

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 294**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2011 PCT/EP2011/066094**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12041718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11761044 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2621980**

54 Título: **Adhesivo termofusible de poliuretano con viscosidad reducida**

30 Prioridad:

01.10.2010 DE 102010041855

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

09.03.2018

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

ES 2 658 294 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 con viscosidad reducida

- 5 La invención se refiere a adhesivos de poliuretano que reticulan con un buen poder de adhesión inicial y una baja viscosidad de aplicación, que contienen adicionalmente poliésteres que no reticulan.

10 En general, los adhesivos termofusibles son conocidos. A este respecto se puede tratar de adhesivos termoplásticos no reactivos, y se conocen también adhesivos reactivos. A este respecto se trata frecuentemente de sistemas que reticulan a través de grupos NCO. Se sabe que con una mayor viscosidad de aplicación se puede conseguir también una resistencia inicial mejorada de la adhesión. En general, la cohesión empeora si se reduce la viscosidad por ejemplo por la adición de plastificantes. Si se aumenta la temperatura de aplicación, el adhesivo y el sustrato se someten a un mayor esfuerzo térmico. También el gasto energético es mayor. Ya que se trata de sistemas reactivos, la carga con diisocianatos monoméricos durante el procesamiento a temperaturas mayores es crítica. Si se aumenta el peso molecular mediante reacción con sustancias de prolongación de cadena, aumenta la resistencia inicial de la adhesión, pero también la viscosidad. Pero es un fin deseado obtener una baja viscosidad y una baja temperatura de procesamiento.

20 El documento WO 91/15530 describe un adhesivo termofusible que contiene como constituyente un prepolímero que contiene grupos NCO así como un poliéter-poliéster que no presenta grupos NCO. El prepolímero se prepara de forma habitual, por ello se sabe que estos prepolímeros contienen una proporción significativa de isocianatos monoméricos. Los poliéter-poliésteres de bloques se describen como productos de reacción de dioles y ácidos dicarboxílicos. No se ha descrito una reducción de los grupos terminales funcionales.

25 El documento WO 01/46330 describe adhesivos termofusibles que comprenden un prepolímero de PU reactivo así como otro prepolímero, que se compone de poliéter-poliéster-poliol, habiéndose hecho reaccionar los mismos con diisocianatos en exceso hasta 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 poliésteres que presentan solo hasta 0,5 átomos de H activos por molécula.

35 Los adhesivos descritos en el estado de la técnica tienen distintas desventajas. Debido a la reacción con un exceso de isocianatos monoméricos, los mismos están contenidos aún en el adhesivo, a este respecto reducen de forma ventajosa la viscosidad. Pero se sabe que los monómeros durante el procesamiento pasan a la fase gas y así aparecen problemas en cuanto a la prevención de riesgos laborales. Por ello se deben reducir tales monómeros. Además, una reacción de los grupos reactivos de polímeros polifuncionales con los prepolímeros conduce a un aumento del peso molecular y así a un incremento de la viscosidad. Esto da entonces como resultado un procesamiento más desfavorable de los adhesivos.

40 Por tanto, es objetivo de la presente invención facilitar un adhesivo termofusible que se pueda aplicar en forma pobre en monómeros, pero que a este respecto presente una baja viscosidad de aplicación. Además, el adhesivo debe asegurar durante la adhesión una rápida generación de adherencia.

45 El objetivo se resuelve por un adhesivo termofusible reactivo que contiene del 30 a menos del 70 % en peso de al menos un prepolímero con al menos dos grupos isocianato con un peso molecular por debajo de 6000 g/mol, preparado a partir de polieterpoliols y/o poliesterpoliols que se han hecho reaccionar con un exceso molar de diisocianatos, conteniendo el prepolímero menos del 1 % de diisocianato monomérico y más del 30 al 70 % en peso de un poliéster termoplástico con un peso molecular promedio en número (M_N) por debajo de 6000 g/mol, que presenta menos de 1,4 grupos reactivos con NCO, así como dado el caso hasta el 30 % en peso de aditivos del grupo de los catalizadores, resinas, plastificantes, otros polímeros, cargas, pigmentos, estabilizantes o promotores de la adhesión.

55 Los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención con grupos isocianato se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos mediante la reacción de poliols con un exceso de di- y/o triisocianatos. Gracias a la cantidad de los isocianatos se puede reducir la formación de productos secundarios indeseados de alto peso molecular o ramificados. Así, en una forma de realización se pueden producir prepolímeros que presentan una estructura de poliols y que llevan en posición terminal grupos NCO reactivos.

