

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 080**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014** **E 14001738 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2944660**

54 Título: **Poliuretano termoplástico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

SLARK, ANDREW;
KRLEJOVA, ANDREA y
KASPER, DIRK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 625 080 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

Poliuretano termoplástico

5 La invención se refiere a un poliuretano termoplástico (PT) específico, una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende este PT, un método para aplicar esta composición adhesiva de fusión en caliente a un sustrato y su uso en encuadernación, unión de madera, laminación plana, empaques flexibles, envoltura de perfiles, zunchado de ángulos, laminación textil, moldeado a baja presión y zapatos.

10 Los PT son conocidos en la técnica y pueden usarse en una variedad de productos. Los PT son típicamente copolímeros de múltiples bloques que se producen mediante una reacción de una o dos etapas (poliadición) de un glicol polimérico lineal, un isocianato y un diol de bajo peso molecular que tiene en general dos grupos OH primarios como un extensor de cadena, por ejemplo 1,4-butanodiol. Los PT comunes tienen buena capacidad de absorción de energía con deformación plástica, solidez, resistencia a la abrasión, transparencia, flexibilidad a baja temperatura y resistencia química. Estas propiedades físicas pueden adaptarse a usos finales deseables. Por ejemplo, se pueden usar PT en una composición adhesiva de fusión en caliente que puede contener opcionalmente aditivos adicionales.

Aunque las propiedades mecánicas de estos materiales de PT son buenas, los materiales son difíciles de procesar. Requieren temperaturas de procesamiento de más de 160°C, típicamente de 180 a 220°C y tienen una viscosidad muy alta en estado fundido, típicamente más de 100.000 a 500.000 mPas en este intervalo de alta temperatura. Para fundir estos materiales, de manera que sean suficientemente blandos de modo que puedan fluir para su aplicación, se requieren tanto altas temperaturas como altas velocidades de cizallamiento. Por lo tanto, se utilizan extrusores costosos para procesar estos PT, tanto en la fabricación de estos PT como en el uso de estos PT. Además, estos polímeros tienen baja estabilidad térmica, es decir, cuando se mantienen a altas temperaturas de procesamiento durante un tiempo más largo, las cadenas de polímero se degradan hasta un peso molecular más bajo, dando como resultado una reducción sustancial tanto de la viscosidad en estado fundido como de las propiedades mecánicas. Como resultado de la viscosidad muy alta, las altas velocidades de corte en la fabricación y la mala estabilidad térmica, estos PT no pueden usarse en equipos de aplicación estándar para adhesivos termoplásticos típicos de fusión en caliente.

30 Las composiciones adhesivas basadas en PT son conocidas en la técnica. Para los ejemplos, el documento de la técnica anterior WO 2011/69012 A1 describe el uso de un adhesivo de fusión en caliente como un adhesivo de laminación, en donde dicho adhesivo de fusión en caliente tiene una viscosidad de 10.000 mPas a 150.000 mPas a 140°C y contiene al menos 75% en peso de un poliuretano termoplástico (PT) que tiene un peso molecular medio de 5.000 a 40.000 g/mol.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un PT, que proporciona cuando se utiliza como base para un adhesivo de fusión en caliente una baja viscosidad de aplicación en combinación con un alto nivel de adhesión y/o cohesión. Además, un objeto adicional de la presente invención es la provisión de un adhesivo de fusión en caliente basado en PT que no requiere de una extrusora para aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente. A este respecto, se ha encontrado sorprendentemente que la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención puede usarse en equipos de procesamiento estándar, sin necesidad de alto calor y cizallamiento, usados para procesar adhesivos termoplásticos comunes de fusión en caliente tales como poliolefinas, cauchos, EVA, y acrílicos.

45 Estos objetos se resuelven mediante un PT de acuerdo con la invención que puede obtenerse por el método específico según se define en las reivindicaciones.

50 Un adhesivo termoplástico de fusión en caliente de acuerdo con la invención puede fundirse, pero está esencialmente exento de grupos funcionales reactivos que pueden entrecruzarse después de la aplicación. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la invención comprenderá al menos un poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención (PT) y opcionalmente aditivos adicionales que se definirán a continuación en detalle.

55 En la presente memoria descriptiva los términos "un" y "uno, una" y "al menos uno, una" son iguales al término "uno o más" y pueden emplearse de forma intercambiable.

