



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



(1) Número de publicación: 2 633 659

51 Int. Cl.:

C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 10.12.2009 PCT/US2009/067470

(87) Fecha y número de publicación internacional: 17.06.2010 WO10068736

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 10.12.2009 E 09832523 (6)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.04.2017 EP 2356189

54) Título: Adhesivo termofusible reactivo

(30) Prioridad:

12.12.2008 US 333795

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 22.09.2017

(73) Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%) Henkelstrasse 67 40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

SLARK, ANDREW y GRAHAM, MALCOLM

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge** 

## **DESCRIPCIÓN**

#### Adhesivo termofusible reactivo

#### 5 Campo de la invención

10

15

20

25

30

45

La invención se refiere a adhesivos termofusibles exentos de disolventes, en particular, a adhesivos termofusibles reactivos a base de poliuretano preparados usando un prepolímero con funcionalidad oxazolidina y un isocianato polifuncional.

#### Antecedentes de la invención

Los adhesivos termofusibles son sólidos a temperatura ambiente, pero, tras aplicar calor, se funden en un estado líquido o fluido, en cuya forma se aplican a un sustrato. Al enfriarse, el adhesivo recupera su forma sólida. La/s fase/s dura/s formada/s después de enfriar el adhesivo transmiten toda la cohesión (resistencia, dureza, deformación plástica y resistencia al calor) al adhesivo final. Los adhesivos termofusibles curables, que también se aplican en forma fundida, se enfrían hasta solidificarse y, posteriormente, se curan mediante una reacción de reticulación química. Una ventaja de los adhesivos curables termofusibles frente a los adhesivos de curado líquidos tradicionales es su capacidad para proporcionar "resistencia verde" tras su enfriamiento antes del curado.

La mayor parte de los productos termofusibles reactivos son adhesivos de uretano de curado con humedad. Estos adhesivos consisten principalmente en prepolímeros de poliuretano con terminación isocianato que reaccionan con la humedad superficial o ambiental para extender la cadena, formando un nuevo polímero de poliuretano. Los prepolímeros de poliuretano se obtienen convencionalmente haciendo reaccionar los dioles con diisocianatos. Se prefiere el uso de los dioles puros en lugar de los polioles con mayor funcionalidad, para evitar una ramificación excesiva que pueda conducir a una baja estabilidad en el bote. Se prefiere el bisfenildiisocianato de metileno (MDI) frente a los isocianatos de menor peso molecular para reducir al mínimo la volatilidad y proporcionar buenas propiedades mecánicas. El curado se obtiene mediante la difusión de la humedad desde la atmósfera o los sustratos al adhesivo, y su posterior reacción. La reacción de la humedad con el isocianato residual forma ácido carbámico. Este ácido es inestable, se descompone en una amina y dióxido de carbono. La amina reacciona rápidamente con isocianato para formar una urea. El producto adhesivo final es un material reticulado unido principalmente a través de grupos urea y grupos uretano.

Los adhesivos termofusibles reactivos de poliuretano convencionales basados en MDI normalmente contienen del 2 al 5 % de monómero de MDI y, como se ha indicado anteriormente, el proceso de curado crea dióxido de carbono. A temperaturas de aplicación típicas para los productos termofusibles reactivos, el monómero de MDI libre es volátil y puede producir riesgos para la seguridad. El dióxido de carbono liberado puede causar problemas en la formación de burbujas en la unión de sustratos no porosos tales como los plásticos. Esto puede reducir la fuerza de adherencia y causar problemas estéticos. Además, cuando se unen componentes de plástico y tras el envejecimiento en ambientes húmedos calientes, los productos termofusibles reactivos convencionales tienden a fallar de forma adhesiva y no cohesiva.

El documento JP 9 286837 A describe una composición de uretano termofusible de reticulación con humedad que puede dar un producto curado sin ampollas que tiene una mejor resistencia. Se desvela una composición que comprende un compuesto de isocianato libre obtenido haciendo reaccionar una mezcla que comprende una N-2-hidroxialquiloxazolidina, un poliol que tiene dos o más grupos hidroxilo y un poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato en una proporción de isocianato/hidroxilo de 1,2-10 y/o un compuesto de uretano que tiene un anillo de oxoazolidina.

El documento WO 92/13907 A1 desvela composiciones estables que contienen un compuesto de isocianato impedido alifático polifuncional y un compuesto de oxazolidina. Además, se describe una composición hidrocurable, termofusible, exenta de disolventes, que comprende: (a) del aproximadamente 5 al 99,9 % en peso de un polímero con terminación isocianato que comprende el producto de reacción de: (i) un compuesto de isocianato estéricamente impedido que tiene al menos dos grupos isocianato; e (ii) un compuesto de poliol polimérico que tiene al menos dos grupos hidroxi, en el que hay de aproximadamente 1,05 a 5 equivalentes de –NCO por equivalente de –OH; y (b) del aproximadamente 0,1 al 20 % en peso de un compuesto de oxazolidina capaz de generar un compuesto reactivo con –NCO.

El documento WO 2008/116927 A1 se refiere a un método de producción de un compuesto de poliuretano con un bajo contenido de monómero de isocianato. En dicho método, se hace reaccionar al menos un polímero de poliuretano que comprende grupos isocianato con al menos un compuesto VB, en el que el compuesto VB comprende un grupo que porta un hidrógeno activo que representa un grupo hidroxilo o un grupo mercapto o un grupo amino secundario y al menos un grupo amino bloqueado seleccionado del grupo que consiste en grupos aldimino, grupos cetimino, grupos enamino y grupos oxazolidino. Dichas composiciones son adecuadas como adhesivos termofusibles.

Sigue existiendo la necesidad de mejoras en la tecnología de la termofusión reactiva para expandir la aplicación de dichos adhesivos y su eficacia en dichas aplicaciones. La presente invención cubre esta necesidad.