60 En el marco de la invención es adecuada una pluralidad de alcoholes polifuncionales para la síntesis de los prepolímeros. Los mismos deben presentar de 2 a 10, en particular 2 o 3 grupos OH por molécula. En el caso de los compuestos con varios grupos OH se puede tratar de aquellos que llevan grupos OH en posición terminal o pueden ser compuestos que presentan grupos OH distribuidos a lo largo de la cadena en posición lateral. En el caso de los grupos OH se trata de aquellos que pueden reaccionar con isocianatos. Se puede tratar de grupos OH primarios, secundarios o terciarios, sin embargo, se prefieren grupos OH primarios o secundarios. Son ejemplos de poliols adecuados aquellos a base de poliéteres, polialquilenos o poliésteres.

Son particularmente 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.

5 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, óxido de butileno o mezclas de dos o más de los mismos. Además son adecuados también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerina, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar con los mencionados óxidos de alquileo hasta dar polieterpolioles. Otros polioles adecuados en el marco de la invención se producen mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF). Los polieterpolioles se preparan de la forma conocida por el experto en la materia y están disponibles en el mercado.

10 Entre los polieterpolioles mencionados son particularmente adecuados los productos de reacción de alcoholes de bajo peso molecular con óxido de propileno en condiciones en las que se producen en parte grupos hidroxilo secundarios.

15 Además son adecuados los poliesterpolioles. Tales poliesterpolioles comprenden preferentemente los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales, dado el caso junto con reducidas cantidades de alcoholes trifuncionales, y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales y/o trifuncionales. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico con alcoholes con preferentemente de 1 a 3 átomos de C. Son adecuados para la preparación de tales poliesterpolioles en particular hexanodiol, butanodiol, propanodiol, etilenglicol, 1,4-hidroxi-metilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y mezclas de distintos alcoholes.

20 Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambas cosas. Pueden estar sustituidos dado el caso, por ejemplo, por 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 mencionados se pueden emplear en solitario o como mezclas de dos o más de los mismos. El experto en la materia conoce tales poliésteres con funcionalidad OH y están disponibles en el mercado. En particular son adecuados poliesterpolioles que contienen dos o tres grupos OH en posición terminal.

25 Pero se pueden usar también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Tales poliesterpolioles se pueden preparar por ejemplo mediante una apertura completa de anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contienen al menos en parte ácido graso olefinicamente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido hasta dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Son ejemplos de ello también aceite de ricino.

30 Otros poliesterpolioles adecuados son policarbonato-polioles. Los policarbonatos se pueden obtener por ejemplo mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, o fosgeno. Otro grupo de los polioles que se van a emplear de acuerdo con la invención son los poliésteres a base de ϵ -caprolactona. Son adecuados también poliesterpolioles que contienen en la cadena de la molécula uno o varios grupos uretano.

35 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, medido por GPC). Los polioles preferentes deben presentar en la molécula 2 o 3 grupos OH, en particular son adecuados dioles.

40 Otros polioles adecuados son por ejemplo alquilenpolioles con 2 a 6 grupos OH por molécula. Son adecuados preferentemente alcoholes con grupos OH primarios y secundarios. A los alcoholes alifáticos adecuados pertenecen por ejemplo dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol graso dimérico y sus homólogos superiores o isómeros. Así mismo son adecuados alcoholes de mayor funcionalidad, tales como por ejemplo glicerina, trimetiloletano, pentaeritritol y/o trimetilolpropano o alcoholes de mayor funcionalidad, tales como por ejemplo pentaeritritol. Estos pueden estar contenidos al menos en parte. Los alcoholes alifáticos adecuados poseen un peso molecular de 60 a 400 g/mol. Sin embargo, en particular se emplean alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de C que presentan de dos a cuatro grupos OH. Los polioles se pueden emplear en solitario o en mezcla. A este respecto se pueden formar también prepolímeros de PU mixtos.

45 Por isocianatos monoméricos adecuados para la presente invención se entiende 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.

