de ricino.

5 En la práctica de la presente invención, los polioles preferidos son poliéter polioles, poliéster polioles, polioles grasos, y mezclas de los mismos. Más preferida es una mezcla que contiene al menos un poliéter poliol y al menos un poliéster poliol. Incluso más preferida es una mezcla que contiene al menos un poliéter poliol, al menos un poliéster poliol, y al menos un poliol graso. Cuando se usan ambos poliéter poliol(es) y poliéster poliol(es), la relación de peso preferida de poliéter polioles a poliéster polioles es desde 0,5:1 hasta 12:1; más preferida es 0,6:1 a 10:1; incluso más preferida es 0,7:1 a 8:1; la más preferida es 0,8:1 a 5:1. Cuando se usan poliol(es) grasos además de otros polioles, la relación en peso preferida de polioles grasos a todos los otros polioles es 0,005:1 a 5:1; más preferida es 0,008:1 a 1:1; incluso más preferida es 0,01:1 a 0,5:1, y la más preferida es 0,02:1 a 0,1:1.

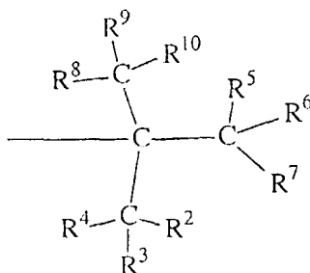
15 La composición de fundido en caliente reactiva con la humedad de la presente invención se forma mediante la mezcla de componentes que incluyen al menos un polímero acrílico que contiene funcionalidad alquil amida terciaria. Los polímeros acrílicos son polímeros formados mediante la polimerización de uno o más monómeros (met)acrílicos. Estos monómeros incluyen ácido acrílico ácido metacrílico, sus ésteres, amidas, y derivados de los mismos. De un polímero obtenido mediante la polimerización de una mezcla de monómeros se dice que "incluye" cada uno de dichos monómeros. En la presente invención, "(met)acrílico" significa "acrílico o metacrílico"; y "(met)acrilato" significa "acrilato o metacrilato". Algunos monómeros acrílicos adecuados para inclusión en el polímero acrílico de la presente invención son, por ejemplo, ácido (met)acrílico, ésteres alquil (met)acrilato en los que el grupo éster está constituido por un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 70 átomos de carbono. Igualmente adecuados son los ésteres aril (met)acrilato, ésteres alquil o aril (met)acrilato halogenados, otros ésteres de (met)acrilato, (met)acrilamidas N-substituidas con dos substituyentes sobre el átomo de nitrógeno, derivados de los mismos, o mezclas de los mismos. Los polímeros acrílicos pueden incluir monómeros distintos de monómeros acrílicos, tales como, por ejemplo, estireno, estireno substituido, acetato de vinilo o etileno.

Ciertas realizaciones de los polímeros acrílicos que contienen funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención son polímeros acrílicos que incluyen uno o más ésteres de alquil metacrilato; cuando se usan ésteres de alquil metacrilato, lo preferidos son ésteres en los que el grupo éster está constituido por un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 70 átomos de carbono; más preferido es de 1 a 10 átomos de carbono; y lo más preferido es de 1 a 4 átomos de carbono. Son también preferidos los polímeros acrílicos que incluyen uno o más monómeros con funcionalidad ácido, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, itaconato de monometilo, maleato de monometilo, maleato de monobutilo, anhídrido maléico, o mezclas de los mismos; cuando se usa un monómero con funcionalidad ácido, los preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, y mezclas de los mismos. Los preferidos son polímeros acrílicos que contienen poca o ninguna funcionalidad hidroxilo; es decir, los grupos hidroxilo que no son parte de grupos ácidos se consideran no deseables como grupos funcionales sobre el polímero acrílico.

El polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención es un polímero acrílico que tiene, unido a la cadena del polímero, al menos un grupo funcional con la estructura siguiente:



40 en la que R<sup>1</sup> tiene la estructura:

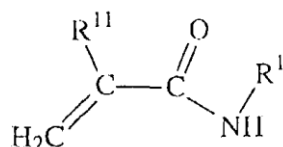


45 en la que R<sup>2</sup>-R<sup>10</sup> son, independientemente, hidrógeno o grupos orgánicos. El átomo de carbono de R<sup>1</sup> que está unido al nitrógeno amida es un átomo de carbono alquilo terciario, de manera que el grupo funcional se dice que tiene "funcionalidad alquil amida terciaria". Si cualquiera de R<sup>2</sup>-R<sup>10</sup> son grupos orgánicos, estos pueden ser independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, insaturado, y/o substituido con uno o más grupos halógeno,

amida, sulfónico, carbonilo, u otros grupos. Cualquier grupo sustituyente es adecuado, siempre y cuando el polímero resultante no interfiera de manera indeseable con la reacción de curado con la humedad de la composición de fundido en caliente.

Aunque la presente invención no está limitada a ninguna teoría o mecanismo particular, se estima que la funcionalidad alquil amida terciaria es deseable dado que el átomo de hidrógeno unido al grupo nitrógeno se estima que es reactivo, pero su reactividad se estima que está limitada por el grupo alquilo terciario sobre el nitrógeno amida. El grupo alquilo terciario se estima que proporciona impedimento estérico, lo cual permite al átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno amida ser deseablemente reactivo sin ser excesivamente reactivo.

El polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención puede obtenerse por cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo, por ejemplo, la obtención de un copolímero acrílico y, a continuación, la realización de reacciones químicas para agregar la funcionalidad alquil amida terciaria deseada a la cadena del polímero. Como alternativa o adicionalmente, el polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención puede obtenerse mediante la polimerización de monómeros que incluyen al menos un monómero que tiene funcionalidad alquil amida terciaria. Un grupo de monómeros adecuados que tienen funcionalidad alquil amida terciaria es el grupo de (met)acril-amidas sustituidas que tienen la estructura siguiente:



en la que R<sup>11</sup> es o bien hidrógeno o bien metilo, y R<sup>1</sup> es tal como se ha definido anteriormente. Los monómeros preferidos que tienen funcionalidad alquil amida terciaria son ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, diacetona (met)acrilamida, N-*terc*-butil (met)acrilamida, N-*terc*-octil (met)acrilamida, y mezclas de las mismas; las más preferidas son N-*terc*-butil metacrilamida, N-*terc*-butil acrilamida, y mezclas de las mismas; y la más preferida es N-*terc*-butil acrilamida.

Cuando el polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención se obtiene mediante la inclusión de monómeros funcionales alquil amida terciaria, la cantidad de dichos monómeros adecuada para inclusión en el polímero es desde 0,1 hasta 20% en peso, en base al peso del polímero. Lo preferido es 1 a 10%; más preferido es 2 a 7%; lo más preferido es 4 a 6%.

El polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención puede obtenerse por cualquier procedimiento, incluyendo, por ejemplo, la polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, o polimerización en emulsión, tal como se ha sido expuesto por K.J. Sunders en Organic Polymer Chemistry, Chapman and Hall, Londres, (1973). Si se usa agua en la polimerización (tal como, por ejemplo, en las polimerizaciones acuosas en suspensión o emulsión), la mayor parte o la totalidad del agua debe eliminarse del polímero acrílico antes de que el polímero acrílico se incluya en la composición reactiva con la humedad de la presente invención. Si se usa polimerización en solución, el disolvente puede ser cualquier disolvente que tenga compatibilidad adecuada con el monómero o monómeros y con el polímero resultante. Es sabido que el tolueno es adecuado. Si cualquiera de los otros componentes de la presente invención, tal como, por ejemplo, un poliol líquido, tiene compatibilidad adecuada con los monómeros acrílicos y el polímero acrílico, dicho componente puede usarse como el disolvente de polimerización para el polímero acrílico.

El polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención puede ser amorfo, cristalino, o una mezcla de amorfo y cristalino; los preferidos son los polímeros amorfos. Polímeros cristalinos son aquellos con un punto de fusión medible, y polímeros amorfos son aquellos que no son cristalinos, tal como ha sido expuesto por L.H. Sperling en Introduction to Phsysical Polymer Science, 2nd edition, Wiley, (1992).

La cantidad de polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria preferida para uso en la presente invención es 1 a 95% en peso, en base al peso de la composición de fundido en caliente; más preferida es 1 a 90%; incluso más preferida es 10 a 60%; la más preferida es 20 a 30%. El peso molecular preferido del polímero acrílico (peso molecular promedio en número, o M<sub>n</sub> medido mediante cromatografía de permeabilidad de gel) es 10.000 a 100.000; más preferido es 15.000 a 80.000; lo más preferido es 30.000 a 40.000. La temperatura de transición vítrea preferida del polímero acrílico (T<sub>g</sub>, medida mediante Calorimetría de Escaneado Dinámico), es 20°C a 120°C; más preferida es 30°C a 90°C; incluso más preferida es 40°C a 80°C; la más preferida es 50°C a 70°C.

Cuando el polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria de la presente invención se obtiene mediante polimerización en solución en un disolvente que no es uno de los componentes de la presente invención, el disolvente puede eliminarse, si se desea, antes de que el polímero se agregue a los otros componentes de la presente invención. Como alternativa, la solución que contiene el polímero acrílico puede agregarse a uno o más de los

componentes de la presente invención y el disolvente puede eliminarse de la mezcla, si se desea, mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, la aplicación de vacío total o parcial y/o calentamiento.

Preferiblemente, los componentes de la presente invención contienen menos de 1% de agua, más preferiblemente menos de 0,2% de agua, incluso más preferiblemente menos de 0,1%, en peso en base al peso total de los componentes.

Los componentes pueden mezclarse por medios convencionales u otros medios, preferiblemente en una atmósfera seca, inerte. Los componentes pueden mezclarse conjuntamente todos ellos de una sola vez (en un procedimiento de "una etapa"); como alternativa, algunos componentes y/o porciones de componentes pueden mezclarse conjuntamente en una operación (o "etapa"), con otros componentes y/o porciones de componentes agregados en una etapa o etapas adicionales. Normalmente, los componentes se calientan por encima de la temperatura ambiente. Los componentes pueden calentarse antes, durante, o después del procedimiento de mezclado. Si se usa más de una etapa de adición de componentes y/o de mezclado y/o de calentamiento, la mezcla de una etapa puede calentarse durante un cierto tiempo antes de agregar la etapa siguiente. La temperatura preferida de calentamiento es de 50°C a 130°C. Si se usa más de una etapa, la temperatura de cada etapa puede elegirse independientemente. Durante cualquiera de las etapas de mezclado y/o de calentamiento, puede aplicarse un vacío total o parcial; igualmente, puede usarse gas nitrógeno u otro gas seco y/o inerte para proteger la superficie de la mezcla.

Durante el mezclado y/o el calentamiento de los componentes de la presente invención, el polímero acrílico que tienen funcionalidad alquil amida terciaria, puede agregarse a cualquiera de las etapas. En una realización, se agrega una solución del polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria a uno o más poliéter polioles, y la mezcla se calienta bajo vacío; a continuación, se agregan otros componentes en una o más etapas. Si cualquiera de los materiales que ha de agregarse a la mezcla de reacción es un sólido, este, preferiblemente, se solubiliza mediante calentamiento y mezclado con al menos uno de los componentes que no contienen isocianato antes de mezclarlo con el poliisocianato. Además, opcionalmente, puede mezclarse con los componentes un catalizador, tal como, por ejemplo, un catalizador a base de estaño o una amina terciaria, o bien antes, durante, o bien después de cualquiera de una o más de las etapas de mezclado de los componentes. Cuando se usa dicho catalizador opcional, la proporción de uso usual es menor del 0,3% en peso en base al peso total de los componentes mezclados. La composición adhesiva de la invención, la cual es una composición NCO-funcional, se almacena, preferiblemente, bajo una atmósfera seca, inerte, hasta su uso.