#### Sumario de la invención

5

10

20

25

30

35

40

45

La invención proporciona una composición de adhesivo termofusible curable con humedad y exento de disolventes que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad oxazolidina y un poliisocianato, en la que el poliisocianato es un trímero de HDI trifuncional o un trímero de IPDI alifático trifuncional; preparándose el prepolímero de poliuretano con funcionalidad oxazolidina mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano con terminación isocianato con una oxazolidina con funcionalidad hidroxi; y más del 75 % de los -NCO del prepolímero de poliuretano con terminación isocianato se hace reaccionar con la oxazolidina con funcionalidad hidroxi. El prepolímero con funcionalidad oxazolidina y/o el isocianato polifuncional incluyen isocianatos convencionales primarios o secundarios, aromáticos o alifáticos.

Los adhesivos de poliuretano preparados de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de monómero volátil, son térmicamente estables a la temperatura de aplicación y proporcionan buenas propiedades mecánicas tras el curado, incluyendo durabilidad a la temperatura y a la humedad.

Un aspecto de la invención se dirige a una composición de adhesivo termofusible de poliuretano que tiene un bajo contenido de monómero volátil.

En una realización, el adhesivo termofusible de poliuretano se prepara usando un prepolímero con funcionalidad oxazolidina y un isocianato polifuncional. Los prepolímeros con funcionalidad oxazolidina pueden prepararse haciendo reaccionar un prepolímero de poliuretano a base de isocianatos aromáticos, por ejemplo, MDI, mediante la reacción de los prepolímeros con terminación -NCO con una oxazolidina funcional, tal como una oxazolidina con funcionalidad hidroxi. A continuación, se añade un poliisocianato. El adhesivo también puede comprender opcionalmente un polímero termoplástico o una resina termoplástica.

Otra realización de la invención se dirige a un método de preparación de un adhesivo termofusible de poliuretano curable con humedad. En la práctica de la invención, el poliisocianato en exceso se hace reaccionar con poliol para formar prepolímeros con funcionalidad -NCO. El resto de -NCO se hace reaccionar con oxazolidina con funcionalidad hidroxi. Se hace reaccionar más del 75 % del -NCO del prepolímero con funcionalidad -NCO con la oxazolidina con funcionalidad hidroxilo, más preferentemente más del 90 %, más preferentemente más del 95 % e incluso más preferentemente el 100%. A esto, le sigue la adición de poliisocianato, siendo el poliisocianato un trímero de HDI trifuncional o un trímero de IPDI alifático trifuncional.

Otra realización más de la invención se dirige a un método de unión de materiales entre sí que comprende aplicar la composición de adhesivo termofusible reactivo de la invención en forma fundida a un primer sustrato, poner en contacto un segundo sustrato con la composición aplicada al primer sustrato y someter la composición aplicada a condiciones que comprenden humedad, por lo que la composición se enfría y se cura hasta una forma sólida irreversible.

Otra realización más de la invención proporciona artículos fabricados usando el adhesivo de la invención. Pueden prepararse formulaciones de adhesivos que sean particularmente adecuadas para aplicaciones de uso final tales como la laminación de paneles y la unión de plásticos tales como el policarbonato.

Descripción detallada de la invención

Todos los porcentajes son porcentajes en peso de la composición de adhesivo, a menos que se indique lo contrario.

50

55

El uso de oxazolidinas en las composiciones de poliuretano es conocido, pero la mayor parte de la literatura se refiere a sistemas a base de disolventes que se aplican a bajas temperaturas. La técnica anterior reivindica que los isocianatos aromáticos y alifáticos convencionales son inadecuados en combinación con las oxazolidinas para curar con humedad productos termofusibles debido a la inestabilidad térmica por catálisis de las reacciones de trimerización mediante las aminas terciarias presentes en las oxazolidinas. Las composiciones termofusibles curables con humedad térmicamente estables adecuadas solo son proporcionadas por composiciones que comprenden un prepolímero con terminación isocianato basado en un isocianato estéricamente impedido y un compuesto de oxazolidina. Sin embargo, los isocianatos estéricamente impedidos tales como el diisocianato de meta-tetrametilxilileno (TMXDI) tienen una disponibilidad limitada y son muy caros.

60

65

Se ha descubierto ahora que se pueden preparar adhesivos de poliuretano curables con humedad que tienen bajo contenido de monómero residual y usarse para unir substratos entre sí. El adhesivo de la invención comprende un prepolímero con funcionalidad oxazolidina y un isocianato polifuncional, en el que el isocianato polifuncional es un trímero de HDI trifuncional o un trímero de IPDI alifático trifuncional; preparándose el preprolímero con funcionalidad oxazolidina mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano con terminación isocianato con una oxazolidina

con funcionalidad hidroxi; y haciendo reaccionar más del 75 % del NCO del prepolímero de poliuretano con terminación isocianato con una oxazolidina con funcionalidad hidroxi.

Los adhesivos de poliuretano termofusibles, curables con humedad, de la invención se pueden preparar mediante la reacción de una mezcla de polioles, por ejemplo, poliéter, poliéster, poliol acrílico, con un exceso de un compuesto que contenga diisocianato a una temperatura típica de aproximadamente 100 °C a 130 °C para formar prepolímeros con funcionalidad -NCO. En una realización preferida, se mezcla un EVA no reactivo con la mezcla de polioles antes de la reacción con el isocianato. Entonces, se hace reaccionar un prepolímero con funcionalidad oxazolidina haciendo reaccionar los grupos terminales -NCO del prepolímero de poliuretano con terminación isocianato con una oxazolidina funcional. A continuación, se añade el trímero de HDI trifuncional o el trímero de diisocianato de isoforano (IPDI).