60 El término "esencialmente libre" dentro del contexto de esta invención debe interpretarse como el compuesto respectivo que está contenido en la composición en una cantidad de menos de 5% en peso, 4% en peso, 3% en peso, 2% en peso, 1,5% en peso, 1% en peso, 0,75% en peso, 0,5% en peso, 0,25% en peso, 0,1% en peso, con base en el peso total de la composición, en donde las cantidades son respectivamente más preferidas en orden descendente. Por ejemplo, el 4% en peso es más preferido que el 5% en peso y el 3% en peso es más preferido que el 4% en peso.

65 El término "sustancialmente" dentro del contexto de esta invención debe interpretarse como el compuesto respectivo que está contenido en la composición en una cantidad de más de 95% en peso, 96% en peso, 97% en peso, 98% en

peso, 99% en peso, y 99,5% en peso, con base en el peso total de la composición, donde las cantidades son respectivamente más preferidas en orden ascendente. Por ejemplo, el 98% en peso es más preferido que el 97% en peso y el 97% en peso es más preferido que el 96% en peso.

5 El término "aproximadamente" dentro del contexto de esta invención debe interpretarse como $\pm 2\%$, $\pm 1\%$, $\pm 0,75\%$, $\pm 0,5\%$, $\pm 0,25\%$, $\pm 0,1\%$ de la cantidad que sigue respectivamente al término aproximadamente, en donde las cantidades son respectivamente más preferidas en orden descendente.

10 La abreviatura "PT" debe interpretarse con el significado "al menos un PT" a menos que se indique explícitamente lo contrario.

En particular, la presente invención se refiere a un poliuretano termoplástico, en donde el poliuretano termoplástico se puede obtener por un método que comprende las etapas de

15 a) hacer reaccionar una mezcla que comprende al menos un poliol de poliéster y al menos un poliisocianato; y
b) hacer reaccionar el producto de reacción de la etapa a) con al menos un diol sustituido o no sustituido que contiene al menos un grupo OH primario y un grupo OH secundario.

20 Además, la presente invención se refiere a una composición de fusión en caliente que comprende el poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención.

Además, la invención se refiere a un método para aplicar una composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención a un sustrato, que comprende las etapas de

25 1) fundir la composición adhesiva de fusión en caliente en un recipiente calentado sin agitación o corte;
2) bombear la composición adhesiva de fusión en caliente fundida de la etapa 1) a través de una bomba de engranajes o pistón a través de una manguera calentada; y
3) aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente a través de una boquilla, rodillo o cabezal de rociado sobre el sustrato.

30 Adicionalmente, la presente invención se refiere al uso de la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención en encuadernación, unión de madera, laminación plana, empaques flexibles, envoltura de perfiles, zunchado de ángulos, laminación textil, moldeado a baja presión y zapatos.

35 Otras realizaciones preferidas de la presente invención se exponen en las reivindicaciones dependientes.

Una composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención debe contener al menos un PT que se puede obtener de acuerdo con las etapas expuestas en las reivindicaciones.

40 En realizaciones preferidas, la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende un PT de acuerdo con la invención que tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de al menos 25.000 g/mol (PT (A)); y un PT de acuerdo con la invención que tiene un peso molecular promedio numérico (M_n) inferior a 25.000 g/mol (PT (B)). Esta composición adhesiva de fusión en caliente puede tener preferiblemente una relación en peso de (A) con respecto a (B) de 5:95 a 95:5. En las realizaciones preferidas (A) tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de al menos 30.000 g/mol, preferiblemente al menos 35.000 g/mol. En otras realizaciones preferidas (B) tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) inferior a 20.000 g/mol, preferiblemente inferior a 15.000 g/mol.

50 El poliuretano está formado por al menos un poliol de poliéster, al menos un poliisocianato y al menos un diol específico. Como materiales de partida pueden usarse compuestos respectivos conocidos por el experto en la técnica en el campo de los poliuretanos termoplásticos.

55 Al menos un PT de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n , medido por GPC) de 2.500 a 80.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el M_n está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado de 3.000, 5.000, 7.500, 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000 y 35.000 g/mol y un límite superior seleccionado entre 75.000, 70.000, 60.000, 50.000, 40.000, 35.000, 30.000, 25.000 y 20.000 g/mol. En realizaciones aún más preferidas, el intervalo es de 5.000 a 40.000 g/mol. En las realizaciones más preferidas, el intervalo es de 10.000 a 30.000 g/mol.

60 En la etapa a), la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a los grupos OH del poliol de poliéster es preferiblemente de 1,1:1 a 3,0:1, más preferiblemente de 1,5:1 a 2,5:1.

65 En la etapa b), la relación molar de los grupos NCO del compuesto obtenido en la etapa a) con respecto a los grupos OH de al menos un diol sustituido o no sustituido que contiene al menos un grupo OH primario y un grupo OH secundario es preferiblemente menor que 1,0:1, más preferiblemente 0,5:1 a 0,95:1, lo más preferiblemente 0,65:1 a 0,90:1.