La composición de fundido en caliente puede formularse mezclando ingredientes convencionales adicionales tales como cargas, pigmentos, pegajosificantes, plastificantes, modificadores de la reología y resinas acrílicas termoplásticas, sin menoscabo de la reactividad de los grupos NCO-funcionales, la cual se mantiene de manera deseable.

En el procedimiento de la presente invención para el pegado de sustratos, la composición de fundido en caliente reactiva con la humedad se calienta con el fin de lograr una viscosidad adecuada para transportar el adhesivo, tal como mediante suministro por bombeo o gravedad, al equipo de aplicación y para la aplicación del adhesivo a un primer sustrato en la presencia de humedad. La temperatura debería ser lo suficientemente alta como para lograr una viscosidad adecuada, pero lo suficientemente baja como para evitar la excesiva degradación u otros efectos indeseables sobre el adhesivo. Las temperaturas útiles típicas están dentro del intervalo de 40°C a 160°C, preferiblemente 50°C a 150°C, y más preferiblemente 100°C a 140°C.

La aplicación del adhesivo puede efectuarse por medios convencionales tales como, por ejemplo, aplicador por pulverización calentado, aplicador de esférulas calentado, boquilla calentada, y recubridor de rodillo calentado, para formar una película continua o discontinua de adhesivo, según se desee. Igualmente, el adhesivo puede aplicarse al sustrato manualmente, por ejemplo, con una herramienta sujeta manualmente, tal como, por ejemplo, una espátula u otro aplicador. Típicamente, el adhesivo se aplica en una proporción de 50 a 250 g/m<sup>2</sup> aunque en casos en los que uno de los sustratos es una tela, este puede aplicarse en una proporción tan baja como de 1-50 g/m<sup>2</sup>.

A continuación, el adhesivo aplicado se pone en contacto con un segundo sustrato para proporcionar una construcción compuesta. Preferiblemente, el adhesivo se pone en contacto mediante el segundo sustrato mientras el adhesivo tiene una temperatura substancialmente por encima de la temperatura ambiente. La construcción compuesta así formada se somete opcionalmente a una presión aplicada, tal como pasándola entre rodillos para efectuar un contacto incrementado de los sustratos con el adhesivo y, a continuación, la construcción compuesta se enfría o deja enfriar. En otra realización, el adhesivo puede aplicarse de manera simultánea o secuencial a dos superficies del primer sustrato, cuyas superficies recubiertas con adhesivo se pegan, a continuación, de manera simultánea o secuencial a dos sustratos adicionales, los cuales pueden ser el mismo o diferentes. Además, se contempla que la construcción compuesta pueda ser subsiguientemente pegada a otro sustrato(s) usando el mismo o un adhesivo diferente antes o después del procedimiento descrito en la presente invención. Los sustratos a pegar en el procedimiento de la presente invención pueden ser el mismo o diferentes e incluyen, por ejemplo, metal, madera, productos de madera aglomerados, papel, elastómeros, telas tejidas y no tejidas, y plásticos que pueden tener superficies lisas o estructuradas y suministrados en la forma de rollos, láminas, películas u hojas. Los sustratos a pegar en el procedimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, madera contrachapada de caoba de Lauan, papel impregnado, espuma de poliestireno extruido, espuma de poliestireno expandido, poliéster reforzado con fibra de vidrio, tela de poliéster,

laminado de alta o baja presión, madera contrachapada, aluminio, acero, cloruro de polivinilo, caucho sintético, mezclas de polímeros, y plásticos de ingeniería.

