

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 185**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2011 PCT/EP2011/066095**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12041719**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11761045 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2621981**

54 Título: **Adhesivo termofusible de poliuretano a partir de poliacrilatos y poliésteres**

30 Prioridad:

01.10.2010 DE 102010041854

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

08.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KREBS, MICHAEL y
FRANKEN, UWE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 658 185 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

Adhesivo termofusible de poliuretano a partir de poliácridatos y poliésteres

- 5 La invención se refiere a adhesivos de poliuretano con buena resistencia inicial y baja viscosidad de aplicación, que contienen adicionalmente poliácridatos. Además, estos adhesivos no contendrán poliésteres reactivos.

10 Los adhesivos termofusibles son conocidos en general. A este respecto puede tratarse de adhesivos termoplásticos no reactivos, son también conocidos adhesivos reactivos. A este respecto se trata con frecuencia de sistemas que reticulan a través de grupos NCO. Es conocido que con una viscosidad de aplicación superior puede también obtenerse una fuerza inicial mejorada de la pegadura. Si se reduce la viscosidad mediante adición de plastificantes, se empeora en general la cohesión. Si se aumenta la temperatura de aplicación, se cargan más fuertemente el adhesivo y el sustrato. También es mayor el consumo energético. Dado que se trata de sistemas reactivos, es especialmente crítica la carga con diisocianatos monoméricos durante el procesamiento a mayores temperaturas. Si se eleva el peso molecular del prepolímeros mediante reacciones con sustancias de extensión de cadena, aumenta la resistencia inicial de la pegadura, pero también la viscosidad. En cambio, es un objetivo deseado obtener una baja viscosidad a una baja temperatura de aplicación.

20 El documento WO 91/15530 describe un adhesivo termofusible que contiene como constituyente un prepolímero que contiene grupo NCO así como un poliéter-poliéster, que no presenta ningún grupo NCO. El prepolímero se produce de manera habitual, por lo que es conocido que estos prepolímeros contienen un porcentaje significativo de isocianatos monoméricos. Los poliéter-poliésteres de bloques se describen como productos de reacción de dioles y ácidos dicarboxílicos. Es decir, estos reaccionarán con los grupos NCO del prepolímero. No se describe una disminución de los grupos funcionales.

25 El documento WO 01/46330 describe adhesivos termofusibles que comprenden un prepolímero de PU reactivo así como un prepolímero adicional que se compone de poliéter-poliéster-poliol, habiéndose hecho reaccionar estos con diisocianatos en exceso para dar prepolímeros de NCO.

30 El documento DE 4035280 describe adhesivos termofusibles que contienen más del 70% de prepolímeros con grupos NCO a base de poliesterdioles, así como hasta el 30 % de poliéster, que solo presentan hasta 0,5 átomos de H activos por molécula.

35 El documento WO 99/28363 describe adhesivos termofusibles que comprenden un prepolímero de PU reactivo así como un polímero de acrilato adicional con grupos NCO, además de distintos aditivos. No se describen poliésteres adicionales de reticulación o no de reticulación.

40 Los adhesivos que se describen en el estado de la técnica tienen distintas desventajas. Mediante la reacción con un exceso de isocianatos monoméricos estos están aun contenidos en el adhesivo, a este respecto reducen ventajosamente la viscosidad. En cambio es conocido que los monómeros pasan a la atmósfera durante el procesamiento y con ello surgen problemas en cuanto la seguridad en el trabajo. Por este motivo se reducirán los monómeros de este tipo. Además, una reacción de los grupos reactivos de polímeros polifuncional con los prepolímeros lleva a un aumento del peso molecular y de este modo a un aumento de la viscosidad. Esto da como resultado entonces un peor procesamiento de los adhesivos.

45 Por este motivo, es un objetivo de la presente invención proporcionar un adhesivo termofusible que puede emplearse en forma de bajo contenido monomérico, pero a este respecto presenta una baja viscosidad de aplicación. Además, el adhesivo garantizará durante el pegado un rápido aumento de la adherencia.