Los componentes principales del PT de acuerdo con la invención son polioles de poliéster. Estos incluirán polioles de poliéster cristalinos o semicristalinos que se conocen en la presente invención como polioles de poliéster semicristalinos y polioles de poliéster no cristalinos que incluyen polioles de poliéster líquidos y polioles de poliéster amorfos sólidos. Los polioles de poliéster son bien conocidos por el experto en la técnica y pueden obtenerse mediante una reacción de ácidos policarboxílicos y polioles. De este modo, es posible incluir pequeñas cantidades de alcoholes o ácidos carboxílicos de tres funciones en las reacciones para incorporar la ramificación sin entrecruzamiento. Para obtener polioles poliéster lineales se prefiere que la mayoría de los monómeros sean componentes con dos funciones. Las propiedades de los polioles de poliéster pueden ajustarse de acuerdo con el tipo de comonómeros. Es bien conocida por el experto en la técnica la preparación de polioles de poliéster semicristalinos y no cristalinos. El poliéster deberá contener al menos dos grupos hidroxilo. Las propiedades del poliéster pueden ser diseñadas por los diferentes componentes. Por ejemplo, un solo diol alifático lineal y un diácido alifático lineal tenderán a proporcionar polímeros semicristalinos. Se puede obtener un punto de fusión creciente aumentando la longitud de la cadena de carbono en el diácido o usando diácidos aromáticos simétricos. Se pueden obtener materiales más amorfos aumentando el número de comonómeros o incorporando comonómeros alifáticos ramificados. Los polioles de poliéster pueden comprender otros grupos funcionales como NH o COOH que también pueden reaccionar con uno o más isocianatos. Los monómeros adecuados para la preparación se describen a continuación.

Se forman polioles de poliéster adecuados a través de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos que tienen preferiblemente de 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen preferiblemente de 2 a 14 átomos de carbono. Los polioles adecuados incluyen alquilen dioles, en particular alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de carbono, que presentan hasta cuatro grupos preferiblemente dos grupos OH; éteres de glicol; y polioles alicíclicos. Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, glicerol monoalil éter, glicerol monoetil éter, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares. Los polioles se pueden usar por separado o en mezcla. Preferiblemente tienen un peso molecular de 100 a 750 g/mol, su funcionalidad es preferiblemente 2 o 3.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido orto-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloro-ftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido trimelítico, ácido tricarbálico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebáico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico y los correspondientes anhídridos de ácido, cloruros de ácido y ésteres de ácidos tales como anhídrido ftálico, cloruro de ftaloilo y el éster dimetilico de ácido ftálico. También se pueden usar ácidos grasos dímeros, donde son el producto de dimerización de ácidos mono o poliinsaturados y/o ésteres de los mismos. Los ácidos grasos dímeros preferidos son dímeros de C10 a C30, más preferiblemente ácidos de C14 a C22 carbonos. Los ácidos grasos dímeros adecuados incluyen los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico y ácido elaídico. También se pueden usar los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidos en la hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semilla de algodón y aceite de pulpa de madera. Además de los ácidos grasos dímeros, la dimerización da como resultado generalmente cantidades variables de ácidos grasos oligoméricos y residuos de ácidos grasos monoméricos. Los ácidos grasos dímeros adecuados tienen un contenido de ácido dímero mayor al 75% en peso con base en el peso total del material de partida de ácido graso dímero.

Otros polioles de poliéster adecuados son polioles de policarbonato. Los polioles de policarbonato pueden ser producidos por ejemplo por la reacción de dioles, como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o mezclas de dos o más de ellos con carbonatos de diarilo. También son adecuados los poliésteres a base de ϵ -caprolactona. También son adecuados polioles de poliéster, que contienen uno o más grupos uretano en la cadena polimérica.

Otros polioles de poliéster útiles incluyen, por ejemplo, polioles derivados de productos oleoquímicos y la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos insaturados al menos parcialmente olefínicos y al menos un alcohol que contiene de 1 átomo de carbono a 12 átomos de carbono, seguido de transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para formar polioles de ésteres de alquilo que tienen de 1 átomo de carbono a 12 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

Los polioles de poliéster comercialmente disponibles que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen poliésteres semicristalinos o no cristalinos. Para esta invención se entenderá que el término poliol de poliéster incluirá también poliéster, que comprende al final de la cadena polimérica grupos amino o grupos carboxílicos. Sin embargo, el grupo preferido de tales poliésteres son dioles de poliéster.