5 Se contempla que la humedad, es decir, agua, de la cual ya se ha indicado que efectúa la reacción con los grupos funcionales NCO, incrementa, de este modo, la resistencia cohesiva final del adhesivo aplicado, puede exponerse a la composición de fundido en caliente reactiva con la humedad de la presente invención en cualquiera de entre una diversidad de caminos conocidos en la técnica. Por ejemplo, después que la composición de fundido en caliente se ha aplicado a un sustrato, pero antes de ponerle en contacto con un segundo sustrato, la composición de fundido en caliente puede exponerse a la humedad mediante una diversidad de caminos, incluyendo, por ejemplo, humedad ambiente, aire humidificado controlado o incrementado artificialmente, una niebla de gotitas de agua, una pulverización de agua líquida en contacto con el adhesivo aplicado, o combinaciones de las mismas. Como alternativa o 10 adicionalmente, después de poner en contacto un segundo sustrato con la composición de fundido en caliente, la estructura compuesta de sustratos y la composición de fundido en caliente pueden exponerse a la humedad por cualquiera o la totalidad de las vías anteriores. El procedimiento de exposición de de la estructura compuesta a la humedad es especialmente útil cuando uno o más de los sustratos es un material que es permeable al vapor de agua, tal como, por ejemplo, madera, papel, o textil.

20 Se contempla además que la humedad puede aumentarse mediante otros ingredientes que participan, catalizan, o de otra forma facilitan las reacciones de los grupos funcionales NCO entre sí. Un ingrediente de este tipo puede combinarse con la humedad durante parte o la totalidad del procedimiento de curado. Los ejemplos de dichos ingredientes son ciertas aminas, las cuales es sabido que unen grupos funcionales NCO conjuntamente mediante la formación de enlaces biuret. Igualmente, se conocen algunos catalizadores que potencian reacciones de grupos funcionales NCO entre sí. Independientemente del mecanismo, se contempla en la presente invención el uso de dichos ingredientes para aumentar la reacción de curado por humedad.

En algunas realizaciones de la presente invención, los sustratos que están pegados son relativamente finos y planos, y, en dichos casos, el artículo compuesto se denomina un laminado o estructura laminada.

25 Se entiende que para los fines de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, que el intervalo y los límites de relaciones citados en la presente invención pueden combinarse. Por ejemplo, si se citan los intervalos de 60 a 120 y 80 a 110 para un parámetro particular, se entiende que están igualmente contemplados los intervalos de 60 a 110 y 80 a 120.

En los Ejemplos que siguen a continuación, se usaron los procedimientos de ensayo siguientes.

### 30 Resistencia en verde

El adhesivo se calentó hasta equilibrio a 120°C. A continuación, se aplicó a madera contrachapa laminada de abedul gruesa de 3,2 mm, hasta un espesor de 0,1 mm. Una segunda pieza de madera contrachapada idéntica se laminó a la primera, con un área de solapamiento de 654 mm<sup>2</sup>. El laminado se sujetó bajo una presión de 69 kPa. Después de una pausa de tiempo, se midió la resistencia del laminado con un equipo de ensayo de tracción, usando 35 una velocidad de tracción de 1,3 mm/min, en modo de cizallado del solapado. La cantidad reportada es la fuerza máxima dividida por el área de solapamiento. Se produjeron los suficientes laminados como para que se hicieran mediciones por triplicado a cada tiempo de pausa de 5, 10, 30, y 60 minutos.

De manera deseable, la resistencia en verde es al menos de 2,1 kPa a los 5 minutos, e incrementándose esta de manera deseable tal como se ensaya a tiempos de pausa mayores.

### 40 Tiempo abierto

Las piezas de madera en este procedimiento fueron madera contrachapada laminada de abedul, de 76 mm x 152 mm x 3,2 mm. El adhesivo se calentó hasta equilibrio a 120°C y, a continuación, se aplicó a una pieza de madera hasta un espesor de 0,1 mm. A la primera pieza, se laminaron otras piezas de madera a intervalos de tiempo de 1, 3, 5, 7, y 9 minutos bajo una presión de 69 kPa. El área de solapamiento para cada pieza de madera fue de 645 mm<sup>2</sup>. Los laminados se almacenaron en una habitación a temperatura (25°C) y humedad (50% de humedad relativa) constantes, durante 1 día o 7 días, y se ensayaron en un equipo de ensayo de tracción con una velocidad de tracción de 1,3 mm/min, en modo de cizallado del solapado. El tiempo abierto se seleccionó de manera arbitraria como el intervalo de tiempo en el cual se observó menos del 75% de contacto o de desgarro de madera después del ensayo de tracción.

