

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 400**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C09J 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014** **E 14001740 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 2944662**

54 Título: **Adhesivo termoplástico de fusión en caliente de poliuretano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.10.2018**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:  
**SLARK, ANDREW;**  
**KASPER, DIRK;**  
**KLUE, LUAN y**  
**SETHI, SHEETAL**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 684 400 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 termoplástico de fusión en caliente de poliuretano

5 La invención se refiere a una composición de adhesivos de fusión en caliente que comprende una mezcla de al menos dos copolímeros de poliuretano termoplásticos (A) y (B) diferentes. El copolímero de poliuretano termoplástico (A) comprende un producto de reacción de al menos un polioléster y al menos un poliisocianato. (A) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 25.000 g/mol. El copolímero de poliuretano termoplástico (B) comprende un producto de reacción de al menos un polioléster y al menos un poliisocianato. (B) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 25.000 g/mol. La composición adhesiva de fusión en caliente tiene una viscosidad en estado fundido de 1000 a 100.000 mPas a 160 °C. Además, la invención se refiere a un método específico para aplicar el adhesivo de acuerdo con la invención y a sus usos específicos.

15 Los adhesivos de fusión en caliente de poliuretano más comunes son reactivos, contienen grupos funcionales de isocianato y se curan con humedad. La curación generalmente tiene lugar durante al menos varios días. Los materiales producen una adhesión versátil a una variedad de sustratos y las uniones son resistentes a altas y bajas temperaturas y alta humedad. Sin embargo, estos adhesivos de fusión en caliente de poliuretano deben protegerse de la humedad en envases caros hasta su aplicación, y el equipo de aplicación necesario para procesar estos adhesivos es además caro. Además, estos reactivos de fusión en caliente de poliuretano contienen del 2 al 5 % de monómeros de isocianato libres, como el 4,4'-difenilmetanodiiisocianato (MDI), que es un sensibilizador respiratorio y puede causar problemas de salud. Los monómeros libres se pueden reducir a niveles más bajos, pero este proceso es costoso. El curado de estos adhesivos es variable y puede ser lento, dependiendo del contenido de humedad en los sustratos, la humedad atmosférica, y las velocidades de transmisión de vapor de humedad de las formulaciones y el espesor de la línea de pegamento.

25 También es conocido cómo preparar poliuretanos no reactivos. En ese caso, el polímero no debe contener grupos NCO reactivos, es decir, debe estar esencialmente libre de grupos NCO, para que el material se pueda almacenar sin ningún problema. Dichos poliuretanos termoplásticos se usan para fabricar artículos moldeados, tales como calzado, cables, mangueras, películas o partes de máquinas. Dichos artículos de fabricación se deben usar a temperatura ambiente, por lo que no deben proporcionar las propiedades de un adhesivo.

35 Los adhesivos basados en copolímeros de poliuretano termoplásticos son conocidos en la técnica. Estos adhesivos de fusión en caliente de poliuretano termoplástico (TPU) comprenden un polioléster o polioléter, que puede ser semicristalino, reaccionado con diisocianatos y con frecuencia un extensor de cadena. Como diisocianato normalmente se usa MDI. El extensor de cadena normalmente es un diol de peso molecular promedio en número bajo, por ejemplo, 1,4-butanodiol. Para lograr buenas propiedades mecánicas, el peso molecular promedio en número de estos TPU es alto y, en general, más de 40.000 g/mol ( $M_n$ ).

40 Por ejemplo, documento de la técnica anterior WO 00/15728 A describe una lámina revestida que tiene un recubrimiento adhesivo activable por calor de sólidos de recubrimiento, en el que los sólidos de recubrimiento son principalmente poliuretano termoplástico, sólidos de recubrimiento que tienen un punto de fusión de 40 a 100 °C, y el recubrimiento es cristalino y tiene un tamaño de cristal promedio inferior 10  $\mu\text{m}$ .