Como isocianatos adecuados se pueden emplear aquellos con un peso molecular de 160 a 500 g/mol. Por ejemplo, los mismos están seleccionados del grupo 1,5-naftilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado (H12MDI, H6MDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetandiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetandiisocianato, 4,4'-dibencilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), 1-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), butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), dicitclohexilmetandiisocianato, tetrametilen-, hexametilen-, undecan-, dodecametilen-, 2,2,4-trimetil-hexan-2,3,3-trimetil-hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, metilentrifeniltriisocianato (MIT), ácido ftálico-bis-isocianato-etiléster, diisocianatos con átomos de halógeno reactivos, tales como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometil-fenil-2,6-diisocianato, 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenildiisocianato. Otros diisocianatos que se pueden emplear son trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianato-dodecano y diisocianato de ácido graso dimérico, lisinadiisocianato, 4,4-dicitclohexilmetandiisocianato, 1,3-ciclohexan- o 1,4-ciclohexandiisocianato.

Los diisocianatos adecuados con dos grupos NCO de diferente reactividad se seleccionan del grupo de los diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Son ejemplos de diisocianatos particularmente adecuados con grupos NCO con diferente reactividad los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), naftalen-1,4-diisocianato, 1,3-fenilendiisocianato o 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano y lisinadiisocianato, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano o 1,4 diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI).

Son adecuados como isocianatos trifuncionales aquellos isocianatos que se producen por trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante la reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo trifuncionales, por ejemplo con un peso molecular por debajo de 500 g/mol. Son ejemplos de ello los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI.

A partir de los polioles y poliisocianatos que se han mencionado anteriormente se preparan mediante procedimientos conocidos los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención. A este respecto se hacen reaccionar los isocianatos en un exceso estequiométrico con los polioles. Se pueden obtener prepolímeros particularmente adecuados con una distribución favorable de la masa molecular con una relación de NCO:OH de 4:1 a 10:1. La reacción puede tener lugar por ejemplo a temperatura ambiente, pero se pueden aplicar incluso temperaturas mayores. En general, los compuestos de partida reaccionan de forma espontánea entre sí, pero también puede ser necesario añadir catalizadores, tales como compuestos organometálicos o compuestos amínicos orgánicos. Además se pueden emplear los procedimientos conocidos para los retirar los poliisocianatos monoméricos que no hayan reaccionado. Esto puede tener lugar por ejemplo mediante precipitación o mediante captura de los isocianatos monoméricos. Una forma de realización preferente retira los monómeros que no han reaccionado mediante destilación de los monómeros al vacío, por ejemplo en un evaporador de capa fina.

En otra forma de realización preferente se usan para la preparación de los prepolímeros diisocianato asimétricos. De este modo se puede aprovechar la reacción selectiva de los diisocianatos asimétricos monoméricos con los dioles, de tal manera que en caso de relaciones estequiométricas adecuadas y una conducción de reacción adecuada, el producto de reacción presenta solo una pequeña proporción de diisocianatos monoméricos de bajo peso molecular.

Los prepolímeros pobres en monómeros que se pueden emplear de acuerdo con la invención deben presentar un contenido de poliisocianatos monoméricos que no han reaccionado por debajo del 1 % en peso (con respecto al prepolímero) en particular menos del 0,1 % en peso. Los prepolímeros presentan un peso molecular de 300 a 6000 g/mol, preferentemente menos de 4000, en particular menos de 2000 g/mol. La cantidad de los grupos NCO por molécula asciende a 3 o en particular a 2, en particular se hacen reaccionar en exclusiva diisocianatos aromáticos reactivos. La cantidad de los prepolímeros debe ascender a del 30 al 70 % en peso (con respecto al adhesivo).

De acuerdo con la invención, el adhesivo termofusible debe contener al menos un poliéster termoplástico. A este respecto, el peso molecular del poliéster termoplástico debe ascender a menos de 6000 g/mol. De acuerdo con la invención, los poliésteres tienen que presentar solo una reducida funcionalidad, deben contener solo una cantidad reducida de grupos reactivos con isocianatos. La cantidad se selecciona de tal modo que no aparece ninguna prolongación de cadena bilateral de los prepolímeros. Como media deben estar contenidos menos de 1,4 grupos reactivos con grupos NCO por cadena de polímero, preferentemente menos de 1, en particular en esencia deben estar exentos de grupos reactivos con NCO.

Como poliésteres se consideran los poliésteres conocidos a base de productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales, dado el caso junto con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales y/o trifuncionales. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Se

pueden emplear los poliésteres en sí conocidos. En particular son adecuados poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos.

5 La funcionalidad de los poliésteres termoplásticos debe estar reducida. Esto se puede conseguir gracias a distintas medidas. Por ejemplo, se puede reducir ya durante la síntesis mediante la adición de alcoholes monohidroxílicos la cantidad de los grupos terminales que contienen OH o COOH. Otra forma de trabajar reduce la cantidad de los grupos funcionales de los poliésteres mediante reacciones análogas a los polímeros con compuestos monofuncionales de bajo peso molecular, por ejemplo, por debajo de 500 g/mol.