### Adhesión a resinas Surlyn™

50 El adhesivo se calentó hasta equilibrio a 120°C y se aplicó a un material base de policarbonato/ABS a 130 g/m<sup>2</sup>, seguido de laminación, después de un tiempo abierto de 5 minutos, con un segundo sustrato constituido por resina ionómera Surlyn™ (de E.I. DuPont de Nemours and Company). A continuación, las muestras se curaron durante 5 días a 25°C y 50% de humedad relativa. A continuación, se separaron los sustratos en forma de pelado a 90° en un equipo de ensayo de tracción a 50 mm/min. La cantidad reportada es la fuerza máxima dividida por la anchura de la muestra.

Propiedades de la película

Se vertió una película de adhesivo sobre un forro antiadhesivo hasta un espesor de 0,15 mm. La película se curó durante 7 días y, a continuación, se ensayó a la tracción en un equipo de ensayo de tracción. Las cantidades reportadas son (1)  $T_{100}$ , la fuerza a un alargamiento del 100% dividida por el área de la sección transversal de la muestra; (2)  $T_{rotura}$ , la fuerza a la rotura dividida por el área de la sección transversal de la muestra; y (3)  $E_{max}$ , el alargamiento a la rotura.

**EJEMPLOS**Ejemplo 1 (Comparativo)

Los ingredientes fueron los siguientes:

10	(1) Propileno glicol ( $M_w$ 2000)	168,58 g
	(2) Aceite de ricino	9,72 g
	(3) Polímero acrílico	155,00 g
	(T <sub>g</sub> de 60°C; no incluye monómero funcional alquil amida terciaria)	
	(4) Diisocianato de metileno bisfenilo	51,63 g
15	(5) Adipato de 1,6-hexanodiol ( $M_w$ 3500)	115,07 g
	(6) 2,2'-dimorfolinoetil éter	0,30 g

A un recipiente de resina de 1 litro se agregaron las materias primas (1) a (3). El polímero acrílico se agregó en forma de una solución al 60% en peso en tolueno. Después de equipar al recipiente con un agitador mecánico y una cabeza de reactor, se aplicó calor al recipiente para elevar la temperatura a 85°C. Al llegar a ese punto, se aplicó un vacío de 67 kPa al recipiente para eliminar el tolueno. Después de eliminar la mayor parte del disolvente, la temperatura se subió lentamente hasta 110°C y el vacío se incrementó hasta 91 kPa para eliminar el disolvente residual y la humedad. Después de 30 minutos bajo estas condiciones, la temperatura se bajó hasta 100°C y se eliminó el vacío con nitrógeno seco. A continuación, se agregó la partida (4) y se reemplazó el vacío. La temperatura se dejó re-equilibrar a 100°C, a cuya temperatura, la reacción se mantuvo durante 90 minutos. El vacío se liberó una vez más con nitrógeno seco, en cuyo momento, se agregó la partida (5). Después de volver a aplicar el vacío, la reacción se continuó durante 30 minutos a 100°C. A continuación, se agregó la partida (6) y la mezcla se dejó calentar durante un tiempo adicional de 30 minutos. El fundido en caliente reactivo se calentó a 115°C y se vertió en un envase de plástico de 0,47 litros, al cual se aplicó una atmósfera de nitrógeno y se selló.

Ejemplo 2

30 Idéntico al Ejemplo 1, excepto que el polímero acrílico incluyó N-*terc*-butil acrilamida, en una cantidad del 5% en peso, en base al peso del polímero acrílico.