50 El objetivo se consigue mediante una composición de adhesivo termofusible de poliuretano de endurecimiento con humedad, libre de disolvente, en la que el adhesivo se compone de los constituyentes a) del 20 al 85 % en peso de un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato libres, producido a partir de al menos un polirol del grupo de los polieterpoliols, poliesterpoliols, polialquilenpoliols y mezclas de los mismos, así como un exceso molar de al menos un poliisocianato, con un contenido del prepolímero en diisocianato monomérico inferior al 1 % en peso, b) del 4 al 40 % en peso de al menos un (co)polímero de acrilato con un peso molecular inferior a 60.000 g/mol, c) del 3 al 35 % en peso de poliéster termoplástico con un peso molecular promedio en número (M_N) inferior a 6000 g/mol, que presenta menos de 1,4 grupos reactivos con NCO, y d) del 0 al 25 % en peso de al menos un aditivo del grupo de los catalizadores, resinas, plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores o agentes adherentes, dando como resultado la suma de a) a d) el 100 % en peso.

60 Los prepolímeros con grupos isocianato adecuados de acuerdo con la invención pueden producirse de acuerdo con procedimientos en sí conocidos mediante reacción de poliols con un exceso de di- y/o triisocianatos. Mediante la cantidad de los isocianatos puede reducirse la formación de productos secundarios de alto peso molecular o ramificados indeseados. En una forma de realización pueden generarse de este modo prepolímeros que presentan una estructura principal de polirol y portan de manera terminal grupos NCO reactivos.

65

En el contexto de la invención son adecuados una pluralidad de alcoholes polifuncionales para la síntesis de los prepolímeros. Estos presentarán de 2 a 10, en particular 2 o 3 grupos OH, por molécula. En el caso de los polioles con varios grupos OH, puede tratarse de aquellos que portan de manera terminal grupos OH o pueden ser polioles que presentan grupos OH distribuidos de manera lateral a lo largo de la cadena. En el caso de los grupos OH se trata de aquellos que pueden reaccionar con isocianatos. Puede tratarse de grupos OH primarios, secundarios o terciarios, sin embargo, se prefieren grupos OH primarios o secundarios. Ejemplos de polioles adecuados son aquellos a base de poliéteres, poliésteres o polialquilenos.

En particular son adecuados polieterpolioles como productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados por ejemplo los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, hexanodiolos o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno o mezclas de dos o más de los mismos. Así mismo, son adecuados también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerol, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar con los óxidos de alquileo mencionados para dar polieterpolioles. Polioles adicionales, adecuados en el contexto de la invención, se generan mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF). Los polieterpolioles se preparan de manera conocida por el experto en la materia y se encuentran comercialmente disponibles.

Entre los polieterpolioles mencionados son especialmente adecuados los productos de reacción de alcoholes de bajo peso molecular con óxido de propileno en condiciones en las que se generan parcialmente grupos hidroxilo secundarios.

Además son adecuados poliesterpolioles. Los poliesterpolioles de este tipo comprenden preferentemente los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales, opcionalmente junto con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales, y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales y/o trifuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres, también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes pueden emplearse con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Para la producción de poliesterpolioles de este tipo son adecuados en particular hexanodiol, butanodiol, propanodiol, etilenglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y mezclas de alcoholes de este tipo.

Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Estos pueden estar opcionalmente sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos. Como ácidos policarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico o ácido graso trimérico o mezclas de dos o más de los mismos. Como ácidos tricarbóxicos son adecuados preferentemente ácido cítrico o ácido trimelítico. Los ácidos adecuados pueden emplearse individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos. El experto en la materia conoce poliésteres con funcionalidad OH de este tipo y se encuentran comercialmente disponibles. En particular son adecuados poliesterpolioles que presentan dos o tres grupos OH terminales.

En cambio, pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Los poliesterpolioles de este tipo pueden producirse por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos al menos en parte olefinicamente insaturados con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Un ejemplo de ello es también el aceite de ricino.

Otros poliesterpolioles adecuados son los policarbonato-polioles. Los policarbonatos pueden obtenerse por ejemplo mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, butano-1,4-diol o hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con carbonatos de diario, por ejemplo carbonato de difenilo, o fosgeno. Otro grupo de los polioles que pueden emplearse de acuerdo con la invención comprenden poliésteres a base de ϵ -caprolactona. Son también adecuados los poliesterpolioles que contienen uno o varios grupos uretano en la cadena polimérica.