En presencia de humedad, los anillos de oxazolidina del prepolímero con funcionalidad oxazolidina se abren para formar -NH- y -OH. El -NH- reacciona con los grupos -NCO alifáticos del trímero de IPDI para formar una red reticulada. No se forma dióxido de carbono. Si se usa, el EVA está presente como una fase dispersa con un tamaño de partícula típico de 5-40 micrómetros, que actúa para endurecer el adhesivo tras el curado y potenciar el fallo cohesivo sobre sustratos de plástico. El trímero de IPDI, aunque es un monómero, tiene un alto peso molecular en comparación con el MDI (729 frente a 250 g por mol) y tiene una presión de vapor muy baja a las temperaturas de aplicación (el punto de fusión del trímero de IPDI es de 115 °C frente a 32 °C para el MDI).

En aras de la claridad, los siguientes términos se entenderán de la siguiente manera:

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

En el presente documento, se usa una "oxazolidina funcional" para referirse a un compuesto de oxazolidina que contiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un prepolímero de isocianato. Un ejemplo no limitante de una oxazolidina funcional es una oxazolidina con funcionalidad hidroxi. Las oxazolidinas con funcionalidad hidroxi pueden prepararse haciendo reaccionar un β-aminoalcohol tal como dietanolamina y un aldehído.

Un "prepolímero con funcionalidad oxazolidina", en el presente documento, pretende significar un prepolímero que contiene grupos con funcionalidad oxazolidina. Los prepolímeros con funcionalidad oxazolidina pueden prepararse haciendo reaccionar una oxazolidina funcional, por ejemplo, oxazolidina con funcionalidad hidroxi, con un prepolímero con terminación isocianato.

Las expresiones "prepolímero con terminación isocianato", "prepolímero de poliuretano con terminación isocianato", "prepolímero de poliuretano", "prepolímero con funcionalidad isocianato" y "prepolímero de isocianato" se usan indistintamente en el presente documento, y se refieren a un producto preparado haciendo reaccionar un isocianato (un diisocianato (es decir, un compuesto que contiene diisocianato) o un poliisocianato (un compuesto que contiene poliisocianato) con polioles.

Un "poliisocianato" se refiere a un material que contiene 2 o 3 o más grupos con funcionalidad isocianato (-N=C=O), pero que contiene una baja concentración de diisocianato volátil con un peso molecular inferior a 300 g por mol, es decir, < 1 %, preferentemente < 0,5 %, más preferentemente < 0,25 % y más preferentemente < 0,1 %. Esto incluye monómeros polifuncionales y prepolímeros con terminación isocianato.

Las composiciones termofusibles reactivas de la invención son útiles para la unión de artículos compuestos de una amplia variedad de sustratos (materiales), incluyendo, pero sin limitación, varios tipos de madera, metal, polímeros, vidrio y telas o productos textiles. Como tales, estos adhesivos encuentran uso particular en aplicaciones tales como la fabricación de puertas, incluyendo puertas de entrada, puertas de garaje y similares, muebles, pisos, la fabricación de paneles arquitectónicos, aplicaciones automotrices interiores y exteriores tales como la unión de faros y tapicería interior. Otros usos no limitantes incluyen aplicaciones de unión textil (alfombra y ropa), el uso en la fabricación de calzado (zapatos) y el uso como compuesto de acristalamiento/revestimiento en la fabricación de ventanas. Son particularmente adecuados para su uso en laminaciones de paneles tanto para uso interior como exterior y para plásticos adhesivos.

Los prepolímeros de uretano que se pueden usar para preparar los adhesivos de la invención son los que se usan convencionalmente en la producción de composiciones de adhesivos termofusibles de poliuretano. Se puede usar cualquier compuesto adecuado que contenga dos o más grupos isocianato para preparar los prepolímeros de uretano. Por lo general, se usan de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 partes en peso de un isocianato, aunque esto no es limitante.

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden usar para la práctica de la invención incluyen diisocianatos de alquileno, diisocianatos de cicloalquileno, diisocianatos aromáticos y diisocianatos alifáticos aromáticos. Los ejemplos específicos de compuestos que contienen isocianato adecuados incluyen, pero sin limitación, diisocianato de etileno, diisocianato de propileno, diisocianato de butileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,4-tolueno, ciclopentilen-1,3-diisocianato, ciclo-hexilen-1,4-diisocianato, ciclohexilen-1,2-diisocianato, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, 2,2-difenilpropan-4,4'-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de

tetrametil-xilileno, diisocianato de 1,4-naftileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de *m*-fenileno, diisocianato de *p*-fenileno, difenil-4,4'-diisocianato, azobenceno-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de diclorohexa-metileno, diisocianato de furfurilideno, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, 4,4',4"-triisocianatotrifenilmetano, 1,3,5-triisocianato-benceno, 2,4,6-triisocianato-tolueno, 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2',5,5-tetratetraisocianato y similares. Aunque dichos compuestos se encuentran disponibles en el mercado, los métodos de síntesis de dichos compuestos son bien conocidos en la técnica. Los compuestos que contienen isocianato preferidos son metilenbisfenildiisocianato (MDI), isoforondiisocianato (IPDI), metilenbisfenildiisocianato hidrogenado (HMDI) y diisocianato de tolueno (TDI).

Más comúnmente, el prepolímero se prepara mediante la polimerización de un poliisocianato con un poliol, lo más preferentemente la polimerización de un diisocianato con un diol. Los polioles usados incluyen éteres polihidroxílicos (éteres de polialquilenglicoles o éteres de polihidroxipolialquilenos sustituidos o no sustituidos), polihidroxipoliésteres, productos de la adición de polioles y óxidos de etileno o propileno y los ésteres monosustituidos de glicerol, así como mezclas de los mismos. El poliol normalmente se usa en una cantidad de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 70 partes en peso.