Ejemplo 3 (Comparativo)

Los ingredientes fueron los siguientes:

	(1) Propileno glicol ( $M_w$ 1000)	106,61 g
35	(2) Propileno glicol ( $M_w$ 2000)	137,62 g
	(3) Aceite de ricino	15,74 g
	(4) Polímero acrílico (como en el Ejemplo 1)	132,00 g
	(5) Diisocianato de metileno bisfenilo	92,03 g
	(6) Adipato de 1,6-hexanodiol ( $M_w$ 2000)	65,99 g
40	(7) 2,2'-dimorfolinoetil éter	0,33 g

45 A un recipiente de resina de 1 litro se agregaron las materias primas (1) a (4). Después de equipar al recipiente con un agitador mecánico y una cabeza de reactor, se aplicó calor al recipiente para elevar la temperatura a 85°C. Al llegar a ese punto, se aplicó un vacío de 68 kPa al recipiente para eliminar el tolueno. Después de eliminar la mayor parte del disolvente, la temperatura se subió lentamente hasta 110°C y el vacío se incrementó hasta 91 kPa para eliminar el disolvente residual y la humedad. Después de 30 minutos bajo estas condiciones, la temperatura se bajó hasta 100°C y se eliminó el vacío con nitrógeno seco. A continuación, se agregó la partida (5) y se reemplazó el vacío.



5 La temperatura se dejó re-equilibrar a 100°C, a cuya temperatura, la reacción se mantuvo durante 90 minutos. El vacío se liberó una vez más con nitrógeno seco, en cuyo momento, se agregó la partida (6). Después de volver a aplicar el vacío, la reacción se continuó durante 30 minutos a 100°C. A continuación, se agregó la partida (7) y la mezcla se dejó calentar durante un tiempo adicional de 30 minutos. El fundido en caliente reactivo se calentó a 115°C y se vertió en un envase de plástico de 0,47 litros, al cual se aplicó una atmósfera de nitrógeno y se selló.

#### Ejemplo 4

Idéntico al Ejemplo 3, excepto que el polímero acrílico fue el mismo que se usó en el Ejemplo 2.

#### Ejemplo 5 (Comparativo)

Los ingredientes fueron los siguientes:

10	(1) Propileno glicol (M <sub>w</sub> 2000)	116,90 g
	(2) Aceite de ricino	9,65 g
	(3) Polímero acrílico (como en el Ejemplo 1)	112,00 g
	(4) Diisocianato de metileno bisfenilo	49,68 g
	(5) Adipato de 1,6-hexanodiol neopentil glicol (M <sub>w</sub> 2000)	111,76 g
15	(6) 2,2'-dimorfolinoetil éter	0,24 g

1. El procedimiento usado para el mezclado y calentamiento de los ingredientes fue el mismo que en el Ejemplo 1.

#### Ejemplo 6

Idéntico al Ejemplo 5, excepto que el polímero acrílico fue el mismo que se usó en el Ejemplo 2.

#### 20 Ejemplo 7

Los resultados de los ensayos de la resistencia en verde y del tiempo abierto fueron los siguientes:

<b>Ejemplo</b>	<b>Resistencia en verde, kPa</b>				<b>Tiempo abierto (min.)</b>
	<b>5 min.</b>	<b>10 min.</b>	<b>30 min.</b>	<b>60 min.</b>	
1 (Comparativo)	531	531	690	710	<1
2	21	32	617	758	6
3 (Comparativo)	5,5	10,3	87,6	100	<30
4	2,8	4,1	4,8	24,1	>30
5 (Comparativo)	62	101	101	112	<1
6	10,3	10,3	15,5	30,3	>9

Cada Ejemplo de la presente invención (2, 4 y 6) mostró tiempos abiertos mayores que sus contrapartes comparativas (1, 3 y 5, respectivamente), al tiempo que mostraron de manera útil alta resistencia a la tracción.