10 Por ejemplo, es posible reducir los grupos OH o COOH mediante reacción con halogenuros de ácido carboxílico. Debido a la elevada reactividad de tales derivados se puede conseguir fácilmente la reacción. Otra forma de trabajar hace reaccionar los grupos funcionales existentes con ésteres u ortoésteres. Mediante retirada de los productos de reacción volátiles se puede respaldar una reacción y se puede reducir la cantidad de los grupos reactivos. Otra forma de trabajar adecuada hace reaccionar los grupos funcionales presentes con anhídridos de ácido carboxílico.
15 Dado el caso también es posible añadir proporciones de disolventes para facilitar la reacción. Estos se pueden volver a retirar después dado el caso junto con productos secundarios mediante destilación al vacío.

Una forma de realización preferente hace reaccionar grupos OH o COOH presentes con isocianatos monovalentes. Son particularmente adecuados monoisocianatos, tales como fenilisocianato, tosilisocianato o estearilisocianato.
20 Estos se pueden añadir hasta en cantidades equimolares (con respecto a los grupos OH de los poliésteres termoplásticos), por ejemplo con una relación de NCO:OH de aproximadamente 0,3:1 a 1,02:1, en particular de hasta 0,98:1, y reaccionan con los poliésteres termoplásticos con formación de grupos uretano. Se debe evitar un exceso de tales isocianatos monoméricos. Se puede reducir mediante la reacción la cantidad de los grupos reactivos con NCO.

25 La cantidad de los poliésteres termoplásticos debe ascender a más del 30 hasta el 70 % en peso (con respecto al adhesivo). Preferentemente se trata de poliésteres a base de poliesterdioles cristalinos o semicristalinos que se han reducido en su funcionalidad. Una forma de realización particular emplea los poliésteres lineales que presentan también grupos uretano. Por ejemplo, los poliésteres termoplásticos adecuados pueden contener un grupo uretano o
30 en particular dos grupos uretano. A través de la cantidad y la selección de los poliésteres termoplásticos se puede influir en la viscosidad del adhesivo termofusible.

Los adhesivos termofusibles que curan con humedad de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente aditivos, son ejemplos de ello resinas de pegajosidad, aditivos promotores de la adhesión, cargas, pigmentos,
35 plastificantes, estabilizantes y/o catalizadores, ceras y/o sus mezclas así como otros coadyuvantes y aditivos habituales.

Como resinas de pegajosidad se pueden usar por ejemplo ácido abiético, éster de ácido abiético, resinas terpénicas, resinas fenólica terpénica, polímeros de estireno modificados con fenol, polímeros de α -metilestireno modificados
40 con fenol o resinas de hidrocarburos. Como catalizadores son adecuados los conocidos catalizadores organometálicos y/o amínicos en cantidades de hasta el 2 %, por ejemplo, los compuestos organometálicos del estaño, hierro, titanio o bismuto tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos o los carboxilatos de dialquil-estaño (IV). Como estabilizantes sirven por ejemplo los antioxidantes, tales como los fenoles estéricamente impedidos disponibles en el mercado y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos o las aminas estéricamente impedidas del tipo HALS. En composiciones especiales se pueden añadir 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 hidrogenados de poliisopreno y/o polibutadieno, ésteres de benzoato, ftalatos, adipatos o aceites de hidrocarburos. Son promotores de la adhesión típicos por
45 ejemplo comonomeros de etileno/acrilamida, isocianatos poliméricos, compuestos orgánicos de silicio reactivos o derivados de fósforo, en particular son adecuados también los silanos que contienen grupos hidrolizables. Así mismo pueden estar contenidos pigmentos y cargas en cantidades reducidas. Las ceras pueden ser de origen natural, dado el caso también en forma modificada químicamente, o de origen sintético. Como ceras naturales se pueden emplear ceras vegetales, ceras animales, también son adecuadas ceras minerales o ceras petroquímicas.