Los ejemplos de poliéter incluyen un poliéter lineal y/o ramificado que tiene varios números de enlaces de éter y al menos dos grupos hidroxilo, y que no contienen esencialmente ningún grupo funcional distinto de los grupos hidroxilo. Los ejemplos de poliol de poliéter pueden incluir poliol de polioxialquileno tal como polietilenglicol, polipropilenglicol, polipropilenglicol, y similares. Además, también se puede emplear un homopolímero y un copolímero de los polioles de polioxialquileno. Los copolímeros particularmente preferidos de los polioles de polioxialquileno pueden incluir un producto de adición de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanodiol-1,3-glicerina, 1,2,6-hexanotriol, trimetilol-propano, trimetiloletano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilendiamina y etanolamina; con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Hay un número de polioles de poliéter adecuados que se encuentran disponibles en el mercado. Los ejemplos no limitantes incluyen Voranol P400, P725, P1000, P2000, P4000 (Dow), PolyG 20-56 (Arch) y Pluracol P-2010 (BASF), Acclaim 4200 (Bayer).

Los polioles de poliéster se forman a partir de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 15 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol tal como 1,2-propilenglicol y 1,3propilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, 1,4,6-octanotriol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, monaliléter de glicerol, monoetiléter de glicerol, dietilenglicol, 2etilhexanodiol-1,4-ciclohexanodiol-1,4,1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico. ácido trimelítico, ácido tricarbalílico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebácico, 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 ftaloílo y el éster dimetílico de ácido ftálico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos que contienen no más de 14 átomos de carbono y los ácidos dicarboxílicos aromáticos que no contienen más de 14 átomos de carbono. También se pueden usar ácidos grasos diméricos, que son bien conocidos en la técnica y se refieren al producto de dimerización de ácidos mono- o poliinsaturados y/o ésteres de los mismos. Los ácidos grasos diméricos preferidos son dímeros de cadenas de alquilo C<sub>10</sub>- a C<sub>30</sub>, más preferentemente C<sub>12</sub>- a C<sub>24</sub>, en particular, C<sub>14</sub>- a C<sub>22</sub> y, en especial, C<sub>18</sub>. Los ácidos grasos diméricos 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 obtenidas 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 pino. Además de los ácidos grasos diméricos, la dimerización normalmente produce cantidades variables de ácidos grasos oligoméricos (denominados "trímeros"), estando presentes restos de ácidos grasos monoméricos (denominados "monómeros"), o sus ésteres. Los ácidos grasos diméricos adecuados tienen un contenido de ácido dimérico superior al 60 %, preferentemente superior al 75 %, más preferentemente en el intervalo del 90 al 99,5 %, en particular, del 95 al 99 %, y en especial, del 97 al 99 %.

Los poliésteres disponibles en el mercado que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen materiales cristalinos y amorfos tales como Dynacoll 7360, 7380, 7330, 7231, 7250 (Evonik), Rucoflex S-105-10 (Bayer), Stepanpol PN110 (Stepan), Priplast 3196 (Uniqema).

Además, los prepolímeros de uretano se pueden preparar mediante la reacción de un poliisocianato con un compuesto que contiene poliamino o polimercapto tal como diamino-polipropilenglicol o diamino-polietilenglicol o politioéteres tales como los productos de condensación de tiodiglicol bien solos o en combinación con otros glicoles tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol o con otros compuestos polihidroxílicos desvelados anteriormente.

# ES 2 633 659 T3

Además, se pueden usar pequeñas cantidades de compuestos dihidroxi, diamino o aminohidroxi de bajo peso molecular, tales como glicoles saturados e insaturados, por ejemplo, etilenglicol o productos condensados de los mismos tales como dietilenglicol, trietilenglicol y similares; etilendiamina, hexametilendiamina y similares; etanolamina, propanolamina, N-metildietanolamina y similares.

5

10

En una realización preferida de la invención, la composición contiene un polímero acrílico. Los segmentos de poli(met)acrilato pueden ser lineales o ramificados con una amplia selección de valores de Tg, entre aproximadamente -48°°C y 105 °C, más preferentemente de aproximadamente -20 °C a 85 °C y más preferentemente de 15 °C a 85 °C. El polímero comprende monómeros alquil(met)acrílicos copolimerizados. Entre los comonómeros adecuados se incluyen los ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> de ácidos metacrílicos y acrílicos, incluyendo, pero sin limitación, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, *n*-propilo, metacrilato de *iso*-propilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de *n*-hexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecil(laurilo), metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de norbornilo o los acrilatos correspondientes. También se pueden usar mezclas de monómeros de (met)acrilato compatibles. También se pueden usar comonómeros metacrílicos y acrílicos basados en ésteres de ácido metacrílico y acrílico con poli(etilenglicol) y/o poli(propilenglicol) y/o éteres de glicol.

15

20

25

Los comonómeros funcionales también pueden usarse en el poli(met)acrilato, por ejemplo, comonómeros (met)acrílicos con funcionalidad ácido, amina, hidroxilo o epoxi, aunque esta lista no es excluyente. Se prefieren los polímeros acrílicos que contienen hidroxilo. De acuerdo con una realización de la invención, el polímero acrílico que contiene hidroxilo puede funcionar como el componente de poliol, en cuyo caso, no es necesario añadir más poliol a la reacción. En una realización preferida de la invención, el polímero acrílico que contiene hidroxilo se usa como parte del componente de poliol en combinación con poliol de poliéter y, opcionalmente, poliol de poliéster. Los comonómeros con funcionalidad hidroxilo adecuados que se pueden incorporar en el polímero acrílico incluyen, pero sin limitación, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxilpropilmetacrilato y 2-hidroxibutilmetacrilato o los correspondientes acrilatos. Los comonómeros con funcionalidad de ácido adecuados que se pueden incorporar en el polímero acrílico incluyen, pero sin limitación, ácido metacrílico y ácido acrílico. Los comonómeros con funcionalidad amina adecuados incluyen, pero sin limitación, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo o los acrilatos correspondientes.