Además, son polioles adecuados por ejemplo alquilenpolioles con 2 a 6 grupos OH por molécula. Son preferentemente adecuados alcoholes con grupos OH primarios y secundarios. Entre los alcoholes alifáticos adecuados figuran por ejemplo dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol, dodecano-1,12-diol, alcohol graso dímero y sus homólogos o isómeros superiores. Así mismo, son adecuados alcoholes de funcionalidad superior tales como por ejemplo glicerol, trimetiloletano, pentaeritritol y/o trimetilolpropano, o alcoholes funcionales superiores, tales como por ejemplo pentaeritritol. Estos pueden estar contenidos al menos proporcionalmente. Los alcoholes alifáticos adecuados tienen un peso molecular de 60 a 400 g/mol. En particular se emplean, sin embargo, alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de C, que presentan de dos a cuatro grupos OH. Los polioles pueden emplearse individualmente o en mezcla. A este respecto pueden formarse también prepolímeros de PU mixtos.

Por ejemplo, son adecuados polieterpolioles y/o poliesterpolioles con un peso molecular de 200 a 5000 g/mol, preferentemente de 400 a 4000 g/mol (peso molecular promedio en número, M_N , medido a través de CPG). Los polioles preferidos presentarán en la molécula 2 o 3 grupos OH, en particular son adecuados dioles, de manera especialmente preferente a base de poliéter.

5 Por isocianatos monoméricos adecuados para la presente invención se entienden aquellos con dos o con tres grupos NCO en la molécula. Se trata a este respecto preferentemente de los isocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos conocidos.

10 Los isocianatos adecuados se seleccionan de aquellos con un peso molecular de 160 g/mol a 500 g/mol, por ejemplo del grupo 1,5-naftalendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado (H12MDI, H6MDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), di- y tetraalquilendifenilmetandiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 1-
15 metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), dicrolohexilmetandiisocianato, tetrametilen-, hexametilen-, undecan-, dodecamentilen-, 2,2,4-trimetil-hexan-2,3,3-trimetil-hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, metilentrifeniltriisocianato (MIT), éster etílico de ácido ftálico-bis-
20 isocianato, diisocianatos con átomos de halógeno reactivos, tales como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometil éter-4,4'-difenildiisocianato. Otros diisocianatos que pueden emplearse son trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianato-dodecano y ácido graso dimérico-diisocianato, lisinadiisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetanodiisocianato, 1,3-ciclohexano- o 1,4-ciclohexanodiisocianato.

25 Los diisocianatos adecuados con dos grupos NCO de diferente reactividad se seleccionan del grupo de los diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Ejemplos de diisocianatos aromáticos especialmente adecuados con grupos NCO diferentemente reactivos son los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), naftaleno-1,4-diisocianato, fenilen-1,3-diisocianato o difenilmetano-2,4'-diisocianato (2,4'-MDI). Ejemplos de diisocianatos alifáticos con grupos NCO diferentemente reactivos son 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano y
30 lisinadiisocianato.

Ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos adecuados con grupos NCO diferentemente reactivos son por ejemplo 1-
35 isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano o 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI).

Como isocianatos trifuncionales son adecuados aquellos isocianatos que se generan mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo trifuncionales con un peso molecular inferior a 300 g/mol. Ejemplos de ello son productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI.

40 A partir de los polioles y poliisocianatos mencionados anteriormente se producen, mediante procedimientos conocidos, los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención. A este respecto, los isocianatos se hacen reaccionar en exceso estequiométrico con los polioles. Esto puede suceder por ejemplo a temperatura ambiente, pueden emplearse también temperaturas elevadas. Los compuestos de partida reaccionan en general de forma espontánea entre sí, pero también puede ser necesario que se añadan catalizadores, tales como compuestos organometálicos o compuestos orgánicos de amino. Además, los procedimientos conocidos pueden emplearse para eliminar los poliisocianatos monoméricos sin reaccionar. Esto puede suceder por ejemplo mediante precipitación o mediante captura de los isocianatos monoméricos. Una forma de realización preferida elimina los monómeros sin reaccionar mediante separación por destilación de los monómeros a vacío, por ejemplo en un evaporador de capa fina.

55 En otra forma de realización preferida, para la producción de los prepolímeros se usan diisocianatos asimétricos. De esta manera puede aprovecharse la reacción selectiva de los diisocianatos asimétricos monoméricos con los dioles, de modo que, en el caso de relaciones estequiométricas adecuadas y un control de reacción adecuado, el producto de reacción presenta solo un bajo porcentaje de diisocianatos monoméricos, de bajo peso molecular.