55 Otra forma de realización de la invención puede contener como aditivos también proporciones de otros polímeros sin otros grupos funcionales. A este respecto se puede tratar de polímeros sintéticos que influyen en las propiedades importantes para los adhesivos termofusibles, tales como adherencia, resistencia y comportamiento con temperatura. Tales polímeros pueden ser por ejemplo policondensados, tales como (co)poliamidas, copolímeros de poliamida/EVA, polieteramidas, polieteresteramidas; polímeros tales como polivinilpirrolidona, polietiloxazolona,
60 polivinil-metiléter, copolímeros de etileno, etileno/acetato de vinilo, etileno/acrilato, propileno, (met)acrilato. En particular son adecuados polímeros del grupo de los poli(met)acrilatos y sus copolímeros. Se trata por ejemplo de copolímeros de compuestos etilénicamente insaturados, tales como ésteres de alquilo C1 a C18 del ácido (met)acrílico, ácido (met)acrílico, ésteres del ácido (met)acrílico con glicoléteres, tales como metoxietanol y/o etoxietanol, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos ramificados. En particular, tales (met)acrilatos deben presentar un peso molecular medio (M_n) por
65 debajo de 60000 g/mol, en particular de 10000 a 40000 g/mol. Tales polímeros adicionales pueden estar contenidos

en cantidades del 0 al 20 % en peso, en particular del 5 a 15 % en peso. Globalmente deben estar contenidos como aditivos menos del 30 % en peso en el adhesivo.

5 Un adhesivo termofusible de acuerdo con la invención contiene en particular del 30 a menos del 70 % en peso de al menos un prepolímero pobre en monómeros con un peso molecular (M_N) por debajo de 6000 g/mol, como producto de reacción de polieterdioles, polialquilendioles y/o poliesterdioles y un exceso de diisocianatos aromáticos, más del 30 al 70 % en peso de al menos un poliéster termoplástico con un peso molecular (M_N) por debajo de 6000 g/mol, que presenta menos de 1,4 grupos reactivos con NCO, así como hasta el 30 % en peso de aditivos. A este respecto, la suma de los constituyentes debe dar el 100 % en peso.

10 Un adhesivo termofusible de acuerdo con la invención se caracteriza por una viscosidad favorable. La misma asciende, medida a una temperatura entre 90 °C y 130 °C, a de 4.000 mPas a 40.000 mPas (medida según la norma EN ISO 2555, viscosímetro Brookfield). En particular, la viscosidad medida a una temperatura entre 90 a 120 °C debe ascender a de 4.000 a 30.000 mPas. Un adhesivo termofusible de acuerdo con la invención debe contener del 0,25 al 4 % en peso de grupos NCO.

15 Gracias a la selección de los poliésteres termoplásticos empleados de acuerdo con la invención con pocos grupos reactivos se puede asegurar que el adhesivo de acuerdo con la invención presente una viscosidad correspondientemente reducida. Además, gracias a la selección del poliéster se posibilita un bajo punto de fusión, de tal manera que incluso a bajas temperaturas se puede conseguir una viscosidad de aplicación adecuada. A pesar del contenido reducido de diisocianatos monoméricos, un adhesivo termofusible de acuerdo con la invención presenta aún una viscosidad de fusión adecuada baja.

20 El adhesivo termofusible de acuerdo con la invención es adecuado para la adhesión de distintos sustratos. En particular, debido a la baja viscosidad de aplicación se pueden adherir también sustratos que son sensibles a temperatura. Así es posible una adhesión por ejemplo de láminas sensibles, plástico, papel y sustratos similares. A este respecto se puede aplicar un adhesivo de acuerdo con la invención a temperaturas bajas de, por ejemplo, por debajo de 150 °C, en particular también de 90 a 130 °C. La viscosidad posibilita un buen flujo hacia el sustrato. Después se enfría el adhesivo, solidifica y cristaliza. Se configura rápidamente una adherencia con el sustrato, a este respecto se puede seguir procesando rápidamente el sustrato adherido. Ya que durante el procesamiento habitual de los adhesivos los mismos permanecen un tiempo prologando en el estado fundido en el depósito de reserva, es ventajoso que la viscosidad a este respecto permanezca constante y que el adhesivo se siga pudiendo procesar bien.

25 El adhesivo termofusible de acuerdo con la invención presenta después del enfriamiento una rápida generación de la adherencia de la capa de adhesivo. A este respecto, el adhesivo cristaliza. Por ello, con un adhesivo termofusible se pueden continuar procesando rápidamente los sustratos adheridos, la reacción de reticulación química definitiva bajo la influencia de humedad se puede producir posteriormente. Entonces se genera la dureza y cohesión definitivas del adhesivo de acuerdo con la invención.