30

Se puede utilizar prácticamente cualquier monómero etilénicamente insaturado como comonómero en los polímeros acrílicos. Otros comonómeros de vinilo adicionales que se pueden usar incluyen los ésteres vinílicos (por ejemplo, acetato de vinilo y propionato de vinilo); éteres vinílicos; ésteres de ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; estireno; alquilestirenos; acrilonitrilo; butadieno; etc., así como comonómeros de los mismos.

35

El poli(met)acrilato se prepara mediante técnicas de polimerización por radicales libres bien conocidas en la técnica usando un iniciador azo o peróxido en polimerización en disolvente, en masa, en suspensión o en emulsión. La polimerización en suspensión es útil, ya que es una manera fácil de proporcionar polímero en forma de perlas para su posterior formulación en la composición de recubrimiento por termofusión.

40

En una realización preferida, la composición también contiene un polímero no reactivo. Este puede ser, por ejemplo, un polímero acrílico de metacrilato de metilo y butilo que no contiene un monómero funcional (que puede reaccionar con un isocianato). Más preferentemente, el polímero no reactivo es etileno-acetato de vinilo (EVA). La concentración preferida está por debajo del 30 %, más preferentemente del 5 al 20 % y, en especial, del 5 al 15 %.

45

Tras la reacción para formar el prepolímero con funcionalidad isocianato, se añade una oxazolidina funcional para formar un prepolímero con funcionalidad oxazolidina. En la fabricación de la invención, se puede usar una amplia variedad de oxazolidinas funcionales. Se prefieren las oxazolidinas monofuncionales, y tienen la estructura general

50

X-Z-Y

55

en la que X es un grupo funcional capaz de reaccionar con un prepolímero de isocianato, Z es un grupo espaciador orgánico e Y es un grupo oxazolidina. Se prefieren las oxazolidinas con funcionalidad monohidroxilo, preparándose una clase de compuestos de oxazolidina preferidos mediante la reacción de un β-aminoalcohol y un aldehído. Los productos de reacción de dietanolamina son particularmente preferidos, como se muestra a continuación.

R del aldehído puede ser un grupo aromático o aromático sustituido, un grupo cicloalifático o cicloalifático sustituido. Los ejemplos incluyen benzaldehído, *p*-metilbenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, ciclohexanal. Como alternativa, R es una cadena lineal o ramificada, en la que

$$R = \begin{array}{c} R1 \\ -R2 \\ R3 \end{array}$$

R1, R2 y R3 pueden ser H o metilo, por ejemplo, si R1 = H y R2 = R3 = metilo, éste es isobutiraldehído. Sin embargo, se pueden usar aldehídos de mayor peso molecular sin comprometer el rendimiento. En estos casos, R1 = H, R2 = metilo o etilo y R3 = una cadena lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos. Los ejemplos incluyen 2-etil-hexanal o aldehído de lirio. Estos tienen la ventaja añadida de que el olor del aldehído liberado durante el curado es más agradable. Incluso con estos aldehídos de mayor peso molecular, la estabilidad térmica es buena, la velocidad de curado con humedad es aceptable y las propiedades mecánicas producidas son buenas y duraderas a la temperatura y a la humedad.

isobutiraldehído 2-etil-hexanal aldehído de lirio

Opcionalmente, R3 puede contener heteroátomos tales como O, S y N. Un ejemplo no limitante de dichos aldehídos que se pueden usar incluye anisil-propanal. Como alternativa, se pueden usar aldehídos en los que R1, R2 sean al menos grupos metilo y R3 sea una cadena lineal o ramificada que contenga de 2 a 20 átomos, que contenga opcionalmente heteroátomos. Los ejemplos incluyen 3-isobutiroxi-2,2'-dimetil-propanal y 2,2'-dimetil-3-lauriloxi-propanal:

20

5

10

#### 3-isobutiroxi-2,2'-dimetil-propanal

### 2,2-dimetil-3-lauroiloxi-propanal

Al prepolímero con funcionalidad oxazolidina, se añade un poliisocianato, siendo el poliisocianato un trímero de HDI trifuncional o un trímero de IPDI alifático trifuncional. Sorprendentemente, el trímero de IPDI alifático trifuncional o el trímero de HDI trifuncional se pueden usar sin problemas con estabilidad térmica.

Aunque los adhesivos se pueden usar directamente como se ha descrito anteriormente, si se desea, los adhesivos de la presente invención también pueden formularse con aditivos convencionales que sean compatibles con la composición. Dichos aditivos incluyen plastificantes, agentes de pegajosidad compatibles, catalizadores de curado, catalizadores de disociación, cargas, antioxidantes, pigmentos, potenciadores de la adhesión, estabilizadores, oligómeros terpénicos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> alifáticos y similares. Los aditivos convencionales que son compatibles con una composición de acuerdo con la presente invención pueden determinarse simplemente combinando un posible aditivo con la composición y determinando si son compatibles. Un aditivo es compatible si es homogéneo dentro del producto. Los ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen, sin limitación, colofonia, derivados de colofonia, ésteres de colofonia, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos modificados aromáticamente, hidrocarburos aromáticos modificados alifáticamente, terpenos, terpeno-fenol, terpeno modificado, fenoles impedidos de alto peso molecular y fenoles multifuncionales tales como fenol que contiene azufre y fósforo, oligómeros terpénicos, éter dimorfolinodietílico, ceras parafínicas, ceras microcristalinas y aceite de ricino hidrogenado, potenciadores de la adhesión de organosilano.