Los prepolímeros de PU de bajo contenido monomérico que pueden emplearse de acuerdo con la invención presentarán un contenido en poliisocianatos monoméricos, sin reaccionar, de por debajo del 1 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso (con respecto al prepolímero). Los prepolímeros presentan un peso molecular de
60 300 a 6000 g/mol, preferentemente inferior a 4000, en particular inferior a 2000 g/mol. El número de grupos NCO ascenderá por ejemplo por molécula a 2 o 3, en particular a 2 grupos NCO. Preferentemente, los prepolímeros contienen exclusivamente diisocianatos aromáticos que han reaccionado.

De acuerdo con la invención, el adhesivo termofusible contendrá de manera adecuada adicionalmente poli(met)acrilatos y sus copolímeros. Se trata por ejemplo de copolímeros de compuestos etilénicamente insaturados, tales como restos alquilo C1 a C18 lineales o ramificados del ácido (met)acrílico; ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido maleico; ésteres del ácido (met)acrílico con glicol éteres, tales como metoxietanol, etoxietanol, monoéteres de polietilenglicol; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo o éteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados; o compuestos aromáticos de vinilo. Estos no presentarán ningún grupo reactivo con isocianato.

En otra forma de realización, estos poli(met)acrilatos tienen grupos hidrógeno activos en forma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios, de modo que estos polímeros pueden unirse conjuntamente de manera química en la matriz polimérica del adhesivo termofusible. Habitualmente, los polímeros de bajo peso molecular se producen mediante polimerización o copolimerización por radicales de los monómeros mencionados anteriormente.

Para la incorporación de los grupos hidrógeno activos pueden copolimerizarse (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo o ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con oligómeros de glicol o polímeros tales como por ejemplo di-, tri-, tetra- y/o polietilenglicol con los monómeros mencionados anteriormente. En lugar de los (met)acrilatos hidroxifuncionales mencionados anteriormente, también pueden usarse conjuntamente los comonómeros con funcionalidad amino correspondientes. Los poli(met)acrilatos de este tipo pueden hacerse reaccionar, en procedimientos, tal como se describió anteriormente, con diisocianatos y forman entonces prepolímeros con grupos NCO. Estos pueden añadirse al prepolímero de PU.

En particular, los poli(met)acrilatos de este tipo presentarán un peso molecular promedio en número (M_N) inferior al 60000 g/mol, en particular de 10000 a 40000 g/mol. Preferentemente se emplean poli(met)acrilatos no reactivos. En particular son adecuados poli(met)acrilatos que presentan una T_g (temperatura de transición vítrea, medida con DSC) por encima de 30 °C. Estos polímeros pueden estar contenidos en cantidades del 4 al 40 % en peso en el adhesivo, en particular del 5 al 20 % en peso.

De acuerdo con la invención, el adhesivo termofusible contendrá al menos un poliéster termoplástico. A este respecto, el peso molecular del poliéster termoplástico ascenderá a menos de 6000 g/mol. De acuerdo con la invención, los poliésteres deben presentar solo una baja funcionalidad, no reaccionarán en particular con el prepolímero. La cantidad se selecciona de tal manera que no suceda una extensión de cadena a ambos lados de los prepolímeros. Estos poliésteres contendrá en promedio menos de 1,4 grupos reactivos con grupos NCO por cadena de poliéster, preferentemente menos de 1, en particular estarán esencialmente libres de grupos reactivos con NCO.

Como poliésteres se tienen en cuenta los poliésteres conocidos a base de productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales, opcionalmente junto con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales, y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales y/o trifuncionales. Pueden emplearse también derivados de éster adecuados. Pueden emplearse los poliésteres en sí conocidos. En particular son adecuados poliésteres a base de ácidos carboxílicos alifáticos, de manera especialmente preferente, principalmente poliésteres lineales.

La funcionalidad de los poliésteres termoplásticos se reducirá. Esto puede conseguirse mediante distintas medidas. Por ejemplo, ya durante la síntesis mediante adición de alcoholes monohidroxilados, puede reducirse el número de grupos terminales que contienen OH o COOH. Otro modo de trabajo reduce el número de los grupos funcionales de los poliésteres mediante reacciones análogas poliméricas.