Los ácidos policarboxílicos preferidos son los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos que no contienen más de 14 átomos de carbono y los ácidos dicarboxílicos aromáticos que no contienen más de 14 átomos de carbono. En realizaciones más preferidas, al menos un poliol de poliéster comprende un orto-ftalato. Debe entenderse que "que

comprende orto-ftalato" en este contexto debe interpretarse que el término "orto-ftalato" también incluye derivados del mismo, es decir, el poliol de poliéster se obtiene haciendo reaccionar una mezcla que incluye al menos uno de orto-ftalato, anhídrido ftálico, o derivados de los mismos o combinaciones de los mismos. En realizaciones aún más preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el poliol de poliéster de acuerdo con el numeral b). En las realizaciones más preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el poliol de poliéster de acuerdo con el numeral c).

El PT comprende preferiblemente un poliol de poliéster en la etapa a) que tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de 200 a 10.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el M_n está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado de 250, 500, 750, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000 y 7.500 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9.000, 8.000, 7.000, 6.000, 5.000, 4.000, 3.000, 2.000, 1.000, 750 y 500 g/mol. El M_n es más preferiblemente de 500 a 5.000 g/mol, lo más preferiblemente de 500 a 3.000 g/mol.

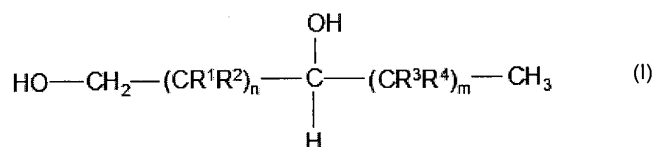
En realizaciones más preferidas, el PT comprende al menos un poliol de poliéster no cristalino. Estos polioles de poliéster no cristalinos tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 50 a -70°C , más preferiblemente de 30 a -60°C , lo más preferiblemente de 20 a -50°C . Los polioles de poliéster no cristalinos pueden ser preferiblemente polioles de poliéster líquidos, que tienen preferiblemente una viscosidad de 500 a 50.000 mPas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Como isocianatos monoméricos adecuados para el PT se seleccionan preferiblemente los poliisocianatos que contienen dos o tres grupos NCO. Incluyen diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bien conocidos. En realizaciones preferidas, al menos un poliisocianato es un poliisocianato aromático. Preferiblemente, los isocianatos se seleccionan de entre los que tienen un peso molecular de 160 g/mol a 500 g/mol, por ejemplo poliisocianatos aromáticos como diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,2'-difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de tetrametil-xilileno, naftaleno, diisocianato de di y tetraalquil difenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, y combinaciones de los mismos.

También se pueden utilizar isocianatos alifáticos tales como diisocianato de dodecano, diisocianato de ácido graso dímero, diisocianato de 4,4'-dibencilo, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, diisocianato de dicitclohexilmetano, 1,12-diisocianato-dodecano, diisocianatos cíclicos tales como diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano, 1,3-ciclohexano o diisocianato de 1,4-ciclohexeno, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado ([H]12MDI (hidrogenado) o [H]6MDI parcialmente hidrogenado)), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametil-xilileno (TMXDI), diisocianato de di y tetra-alquilen-difenil-metano.

Preferiblemente, los diisocianatos con dos grupos NCO de diferente reactividad se seleccionan del grupo de los diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. También es posible incluir por lo menos parcialmente diisocianatos oligoméricos tales como alofanato, carbodiimida, productos de condensación de Biuret a partir de diisocianatos, por ejemplo, de HDI, MDI, IPDI u otros isocianatos. Se pueden usar mezclas de poliisocianatos alifáticos o aromáticos. Más preferiblemente se usan diisocianatos aromáticos.

El PT de acuerdo con la presente invención comprende un diol sustituido o no sustituido que contiene al menos un grupo OH primario y secundario. En realizaciones preferidas, el diol sustituido o no sustituido que contiene al menos un grupo OH primario y un grupo OH secundario de la etapa b) es un compuesto de acuerdo con la siguiente fórmula I:



en donde

$n = 0$ a 10;

$m = 0$ a 15;

R^1 y R^2 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H, CN, COOR^5 , OR^6 , F, Cl, Br, alquilo sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido;

R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H, CN, COOR^5 , OR^6 , F, Cl, Br, alquilo sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido; y

R^5 y R^6 son H, alquilo sustituido o no sustituido.

Alquilo de acuerdo con la presente invención es preferiblemente un alquilo C1 a C6, más preferiblemente un alquilo C1 a C4.

- 5 El alqueno de acuerdo con la presente invención es preferiblemente un alqueno C2 a C6 y más preferiblemente un alqueno C2 a C4.