#### 25 Ejemplo 8

Los resultados de los ensayos de las Propiedades de Tracción fueron los siguientes:

<b>Ejemplo</b>	<b>T<sub>100</sub>, Pa</b>	<b>T<sub>rotura</sub>, Pa</b>	<b>E<sub>máx.</sub>, %</b>
3 (Comparativo)	5,65	14,7	602
4	4,60	14,7	642
5 (Comparativo)	2,52	6,97	630

6	2,44	8,51	762
---	------	------	-----

Cada Ejemplo de la presente invención (Ejemplos 4 y 6) mostró propiedades a la tracción equivalentes a sus Ejemplos comparativos correspondientes (Ejemplos 3 y 5, respectivamente).

Ejemplo 9

5 Los resultados de los ensayos de adhesión a Surlyn™ fueron los siguientes:

<u>Ejemplo</u>	<u>Adhesión a Surlyn™, N/m</u>
3 (Comparativo)	0,21
4	0,57

El Ejemplo 4 de la presente invención mostró mejor Adhesión a Surlyn™ que el Ejemplo 3 del Ejemplo Comparativo correspondiente.

## REINVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de fundido en caliente reactivo con la humedad formada mediante la mezcla de componentes que comprenden al menos un poliol, al menos un poliisocianato, y al menos un polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero acrílico es 1 a 90 por ciento en peso de dicha composición, en base al peso total de la composición.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero acrílico incluye al menos un monómero funcional alquil amida terciaria seleccionado entre el grupo constituido por *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-butilmetilacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, *N-terc*-octil acrilamida, *N-terc*-octil metacrilamida, y mezclas de las mismas.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho poliol comprende al menos un poliéster poliol y al menos un poliéter poliol.
- 5 5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero acrílico es 1 a 90 por ciento en peso de dicha composición, en base al peso total de la composición; en la que dicho polímero acrílico incluye al menos un monómero funcional alquil amida terciaria seleccionado entre el grupo constituido por *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-butilmetilacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, *N-terc*-octil acrilamida, *N-terc*-octil metacrilamida, y mezclas de las mismas; y en la que dicho poliol comprende al menos un poliéster poliol y al menos un poliéter poliol.
- 20 6. Un procedimiento de obtención de una composición de polímero de fundido en caliente reactivo con la humedad que comprende la mezcla de componentes que comprenden al menos un poliol, al menos un poliisocianato, y al menos un polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho polímero acrílico es 1 a 90 por ciento en peso de dicha composición, en base al peso total de la composición; en el que dicho polímero acrílico incluye al menos un monómero funcional alquil amida terciaria seleccionado entre el grupo constituido por *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-butilmetilacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, *N-terc*-octil acrilamida, *N-terc*-octil metacrilamida, y mezclas de las mismas; y en el que dicho poliol comprende al menos un poliéster poliol y al menos un poliéter poliol.
- 30 8. Un procedimiento para el pegado de sustratos que comprende:
- (a) obtención de una composición de fundido en caliente reactiva con la humedad que comprende la mezcla de componentes que comprenden al menos un poliol, al menos un poliisocianato, y al menos un polímero acrílico que tiene funcionalidad alquil amida terciaria;
- (b) calentamiento de dicha composición de fundido en caliente;
- (c) aplicación de dicha composición de fundido en caliente calentada a un primer sustrato;
- 35 (d) puesta en contacto de dicha composición de fundido en caliente calentada aplicada con un segundo sustrato; y
- (e) enfriamiento, o dejar enfriar, dicha composición de fundido en caliente.
- 40 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho polímero acrílico es 1 a 90 por ciento en peso de dicha composición, en base al peso total de la composición; en el que dicho polímero acrílico incluye al menos un monómero funcional alquil amida terciaria seleccionado entre el grupo constituido por *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-butilmetilacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, *N-terc*-octil acrilamida, *N-terc*-octil metacrilamida, y mezclas de las mismas; y en el que dicho poliol comprende al menos un poliéster poliol y al menos un poliéter poliol.