Por ejemplo es posible reducir los grupos OH o COOH mediante reacción con haluros de ácido carboxílico. Mediante la alta reactividad de derivados de este tipo puede alcanzarse fácilmente la conversión. Otro modo de trabajo hace reaccionar los grupos funcionales presentes con ésteres u ortoésteres. Mediante la eliminación de los productos de reacción volátiles puede favorecerse una reacción y reducirse el número de grupos reactivos. Un modo de trabajo adecuado adicional hace reaccionar los grupos funcionales presentes con anhídridos de ácido carboxílico. Opcionalmente es también posible añadir porcentajes de disolventes para facilitar la reacción. Estos pueden eliminarse de nuevo después opcionalmente junto con productos secundarios mediante destilación a vacío.

Una forma de realización preferida hace reaccionar los grupos OH o COOH presentes con isocianatos monoaléntes. En particular son adecuados monoisocianatos tales como fenilisocianato, tosilisocianato o estearilisocianato. Estos pueden añadirse hasta cantidades aproximadamente equimolares (con respecto a los grupos OH), por ejemplo con una relación NCO:OH de aproximadamente 0,3:1 a 1,02:1, en particular a 0,98:1, y reaccionar con los poliésteres termoplásticos con la formación de grupos uretano. Se evitará un exceso de estos isocianatos monoméricos. De este modo, mediante la reacción, puede reducirse la cantidad de los grupos reactivos con NCO.

La cantidad de los poliésteres termoplásticos ascenderá a del 3 al 35 % en peso, en particular del 5 al 25 % en peso. Preferentemente se trata de poliésteres a base de poliesterdioles cristalinos o semicristalinos. Una forma de realización particular emplea poliésteres lineales tales que presentan también grupos uretano. Por ejemplo, los

poliéster termoplásticos adecuados pueden contener un grupo uretano o en particular, de media, dos grupos uretano.

5 Los adhesivos termofusibles de endurecimiento con humedad de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente aditivos. Ejemplos de ello son resinas de pegajosidad, aditivos promotores de la adherencia, materiales de relleno, pigmentos, plastificantes, estabilizadores y/o catalizadores, ceras o sus mezclas así como adyuvantes y aditivos adicionales.

10 Como resinas de pegajosidad pueden usarse por ejemplo ácido abiético, éster de ácido abiético, resinas terpénicas, resinas fenólicas terpénicas, polímeros de estireno modificados con fenol, polímeros de α -metilestireno modificadas con fenol o resinas de hidrocarburo. Como catalizadores son adecuados los catalizadores organometálicos y/o amínicos conocidos en cantidades hasta el 2 %, por ejemplo los compuestos organometálicos de estaño, hierro, titanio o bismuto tales como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos o los carboxilatos de dialquil-estaño(IV). Como estabilizadores sirven por ejemplo antioxidantes, tales como los fenoles con impedimentos estéricos comercialmente disponibles y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos o las aminas con impedimento estérico de tipo HALS. En 15 composiciones especiales pueden añadirse en particular también plastificantes. A este respecto se trata de plastificantes no reactivos, por ejemplo de aceites minerales nafténicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisobutileno, poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o polibutadieno hidrogenados, ésteres de benzoato, ftalatos, adipatos o aceites de hidrocarburo. Son agentes adherentes típicos por ejemplo comonomeros de 20 etileno/acrilamida, isocianatos poliméricos, compuestos orgánicos de silicio reactivos o derivados de fósforo, en particular son adecuados también silanos que contienen grupos hidrolizables. Los pigmentos y materiales de relleno pueden estar contenidos así mismo en pequeñas cantidades. Las ceras pueden ser naturales, dado el caso también pueden estar en forma químicamente modificada o ser de origen sintético. Como ceras naturales pueden emplearse ceras vegetales, ceras animales, también son adecuadas ceras minerales o ceras petroquímicas. En conjunto, los 25 aditivos pueden estar contenidos hasta el 25 % en peso en el adhesivo.

Un adhesivo termofusible de acuerdo con la invención contiene en particular del 20 al 85 % en peso de al menos un prepolímeros de bajo contenido monomérico con un peso molecular inferior a 6000 g/mol, como producto de 30 reacción de polieterdioles, poliesterdioles y/o polialquilendioles y un exceso de diisocianatos aromáticos, del 4 al 40 % en peso de al menos un poli(met)acrilato con un peso molecular (M_N) inferior a 60000 g/mol, del 3 al 35 % en peso de un poliéster termoplástico con un peso molecular (M_N) inferior a 6000 g/mol, así como hasta el 25 % en peso de aditivos. A este respecto, la suma de los constituyentes dará como resultado el 100 % en peso.