El alquino de acuerdo con la presente invención es preferiblemente un grupo alquino C2 a C6 y más preferiblemente un alquino C2 a C4.

- 10 En realizaciones preferidas, el sustituyente del grupo alquilo, alqueno o alquino sustituido se selecciona entre alquilo, CN, F, Cl, Br. En realizaciones más preferidas, es un alquilo C1 a C4. En la mayoría de las realizaciones preferidas, es un alquilo C1 a C2.

- 15 En realizaciones más preferidas R^1 y R^2 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de H, alquilo sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido o alquino sustituido o no sustituido. En realizaciones aún más preferidas R^1 y R^2 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H y alquilo no sustituido. En la realización más preferida, R^1 y R^2 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H y un alquilo C1 a C4 no sustituido.

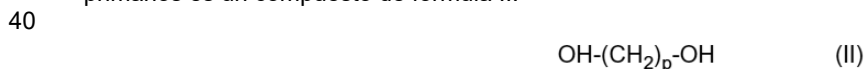
- 20 En realizaciones más preferidas R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de H, alquilo sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido. En realizaciones aún más preferidas R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H y alquilo no sustituido. En las realizaciones más preferidas, R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H y un alquilo C1 a C4.

- 25 En las realizaciones preferidas, n es 0 a 6 y m es 0 a 4. En realizaciones más preferidas n es 0 a 4 y m es 0 a 3.

En realizaciones preferidas, el diol de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,3-heptanodiol, 1,4-heptanodiol, 1,5-heptanodiol, 1,6-heptanodiol, 1,2-octanodiol, 1,3-octanodiol, 1,4-octanodiol, 1,5-octanodiol, 1,6-octanodiol, 1,7-octanodiol y combinaciones de los mismos.

- 30 En realizaciones preferidas, el diol de fórmula I tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de 600 g/mol o menos. Más preferible, el M_n está en un intervalo de 500 g/mol a 50 g/mol. Lo más preferido de 300 g/mol a 50 g/mol.

El PT puede comprender además preferiblemente un diol sustituido o no sustituido en la etapa b) que contiene al menos dos grupos OH primarios. En realizaciones más preferidas, el diol que contiene al menos dos grupos OH primarios es un compuesto de fórmula II:



en donde p es 2 a 18, más preferiblemente 2 a 12, lo más preferible 2 a 8.

- 45 Opcionalmente, los polioles alifáticos o polioles de poliéter o combinaciones de los mismos pueden estar comprendidos adicionalmente en el PT de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos de polioles alifáticos son alcoholes de mayor funcionalidad tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, así como éteres oligoméricos de las sustancias antes mencionadas con ellos mismos o mezclados con dos o más de los éteres mencionados anteriormente.

- 50

Un componente poliol preferido son los productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alqueno (el denominado poliol de poliéter). Preferentemente, los óxidos de alqueno tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, son adecuados los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, butanodiol isoméricos, hexanodiol, o 4,4'-dihidroxidifenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos. También son adecuados, además, los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerol, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, o mezclas de los mismos, con los óxidos de alqueno antes mencionados. Los polioles de poliéter se fabrican, de una manera conocida por los expertos en la técnica, haciendo reaccionar el compuesto de partida a través de un átomo de hidrógeno reactivo con los óxidos de alqueno antes mencionados. Los alcoholes de poliéter de este tipo pueden obtenerse comercialmente. En una realización más preferida, al menos un poliol de poliéter comprende un triol de poliéter que tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de 200 a 10.000 g/mol, preferiblemente de 500 a 8.000 g/mol, más preferiblemente de 750 a 5.000 g/mol.

- 55
- 60

- 65 Las composiciones adhesivas de fusión en caliente comprenden al menos un PT de acuerdo con la invención.

El adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención contendrá al menos un PT como se ha descrito anteriormente. Una composición adhesiva de acuerdo con la invención preferiblemente comprende de 50 a 99,9% en peso de un PT de acuerdo con la invención. Más preferiblemente, la composición comprende de 60 a 95% en peso de un PT, más preferiblemente de 75 a 90% en peso.

La composición adhesiva de fusión en caliente puede contener otros aditivos que son conocidos en la técnica. El término "aditivo" incluye colorantes, rellenos (por ejemplo, silicatos, talco, carbonatos de calcio, arcillas o negro de humo), agentes tixotrópicos (por ejemplo, bentonas, ácidos silícicos pirogénicos, derivados de urea, fibras cortas fibriladas o de pulpa), pastas de color y/o pigmentos, aditivos de conductividad (por ejemplo, negros de humo de conductividad o perclorato de litio), plastificantes, fijadores, otros polímeros termoplásticos, que son diferentes del polímero obtenido en la etapa b) de acuerdo con la invención, estabilizantes, promotores de adhesión, aditivos reológicos, ceras y cualquier combinación de los mismos.