20

25

5

10

15

La invención también proporciona un método de unión de artículos entre sí que comprende aplicar la composición de adhesivo termofusible reactivo de la invención en forma fundida líquida a un primer artículo, poner un segundo artículo en contacto con la composición aplicada al primer artículo y someter la composición aplicada a condiciones que permitan a la composición enfriarse y curarse, obteniéndose una composición que tenga una forma sólida irreversible, comprendiendo dichas condiciones de humedad.

La composición normalmente se distribuye y se almacena en su forma sólida, y se almacena en ausencia de humedad. Cuando la composición está lista para su uso, el sólido se calienta y se funde antes de la aplicación. Por lo tanto, la presente invención incluye composiciones de adhesivo termofusible de poliuretano reactivo tanto en su forma sólida, como normalmente se almacena y distribuye, como en su forma líquida, tras haberse fundido, justo antes de su aplicación.

Tras la aplicación, para adherir los artículos entre sí, la composición de adhesivo termofusible reactivo se somete a condiciones que permitan su solidificación y curación en una composición que tenga una forma sólida irreversible. La solidificación (endurecimiento) se produce cuando el material fundido líquido se somete a temperatura ambiente. El curado, es decir, la extensión de la cadena, en una composición que tenga una forma sólida irreversible, tiene lugar en presencia de humedad ambiental.

Como se usa en el presente documento, "forma sólida irreversible" significa una forma sólida que comprende productos de reacción reticulados de los prepolímeros de oxazolidina e isocianatos polifuncionales. La composición que tiene la forma sólida irreversible normalmente puede soportar temperaturas de hasta 150 °C.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

45

#### **Ejemplos**

En los siguientes ejemplos, se usaron los siguientes métodos.

5 Viscosidad del material fundido:

Se midió la viscosidad del material fundido usando un viscosímetro Brookfield modelo RVDV-1+ con un controlador de la temperatura modelo 74R y una unidad Thermosel, usando el husillo n.º 27. El adhesivo se calentó en un horno a 120 °C. Se pesaron 14 g de adhesivo en un tubo de viscosímetro de aluminio desechable. Se insertó el tubo en el viscosímetro y se dejó en equilibrio para una lectura de la viscosidad constante a 120 °C durante 20 minutos. La viscosidad se midió además tras 1 y 2 horas. La estabilidad térmica se midió como el % del aumento medio de viscosidad por hora.

#### Resistencia verde:

15

20

10

Se aplicó una película de adhesivo de 150 micrómetros de espesor a una placa de vidrio, previamente calentada a 120 °C. Se aplicó una tira de PVC (25 mm de ancho, 0,18 mm (7 mil) de espesor) con un orificio perforado cerca de un extremo sobre el adhesivo. Se invirtió la placa y se conectó un termopar a la placa de vidrio para registrar la temperatura a medida que caía. A una temperatura adecuada, se suspendió un peso de 1 Newton del orificio en el vinilo en el momento establecido en t = 0. A intervalos de 1 minuto, se registró la temperatura y la distancia recorrida. Se calculó la velocidad de despegado a estos intervalos.

Tiempo de exposición:

Se calentó previamente el adhesivo hasta 120 °C y se aplicó una película de 150 micrómetros de espesor a una MDF (placa de fibra de densidad media). El tiempo se estableció en t = 0. A intervalos de 30 segundos o 1 minuto, se aplicó una tira de papel usando un rodillo de 2,0 kg por la superficie del papel en contacto con el adhesivo. El límite de tiempo de exposición se produce cuando no hay rasgado del papel como resultado de una falta de humectación adecuada del papel por el adhesivo.

30

35

50

Velocidad de curado:

Se vertió el adhesivo caliente en un pequeño cubo que consistía en papel antiadhesivo de silicona, y dimensiones 20 x 20 x 20 mm. Tras dejar que el adhesivo se enfriara, se colocó el adhesivo en un entorno constante a 23 °C/HR al 50 % durante 6 días. Transcurrido este tiempo, se cortó el cubo abierto y se midió el espesor medio de las paredes cubicas curadas.

Resistencia a la cizalla del solapado en madera de haya:

Se usaron muestras de madera de haya de dimensiones de 115 x 25 x 3 mm. Se aplicaron 250 micrómetros de adhesivo a una superficie de 25 x 25 mm del extremo de 6 tiras de madera de haya, calentando previamente el adhesivo y usando un bloque de recubrimiento previamente calentado. Con la mayor rapidez posible, se colocó una segunda tira de madera de haya encima de cada una de las primeras, de manera que la superficie solapada de la junta fuese de 25 x 25 mm. Se colocaron las 6 juntas de cizalla del solapado una encima de la otra entre placas metálicas. Se aplicó una presión de 344,74 kPa (50 psi) durante 10 segundos a las 6 juntas de cizalla del solapado, y se apretaron las placas metálicas. Se dejó curar el adhesivo de las juntas a 23 °C/HR al 50 % durante 1 semana.

Se midieron las resistencias a la cizalla usando un tensiómetro JJ Lloyd, con una velocidad de cruceta de 125 mm/minuto. Se registró la resistencia a la cizalla de rotura dividiendo la fuerza entre la superficie de solapamiento para la cizalla del solapado (N/mm² = MPa).

Método 1: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de madera de haya a temperatura/humedad ambiente. Método 2: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de madera de haya a 80 °C en un horno de circulación de aire.

Método 3: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de madera de haya a temperatura/humedad ambiente tras un día de inmersión en agua y 1 día de secado.

Resistencia a la cizalla del solapado en policarbonato:

Se usaron piezas de policarbonato moldeadas de 4 mm de espesor con un extremo de dimensiones de 20 x 20 mm. Se aplicó adhesivo a una pieza de policarbonato e inmediatamente se aplicó una segunda pieza de policarbonato encima. Se escurrieron las piezas entre sí garantizando que la separación entre los sustratos fuera de 2 mm y garantizando que el adhesivo cubriera la superficie de solapamiento de 20 x 20 mm. Se dejaron curar los materiales a 23 °C/HR al 50 % durante 14 días.