Un adhesivo termofusible de acuerdo con la invención se caracteriza por una viscosidad favorable. Esta, medida a 35 una temperatura entre 90 °C y 130 °C, asciende a de 4.000 mPas a 40.000 mPas (medido según la norma EN ISO 2555, viscosímetro Brookfield). En particular, la viscosidad medida a una temperatura entre 90 y 120 °C ascenderá a de 4.000 a 30.000 mPas. A este respecto, el contenido en NCO del adhesivo ascenderá a entre el 0,25 y el 4 % en peso. A este respecto, la viscosidad puede verse afectada por ejemplo por la elección de los poliésteres, el 40 contenido en NCO por la composición y la cantidad de los prepolímeros.

Mediante el uso y la elección de los poliésteres termoplásticos empleados de acuerdo con la invención con pocos 45 grupos reactivos o ninguno puede garantizarse que el adhesivo de acuerdo con la invención presenta una viscosidad baja ventajosa. Además, mediante la elección del poliéster se permite un punto de fusión disminuido del adhesivo, de modo que ya a bajas temperaturas puede obtenerse una viscosidad de aplicación adecuada. Mediante el uso de porcentajes de poli(met)acrilatos se mejora la adherencia inicial y la fuerza adhesiva inicial (*green strength*) del adhesivo termofusible.

El adhesivo termofusible de acuerdo con la invención es adecuado para el pegado de distintos sustratos. En 50 particular, mediante la baja viscosidad de aplicación pueden pegarse también sustratos que son sensibles a la temperatura. De este modo es posible una pegadura por ejemplo de láminas sensibles, plástico, papel y sustratos similares. A este respecto, un adhesivo de acuerdo con la invención puede aplicarse a bajas temperaturas de por ejemplo menos de 150 °C, en particular también de 90 a 130 °C. La viscosidad permite una buena fluidez hacia el sustrato. Después el adhesivo se enfría, solidifica y cristaliza. Se forma rápidamente una adherencia con el sustrato, a este respecto, el sustrato pegado puede procesarse adicionalmente de forma rápida. Dado que durante el 55 procesamiento habitual de los adhesivos estos permanecen durante un tiempo más largo en estado fundido en el tanque de almacenamiento, es ventajoso que la viscosidad permanezca constante a este respecto y que el adhesivo pueda además procesarse adecuadamente.

El adhesivo termofusible de acuerdo con la invención presenta, después de enfriarse, un rápido aumento de la 60 adherencia de la capa de adhesivo. El adhesivo cristaliza a este respecto. Por este motivo, pueden procesarse adicionalmente de forma rápida los sustratos pegados con un adhesivo termofusible, la reacción de reticulación química definitiva bajo la influencia de humedad puede tener lugar a este respecto posteriormente. Entonces aumenta la dureza y cohesión definitivas del adhesivo de acuerdo con la invención. Se da una buena adherencia con distintos sustratos. Por ejemplo, un adhesivo de acuerdo con la invención es adecuado para pegar en el taller de 65 encuadernación. Además, los adhesivos de acuerdo con la invención pueden emplearse para pegar embalajes de papel, cartón o láminas.

Ejemplo 1 (comparación)

En un tanque agitado calentable se produjo a partir de los siguientes constituyentes una composición de adhesivo termofusible reactivo con grupos isocianato libres:

Poliéster 1, (ácido dodecanodioico y hexano-1,6-diol, IOH 30)	12,8 partes
Poliéster 2: (ácido adípico y hexano-1,6-diol, IOH 30)	14,3
Copolímero de acrilato: (copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de n-butilo, M_N 34000, T_g 76 °C)	8,0
Resina de hidrocarburo ($M_N < 1000$)	10,0
Prepolímero de bajo contenido monomérico (de PPG 750 + 4,4'-MDI; reacción de polioliol / poliisocianato a 130 °C; Contenido en NCO: 5,9%, contenido monomérico < 0,1 %, después de la desmonomerización)	55,0

Después de mezclar los constituyentes en la masa fundida, el adhesivo puede cargarse en recipientes con cierre estanco a la humedad y emplearse posteriormente.