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente de 0,1 a 50% en peso de aditivos, con base en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas están contenidos 5 a 40% en peso, lo más preferiblemente 10 a 25% en peso. En realizaciones aún más preferidas, los aditivos se seleccionan entre estabilizadores, promotores de adhesión, plastificantes, fijadores, polímeros termoplásticos, que son diferentes del polímero obtenido en la etapa b), y combinaciones de los mismos.

Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener fijadores, tales como, por ejemplo, resinas derivadas de ácido abiético, ésteres de ácido abiético, otros ésteres de colofonia, resinas de politerpeno, resinas terpeno/fenólicas, terpenos estirenados, poli-alfa-metilestireno, resinas hidrocarbonadas alfa-metilestireno-fenólicas o alifáticas, aromáticas o aromáticas/alifáticas o resinas de cumarona/indeno o resinas derivadas de poliamidas de bajo peso molecular. Estas resinas fijadoras pueden contener opcionalmente grupos OH, para mejorar la compatibilidad de los diferentes componentes.

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente de 0,1 a 50% en peso de al menos un fijador, con base en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas están contenidos 5 a 40% en peso, lo más preferible 10 a 25% en peso.

Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener otros polímeros termoplásticos, que son diferentes del polímero obtenido en la etapa b) de acuerdo con la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a EVA, polímeros de tipo caucho, copolímeros de estireno, copolímeros de poliéster, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos acrílicos y termoplásticos.

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente de 0,1 a 50% en peso de al menos otro polímero termoplástico, que es diferente del polímero obtenido en la etapa b), con base en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas están contenidos 5 a 40% en peso, lo más preferible 10 a 25% en peso.

Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener plastificantes, con la condición de que estos plastificantes no interfieran con la capacidad de fusión en caliente del adhesivo, tales como ftalatos, benzoatos, ésteres de sacarosa y sulfonamidas. A modo de ejemplo, se pueden citar los plastificantes líquidos de ftalato, los plastificantes a base de ésteres aromáticos, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico, o también plastificantes sólidos tales como ftalato de dicitclohexilo, dibenzoato de ciclohexano dimetanol y similares. También son adecuados otros plastificantes tales como acetato isobutirato de acetato de sacarosa, orto/para-tolueno sulfonamida o N-etil-orto-tolueno sulfonamida.

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente de 0,1 a 50% en peso de plastificantes, con base en el peso total de la composición. En las realizaciones más preferidas están contenidos 5 a 40% en peso, lo más preferiblemente 10 a 25% en peso.

Como estabilizadores pueden utilizarse diferentes componentes tales como antioxidantes, estabilizadores de UV, estabilizadores de hidrólisis. Ejemplos de estos componentes son los fenoles estéricamente impedidos de alto peso molecular, fenoles o aminas que contienen fósforo y azufre. Esto incluye fenoles estéricamente impedidos, fenoles polifuncionales, tioéter, benzotriazoles sustituidos, benzofenona impedida y/o aminas estéricamente impedidas. Ejemplos de estabilizadores de hidrólisis incluyen carbodiimidas oligoméricas y/o poliméricas alifáticas o aromáticas. Dichos componentes se encuentran comercialmente disponibles y son conocidos por el experto en la materia.

Como promotores de adhesión, pueden utilizarse preferiblemente silanos organofuncionales, ya sea en forma monomérica, oligomérica o polimérica.

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente de 0,1 a 10% en peso de un compuesto seleccionado entre estabilizante y promotores de adhesión o una combinación de los mismos, con base en el peso total de la composición. En las realizaciones más preferidas están contenidos

0,2 a 5% en peso, lo más preferiblemente 0,5 a 3% en peso.

El adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención contendrá al menos un PT como se ha descrito anteriormente. Una composición adhesiva de acuerdo con la invención comprende preferiblemente de 50 a 99,9% en peso de un PT de acuerdo con la invención. Más preferiblemente, la composición comprende de 60 a 95% en peso de un PT, más preferiblemente de 75 a 90% en peso.

La fabricación de la composición adhesiva se puede realizar como se conoce en la técnica. El PT de acuerdo con la invención se fabrica y después se mezcla con los diferentes componentes y aditivos. Esto se puede hacer en cualquier dispositivo conocido, por ejemplo, reactor por lotes, extrusora, mezclador, amasador o máquinas similares. También es posible añadir algunos aditivos al poliol de poliéster antes de la reacción con el isocianato, siempre que los materiales funcionales sobre los aditivos no interfieran con la reacción entre el poliol y el isocianato.