35 A continuación se explica la invención mediante ejemplos.

Ejemplo 1 (comparación)

40 En un reactor de agitación que se podía calentar se preparó a partir de los siguientes constituyentes una composición de adhesivo termofusible reactiva con grupos isocianato libres:

Poliéster 1 (de ácido adípico y hexanodiol-1,6, n.º de OH 30)	40 partes
Resina de hidrocarburo ($M_N < 1000$)	10,0
Prepolímero pobre en monómeros (de PPG 750 y 4,4-MDI, contenido de NCO: 5,9 %, contenido de monómeros < 0,1 % después de la desmonomerización. La reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo se realiza a 130 °C)	50,0

50 Los constituyentes se mezclaron con calor con exclusión de humedad. Después se puede cargar el adhesivo en recipientes que cierran de forma estanca a la humedad y emplearse posteriormente.
Contenido de NCO: 2,1 %

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

55 De forma análoga al ensayo 1 se hicieron reaccionar:

Poliéster 1 (reaccionado en una reacción previa con estearilisocianato con una relación de NCO:OH de 0,95:1; la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo se realiza a 130 °C)	40 partes
Resina de hidrocarburo ($M_N < 1000$)	10,0
Prepolímero pobre en monómeros	50,0

ES 2 658 294 T3

Después de la mezcla de los constituyentes se puede cargar el adhesivo en recipientes que cierran de forma estacan a humedad y se puede almacenar

Contenido de NCO: 2,95 %

	Viscosidad 90 °C	Viscosidad después de envejecimiento (8 h, 90 °C)	Tiempo abierto
Ensayo 1	25500 mPas	38200 mPas	500 s
Ensayo 2	2100 mPas	2400 mPas	120 s

5 El adhesivo de acuerdo con la invención tiene una menor viscosidad. Este es estable incluso después de un esfuerzo térmico.

10 Los ensayos de adhesión muestran una cristalización más rápida y un tiempo abierto más corto de la película de adhesivo aplicada.

Método de ensayo para la determinación del parámetro "tiempo abierto"

15 Sobre un tablero de madera aglomerada se aplica mediante una pistola de cartucho calentada (130 °C) un cordón de adhesivo fundido de 3 mm de espesor.

Sucesivamente se introdujeron a presión a intervalos de tiempo definidos espátulas de madera de haya en el cordón caliente y se comprimieron brevemente en cada caso con un peso definido (500 g).

20 A continuación se desprendieron las espátulas del tablero de madera aglomerada. Se anotó como "tiempo abierto" el tiempo en el que en la espátula de madera de haya ya no era visible ningún desprendimiento de virutas.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termofusible reactivo que contiene
 - 5 - del 30 a menos del 70 % en peso de al menos un prepolímero con al menos dos grupos isocianato con un peso molecular por debajo de 6000 g/mol preparado a partir de polieterpolioles y/o poliesterpolioles que se han hecho reaccionar con un exceso molar de diisocianatos, conteniendo el prepolímero menos del 1 % de diisocianato monomérico,
 - 10 - más del 30 al 70 % en peso de un poliéster termoplástico con un peso molecular promedio en número (M_N) por debajo de 6000 g/mol, que presenta menos de 1,4 grupos reactivos con NCO y
 - dado el caso hasta el 30 % en peso de aditivos del grupo de los catalizadores, resinas, plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizantes, otros polímeros o promotores de la adherencia.
- 15 2. Adhesivo termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado 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. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el contenido de NCO del adhesivo termofusible asciende a del 0,25 al 4 % en peso de NCO.
- 20 4. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplean diisocianatos aromáticos como diisocianatos.
5. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se emplean como polioles del prepolímero poliesterdioles, en particular polieterdioles.
- 25 6. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el contenido de monómeros de los prepolímeros se reduce mediante destilación.
7. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el poliéster termoplástico se prepara mediante reacción de poliesterdioles con compuestos monofuncionales de bajo peso molecular seleccionados de halogenuros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico o isocianatos monovalentes hasta dar poliésteres con menos de 1,4 grupos funcionales.
- 30 8. Adhesivo termofusible de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que la funcionalidad del poliéster termoplástico se encuentra por debajo de 1, en particular, por que en esencia no están contenidos grupos reactivos con NCO.
- 35 9. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el poliéster termoplástico está estructurado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos.
- 40 10. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el poliéster como media presenta un grupo uretano, en particular dos.
- 45 11. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se emplea una mezcla de prepolímeros de poliéter y poliésteres termoplásticos.
12. Adhesivo termofusible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que como aditivo están contenidos hasta el 20 % en peso de resinas.