Contenido en NCO (adhesivo): 2,6 %

Ejemplo 2 (comparativo)

De manera análoga al ensayo 1, se produjo y mezcló:

Poliéster 1	14,7 Tl.
Poliéster 2	16,5
Copolímero de acrilato	9,0
Resina de hidrocarburo	10,0
Prepolímero de bajo contenido monomérico	50,0

Después de mezclar, el adhesivo puede cargarse en recipientes con cierre estanco a la humedad y emplearse posteriormente.

Contenido en NCO: 2,3 %

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

De manera análoga al ensayo 1 se hizo reaccionar:

Poliéster 1	14,7 partes
Poliéster 2: (en una reacción previa ha reaccionado con estearilisocianato; relación NCO:OH de 0,95:1; Reacción de los grupos isocianato con grupos OH a aproximadamente 140 °C)	16,5
Copolímero de acrilato	11,0
Prepolímero de bajo contenido monomérico	48,0

El adhesivo puede cargarse en recipientes de cierre estanco a la humedad y emplearse posteriormente. Contenido en NCO: 2,4 %

	Viscosidad 90 °C	Tras envejecimiento	Tiempo abierto
Ensayo 1	11200 mPas	14200 mPas	60 s
Ensayo 2	18500 mPas	25700 mPas	50 s
Ensayo 3	7400 mPas	8800 mPas	20 s

El adhesivo de acuerdo con la invención tiene una menor viscosidad. Esta es también estable después de una carga térmica.

Ensayos de pegadura muestran una más rápida resistencia de la película de adhesivo aplicada y un tiempo abierto más corto.

Método de prueba para la determinación del parámetro "tiempo abierto":

Sobre un tablero de virutas se aplica por medio de una pistola de cartucho calentada (130 °C) un cordón de *hotmelt* (adhesivo termofusible) de 3 mm de grosor. Sucesivamente se presionan a intervalos de tiempo definidos, espátulas de madera de haya hacia el cordón caliente y en cada caso se aprieta brevemente con un peso definido (500 g).

ES 2 658 185 T3

A continuación se desprenden las espátulas del tablero de virutas. Como "tiempo abierto" se anota el tiempo en el que ya no eran apreciables desprendimientos de virutas en la espátula de madera de haya.

Determinación del comportamiento de envejecimiento:

5

El adhesivo se mantiene durante 8 h a 90 °C. Después se mide de nuevo la viscosidad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de adhesivo termofusible de poliuretano de endurecimiento con humedad, libre de disolvente, en la que el adhesivo se compone de los constituyentes:
- 10 a) del 20 al 85 % en peso de un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato libres, producido a partir de al menos un poliol del grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles, polialquilenpolioles y mezclas de los mismos así como al menos un poliisocianato, con un contenido del prepolímero en diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso,
 - 10 b) del 4 al 40 % en peso de al menos un copolímero de acrilato con un peso molecular (M_N) inferior a 60.000 g/mol,
 - 10 c) del 3 al 35 % en peso de al menos un poliéster termoplástico con un peso molecular promedio en número (M_N) inferior a 6000 g/mol, que presenta menos de 1,4 grupos reactivos con NCO, y
 - 15 d) del 0 al 25 % en peso de al menos un aditivo del grupo de los catalizadores, resinas, plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores o agentes adherentes,
- dando como resultado la suma de a) a d) el 100 % en peso.
- 20 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la viscosidad medida a una temperatura entre 90 °C y 130 °C asciende a de 4000 mPas a 40000 mPas (norma EN ISO 2555).
3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el contenido en NCO de la composición asciende a del 0,25 al 4 % en peso de NCO.
- 25 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que como poliol se emplean polieterpolioles con una funcionalidad de aproximadamente 2.
5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que como diisocianatos se emplean diisocianatos aromáticos.
- 30 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el poliéster presenta en promedio uno o varios grupos uretano, en particular dos.
- 35 7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el copolímero de acrilato no presenta ningún grupo funcional reactivo con NCO.
8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que el copolímero de acrilato presenta una temperatura de transición vítrea por encima de 30 °C.
- 40 9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el contenido monomérico de los prepolímeros se reduce mediante destilación hasta un valor inferior al 1 % en peso.