El adhesivo de acuerdo con la invención es una masa fundida en caliente termoplástica no reactiva y el PT está preferiblemente esencialmente libre de isocianatos no reaccionados y monómeros. De este modo, se reduce el riesgo de usar adhesivos peligrosos. Luego de enfriar la capa adhesiva formará las fuerzas cohesivas y adhesivas. Como no se requiere entrecruzamiento químico para desarrollar la unión adhesiva total, esto mejora la facilidad de procesamiento de productos unidos con dicho adhesivo de fusión en caliente.

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención se puede aplicar a un sustrato en cualquier método conocido para un PT común.

Adicionalmente, la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención se puede aplicar a un sustrato con un método que comprende las etapas de

- 1) fundir la composición adhesiva de fusión en caliente en un recipiente calentado sin agitación o corte;
- 2) bombear la composición adhesiva de fusión en caliente fundida de la etapa 1) a través de una bomba de engranajes o pistón a través de una manguera calentada; y
- 3) aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente a través de una boquilla, rodillo o cabezal de rociado sobre el sustrato.

La temperatura de fusión en la etapa 1) está preferiblemente por debajo de 160°C, más preferiblemente por debajo de 150°C.

El adhesivo de la presente invención se puede usar en todas las áreas en las que se aplican adhesivos comunes de fusión en caliente. Debido a sus propiedades, el adhesivo de la presente invención es particularmente útil en la industria de encuadernación, unión de madera, laminación plana, empaques flexibles, envoltura de perfiles, zunchado de ángulos, laminación textil, moldeado a baja presión y zapatos.

Sección de ejemplos

Síntesis de PT

Se colocaron poliol de poliéster y antioxidante en un matraz de fondo redondo y se calentaron a 80°C bajo atmósfera de nitrógeno. Se aplicó vacío durante 60 minutos (presión de aproximadamente 0 mbar) para eliminar el agua. Se añadió MDI bajo atmósfera de nitrógeno y se observó una reacción exotérmica (de aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 125°C), y posteriormente se aumentó la temperatura del baño de aceite a 110°C. Se determinó el contenido de NCO por titulación. El diol se añadió después de que se había alcanzado el valor de NCO teórico calculado, se observó una reacción exotérmica (de aproximadamente 110°C hasta aproximadamente 145°C) y se aumentó la temperatura del baño de aceite a 140°C. Después de 3 horas, se volvió a medir el contenido de isocianato como <0,05%. Se aplicó vacío durante 60 minutos (presión de aproximadamente 0 mbar) para desgasificar la mezcla.

En la presente invención se emplean los siguientes métodos de medición.

Viscosidad en estado fundido

La viscosidad en estado fundido se midió usando un instrumento Brookfield (viscosímetro Brookfield DV-II + Pro) y un dispositivo de calentamiento de la celda (Thermosel Brookfield HT-60). Se pesaron aproximadamente 10,5 g de adhesivo en una copa de aluminio que se colocó en la cámara de muestras a 140°C durante aproximadamente 15 minutos. Se sumergió el husillo N° 27 en el adhesivo y se ajustó para girar. La primera medición de la viscosidad se tomó después de dejar que el adhesivo se equilibrara durante 30 minutos a 140°C.

Se determinó el número de OH por titulación según el Apéndice 1 página 447 en "The Polyurethanes Handbook", editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons, 2002.

Medición de la adhesión

5 Se fundieron 10 g de adhesivo sobre una placa caliente a 150°C durante 30 minutos. Se aplicó el adhesivo con un espesor de 20 a 30 micras sobre un PET aluminizado que tenía un espesor de 27 micras. Inmediatamente después se colocó una película de PE con un espesor de 64 micras sobre la parte superior y se aplicó presión para laminar las películas entre sí usando un rodillo y presión manual.

10 Se dejó que las muestras se equilibraran durante 1 día a 23°C, 50% de humedad relativa. Se midió la fuerza de adhesión usando un instrumento Zwick (Zwick Roell Machine 1445 / control de ensayo). Se cortaron películas con una dimensión de 20 mm de ancho x 350 mm de largo y se sujetaron los extremos de la película en las mordazas del instrumento y se separaron las mordazas a una velocidad de 100 mm/minuto. Se midió la fuerza para pelar las películas a lo largo de una distancia de 160 mm.