Se midieron las resistencias a la cizalla usando un tensiómetro JJ Lloyd, con una velocidad de cruceta de 125 mm/minuto. Se registró la resistencia a la cizalla de rotura dividiendo la fuerza entre la superficie de solapamiento para la cizalla del solapado (N/mm² = MPa).

Método 4: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de policarbonato a temperatura/humedad ambiente. Método 5: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de policarbonato a 80 °C en un horno de circulación de aire.

En los ejemplos, se usaron los siguientes materiales:

Modaflow (Elementis) es un agente de desgasificación.

Voranol P2000 (Dow Chemical) es un poliéterdiol-poli(propilenglicol)- con un peso molecular PMn = 2000 g por mol.

15 CAPA 6400: poliéster de policaprolactona, cristalino, masa molecular PMn: 37.000 disponible en Perstorp.

Dynacol 7380 (Evonik Degussa International AG) es un copoliésterdiol saturado cristalino con un punto de fusión de 70 °C y un PMn = 3.500 g por mol.

20 Elvacite 2016: copolímero acrílico con PMp = 60.000 g por mol y Tg = 50 °C disponible en Lucite International.

Elvacite 2903: polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo con PMp = 26.000 g por mol y Tg = 50 °C disponible en Lucite International.

Escorene Ultra UL 15019 CC: copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo del 19 % y un índice de flujo de fusión de 150, disponible en Exxon Mobil.

Novares TK100 (Rutgers VFT) es una resina hidrocarbonada aromática modificada alifáticamente con un punto de reblandecimiento de 100 °C.

Oxazolidina 1: una oxazolidina con funcionalidad hidroxilo hecha de dietanolamina e isobutiraldehído, obtenida en Industrial Copolymers Ltd.

Oxazolidina 2: una oxazolidina con funcionalidad hidroxilo hecha de dietanolamina e 2-etil-hexanal, obtenida en Industrial Copolymers Ltd.

Oxazolidina 3: una oxazolidina con funcionalidad hidroxilo hecha de dietanolamina y aldehído de lirio, obtenida en Industrial Copolymers Ltd.

40 4,4'-MDI: metilen-bisfenil-diisocianato disponible en Huntsman.

Vestanat T1890/100: trímero de isoforondiisocianato disponible en Evonik Degussa International AG.

Desmodur VPLS 2397 (Bayer) es un prepolímero basado en MDI a base de poli(propilenglicol) y con un bajo contenido de monómero de MDI, libre del 0,2 %.

## Ejemplo 1

La formulación de adhesivo A se preparó de la siguiente manera: se mezclaron entre sí los componentes de poliol y acrílicos en las cantidades (% en peso) mostradas en la Tabla 1 a 120 °C y se sometieron al vacío durante una hora. Se añadió MDI y se dejó reaccionar con los grupos hidroxilo a 120 °C durante una hora (NCO en exceso), al vacío. Se hizo reaccionar el NCO restante con la oxazolidina con funcionalidad hidroxilo a 120 °C durante una hora al vacío. Se añadió el trímero de IPDI y se mezcló durante 30 minutos a 120 °C y otros 30 minutos más al vacío.

55

10

l abla 1	
Formulación A	
Voranol P2000	46,1
Elvacite 2016	16,3
Dynacoll 7380	5,4
4,4'-MDI°	11,1
Oxazolidina 3	11,5
Vestanat T1890/100	9,6

Se comparó la formulación A con un material de referencia, PURFECT-9021, un adhesivo con funcionalidad -NCO de curado con humedad a base de MDI disponible en el mercado. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La formulación A presenta buenas propiedades generales en comparación con el material de referencia, y sería particularmente adecuada para su uso como adhesivo de laminación de paneles.

5

Tabla 2

	Viscosidad del material fundido (mPa•s)	Estabilidad (% por hora)	Tiempo de exposición (minutos)	Resistencia verde (mm/min a 33 °C)	Resistencia a la cizalla del solapado (1) (MPa)	Resistencia a la cizalla del solapado (2) (MPa)	Resistencia a la cizalla del solapado (3) (MPa)
Α	7.000	6,5	21	9	4,39	1,26	2,59
PUR-FECT 9021	13.000	3,0	10	20	2,37	1,52	2,49

Método 1: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de madera de haya a temperatura/humedad ambiente. Método 2: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de madera de haya a 80 °C en un horno de circulación de aire.

Método 3: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de madera de haya a temperatura/humedad ambiente tras un día de inmersión en agua y 1 día de secado.

#### Ejemplo 2

10 La formulación de adhesivo B que tiene los componentes (% en peso) mostrados en la Tabla 3 se preparó como se describe en el Ejemplo 1, a excepción de que el EVA no reactivo se mezcló con la mezcla de polioles antes de la reacción con el isocianato.

Tabla 3

Formulación B	
Voranol P2000	36,43
CAPA 6400	6,74
Elvacite 2903	18,7
EVA 19-150	15,0
MDI	9,73
Oxazolidina 1	5,24
Vestanat T1890/100	8,06
Modaflow	0,1

15

20

Se comparó la formulación B con una formulación de producto de referencia, PURFECT-9008, un adhesivo curable con humedad disponible en el mercado basado en prepolímeros con funcionalidad -NCO. Se evaluaron muestras de cizalla del solapado de PC tras 2 semanas, y los resultados se muestran en la Tabla 4. La formulación B produjo un fallo cohesivo con una mayor resistencia a la cizalla del solapado a alta temperatura, y sería particularmente adecuada para su uso como adhesivo de montaje para componentes de plástico.