15 Los siguientes ejemplos no pretenden limitar el alcance de la invención.

Todos los números de la tabla son en % en peso

	C1 (comparativo)	1	2	3
Poliol de poliéster A	58,19	56,42	55,46	55,46
MDI	33,72	35,10	32,16	32,09
1,4 butanodiol	7,59			
1,3-butanodiol		7,98		
2-etil-1,3-hexanodiol			11,84	
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol				11,91
Irganox 1010 (antioxidante)	0,50	0,50	0,54	0,54

20 El poliol de poliéster A es un copolímero de ácido adípico, ácido isoftálico, dietilenglicol y 1,2-propanodiol.

Para las muestras C1, 2 y 3, el número de OH = 130 y M_n = 865 g/mol.

Para la muestra 1, el número de OH = 139,5 y M_n = 805 g/mol.

25

	C1 (comparativo)	1	2	3
Viscosidad en estado fundido (a 150° C)	588,750	40,670	23,950	30,500
Resistencia al pelado (N por 15 mm)	demasiado viscoso para aplicar recubrimiento	1,2	7,2	3,5

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende

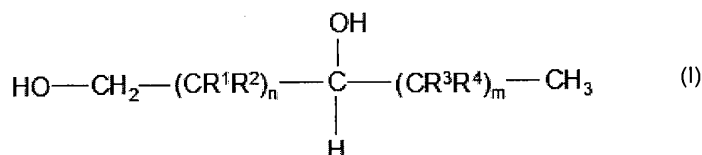
5 i) al menos un poliuretano termoplástico, en donde el poliuretano termoplástico se puede obtener por un método que comprende las etapas de

a) hacer reaccionar una mezcla que comprende al menos un poliol de poliéster y al menos un poliisocianato; y

10 b) hacer reaccionar el producto de reacción de la etapa a) con al menos un diol sustituido o no sustituido que contiene al menos un grupo OH primario y un grupo OH secundario; y

ii) 0,1 a 50% en peso de al menos un aditivo, con base en el peso total de la composición.

15 2. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el diol sustituido o no sustituido que contiene al menos un grupo OH primario y un grupo OH secundario de la etapa b) es un compuesto de acuerdo con la siguiente fórmula I:



20 en donde

$n = 0$ a 10;

25 $m = 0$ a 15;

R^1 y R^2 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H, CN, COOR^5 , OR^6 , F, Cl, Br, alquilo sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido;

30 R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H, CN, COOR^5 , OR^6 , F, Cl, Br, alquilo sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido; y

R^5 y R^6 son H, alquilo sustituido o no sustituido.

35 3. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 2, en la que R^1 a R^4 son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan entre H y alquilo sustituido o no sustituido.

40 4. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en la que n es 0 a 6 y m es 0 a 4.

5. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos un poliol de poliéster de la etapa a) comprende un poliol de poliéster que tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de 200 a 10.000 g/mol.

45 6. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliuretano termoplástico i) obtenido tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de 2.500 a 80.000 g/mol.

50 7. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que el diol de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,3-heptanodiol, 1,4-heptanodiol, 1,5-heptanodiol, 1,6-heptanodiol, 1,2-octanodiol, 1,3-octanodiol, 1,4-octanodiol, 1,5-octanodiol, 1,6-octanodiol, 1,7-octanodiol y combinaciones de los mismos.

55 8. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que en la etapa b) está comprendido otro diol sustituido o no sustituido, que contiene al menos dos grupos OH primarios.

60 9. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la mezcla de la etapa a) comprende además al menos un poliol de poliéter, preferiblemente al menos un poliol de

poliéster que comprende un triol de poliéster que tiene un peso molecular promedio aritmético (M_n) de 200 a 10.000 g/mol.

- 5 10. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que al menos un poliisocianato es un poliisocianato aromático.
11. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que al menos un poliol de poliéster de la etapa a) comprende un orto-ftalato.
- 10 12. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el aditivo se selecciona del grupo que consiste en plastificantes, promotores de adhesión, fijadores, cargas, estabilizadores, otros polímeros termoplásticos, que son diferentes del polímero obtenido en la etapa b) o cualquier combinación de los mismos.
- 15 13. Un método para aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a un sustrato, que comprende las etapas de
 - 1) fundir la composición adhesiva de fusión en caliente en un recipiente calentado sin agitación o corte;
 - 20 2) bombear la composición adhesiva de fusión en caliente fundida de la etapa 1) a través de una bomba de engranajes o pistón a través de una manguera calentada; y
 - 3) aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente a través de una boquilla, rodillo o cabezal de rociado sobre el sustrato.
- 25 14. Uso de la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en encuadernación, unión de madera, laminación plana, empaques flexibles, envoltura de perfiles, zunchado de ángulos, laminación textil, moldeado a baja presión y zapatos.