Tabla 4

	Viscosidad del material fundido (mPa•s)	Resistencia a la cizalla del solapado (4) (MPa)	Resistencia a la cizalla del solapado (5) (MPa)
В	33.100	6,0 (FC)	1,78 (FC)
PURFECT-9008	8.000	6.2 (FA)	0.97 (FA)

Método 4: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de policarbonato a temperatura/humedad ambiente. Método 5: se midió la resistencia a la cizalla del solapado de policarbonato a 80 °C en un horno de circulación de aire.

FC = Fallo Cohesivo; FA = Fallo adhesivo

## Ejemplo 3

25

Se comparó una formulación de referencia basada en MDI con las formulaciones C, D, E y F. Estas formulaciones tienen los componentes mostrados en la Tabla 5.

Las formulaciones C, D, E y F se prepararon haciendo reaccionar el -NCO con diferentes oxazolidinas con funcionalidad hidroxilo. La proporción de -NCO/OH para el prepolímero inicial fue de 1,5/1, y luego se hicieron reaccionar los demás grupos funcionales con la oxazolidina con funcionalidad hidroxilo. Se añadió IPDI como isocianato polifuncional a las formulaciones C, D y E, mientras que el prepolímero VPLS 2397 a base de MDI se añadió como el isocianato polifuncional a la formulación F. Las propiedades físicas de estas formulaciones se muestran en la Tabla 6.

# ES 2 633 659 T3

Tabla 5

	Referencia	С	D	Е	F (comparativa)
Voranol P2000	59,8	53,0	52,2	51,1	47,1
Elvacite 2016	21,2	18,7	18,4	18,1	16,7
Dynacoll 7380	7,0	6,2	6,1	6,0	5,5
MDI	12,0	10,6	10,5	10,2	9,5
Oxazolidina 1		4,5			
Oxazolidina 2			6,0		5,4
Oxazolidina 3				8,0	
Vestanat T1890/100		6,9	6,79	6,65	
Desmodur VPLS 2397					15,8

Tabla 6

Table 0						
	Viscosidad del material fundido (mPa•s)	Estabilidad térmica (% de aumento por hora)	Velocidad de curado (mm al día)	Resistencia a la cizalla del solapado (1) (MPa)		
Referencia	5.100	7,5	0,9	4,6		
С	12.500	11,7	0,8	3,6		
D	9.900	12,5	0,85	3,7		
E	9.550	7,6	0,75	3,3		
F	13.350*	11,6*	0,85	3,9		
* medida a 110 °C						

<sup>5</sup> Las formulaciones C, D, E y F tienen propiedades similares a la referencia.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Una composición de adhesivo termofusible curable con humedad, exento de disolventes, que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad oxazolidina y un poliisocianato, en la que:
  - el poliisocianato es un trímero de HDI trifuncional o un trímero de IPDI alifático trifuncional;

5

10

20

30

- el prepolímero de poliuretano con funcionalidad oxazolidina se prepara haciendo reaccionar un prepolímero de poliuretano con terminación isocianato con una oxazolidina con funcionalidad hidroxi; y
- más del 75 % del –NCO del prepolímero de poliuretano con terminación isocianato se hace reaccionar con la oxazolidina con funcionalidad hidroxi.
- 2. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que más del 90 % del –NCO del prepolímero de poliuretano con terminación isocianato se hace reaccionar con la oxazolidina con funcionalidad hidroxi.
- 3. El adhesivo de la reivindicación 1 o 2, en el que el prepolímero de poliuretano con terminación isocianato se prepara haciendo reaccionar una mezcla de polioles con diisocianato en exceso.
  - 4. El adhesivo de la reivindicación 3, en el que el prepolímero de poliuretano con terminación isocianato se prepara haciendo reaccionar una mezcla de polioles con diisocianato en exceso y en el que el copolímero de acetato de etilen-vinilo se combina con la mezcla de polioles antes de la reacción con el diisocianato.
  - 5. El adhesivo de la reivindicación 3 o 4, en el que la mezcla de polioles comprende un poliol de poliéter, un poliol de poliéster y un poliol acrílico.
- 25 6. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la oxazolidina con funcionalidad hidroxilo tiene la estructura:

$$R1 + R3$$

en la que R1 es H, R2 es metilo o etilo y R3 es metilo o una cadena lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono.

7. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la oxazolidina con funcionalidad hidroxilo tiene la estructura:

- en la que R1 y R2 es metilo o etilo y R3 es una cadena lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono.
  - 8. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 7 que comprende además un polímero termoplástico o una resina termoplástica.
- 40 9. Un método de preparación de un adhesivo termofusible de poliuretano curable con humedad según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo dicho método:

hacer reaccionar poliisocianato en exceso con poliol para formar un prepolímero de poliuretano con terminación isocianato;

# ES 2 633 659 T3

hacer reaccionar los grupos terminales –NCO del prepolímero de poliuretano con terminación isocianato con oxazolidina con funcionalidad hidroxi para formar un prepolímero de poliuretano con funcionalidad oxazolidina; y añadir un poliisocianato a dicho prepolímero de poliuretano con funcionalidad oxazolidina, en el que el poliisocianato es un trímero de HDI trifuncional o un trímero de IPDI alifático trifuncional.

5

- 10. Un método de unión de materiales entre sí que comprende aplicar la composición de adhesivo termofusible reactivo según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en forma fundida a un primer sustrato, poner en contacto un segundo sustrato con la composición aplicada al primer sustrato, y someter la composición aplicada a condiciones que comprenden humedad, mediante lo que la composición se enfría y se cura, obteniéndose una forma sólida irreversible, uniéndose así dicho primer sustrato con dicho segundo sustrato.
- 11. El método de la reivindicación 10, en el que al menos uno de dicho primer o dicho segundo sustrato es un sustrato de plástico.
- 15 12. Un artículo fabricado usando un adhesivo de una de las reivindicaciones 1 a 8.