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar un adhesivo de fusión en caliente mejorado basado en TPU, que proporciona una baja viscosidad de aplicación en combinación con un alto nivel de adhesión y/o cohesión. Además, un objeto adicional de la presente invención es la provisión de un adhesivo de fusión en caliente basado en TPU que no requiere una extrusora para aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente. A este respecto, se ha encontrado sorprendentemente que la composición adhesiva de fusión en caliente según la presente invención se puede usar en equipos de procesamiento convencionales, sin necesidad de altas temperaturas y cizallamiento, utilizadas para procesar adhesivos de fusión en caliente termoplásticos comunes tales como poliolefinas, cauchos, EVA, acrílicos.

50 Los objetos se resuelven mediante un adhesivo de fusión en caliente que comprende al menos dos copolímeros de poliuretano termoplásticos específicos diferentes TPU (A) y (B) como se define en las reivindicaciones.

55 Un adhesivo de acuerdo con la invención es un adhesivo termoplástico adhesivo de fusión en caliente. Se puede fundir, pero está esencialmente libre de grupos funcionales reactivos que pueden reticularse después de la aplicación. El adhesivo consistirá en al menos dos poliuretanos termoplásticos (TPU) diferentes y, opcionalmente, otros aditivos que se definirán en detalle a continuación.

60 En la presente memoria descriptiva, los términos "un" y "una" y "al menos uno" son los idénticos al término "uno o más" y se pueden emplear indistintamente.

65 El término "esencialmente libre" en el contexto de esta invención se debe interpretar como que el compuesto respectivo está contenido en la composición en una cantidad inferior al 5 % en peso, al 4 % en peso, al 3 % en peso, al 2 % en peso, al 1,5 % en peso, al 1 % en peso, al 0,75 % en peso, al 0,5 % en peso, al 0,25 % en peso, al 0,1 %

en peso, basado en el peso total de la composición, en el que las cantidades son respectivamente más preferidas en orden descendente. Por ejemplo, el 4 % en peso es más preferido que el 5 % en peso y el 3 % en peso es más preferido que el 4 % en peso.

5 La abreviatura "TPU" debe interpretarse en el sentido de "al menos un TPU" a menos que se indique explícitamente lo contrario.

En la presente invención, la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato a los grupos OH del poliéster también se denomina relación NCO:OH.

10 En particular, la presente invención se refiere a una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende dos copolímeros de poliuretano termoplásticos (A) y (B), en el que el copolímero de poliuretano termoplástico (A) comprende un producto de reacción de al menos un poliéster; y  
 15 al menos un poliisocianato; y tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 25.000 g/mol; en el que el copolímero de poliuretano termoplástico (B) comprende un producto de reacción de al menos un poliéster; y  
 20 al menos un poliisocianato; y tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 25.000 g/mol; y en el que la composición adhesiva de fusión en caliente tiene una viscosidad en estado fundido de 1000 a 100.000 mPas a 160 °C.

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

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

35 Además, la presente invención se refiere al uso de la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención en encuadernación, unión de madera, laminación plana, embalaje flexible, envoltura de perfiles, bandeado de cantos, laminación textil, moldeo a baja presión y calzado.

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

40 Los copolímeros de poliuretano termoplásticos (A) y (B) se describen a continuación.

(A) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), medido por GPC como se define a continuación) de al menos 25.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  es de al menos 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 60.000, 70.000, o 80.000 g/mol. De ese modo, las respectivas realizaciones son más preferidas en orden ascendente de las cantidades. Eso significa, por ejemplo, que 40.000 g/mol es más preferido que 35.000 g/mol y que 45.000 g/mol es más preferido que 40.000 g/mol. En realizaciones aún más preferidas, el  $M_n$  está en un intervalo de 25.000 a 60.000 g/mol, en las realizaciones más preferidas el intervalo es de 30.000 a 50.000 g/mol.

(A) preferiblemente tiene una relación de NCO:OH de más de 0,90:1. En realizaciones preferidas, la relación de NCO:OH está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre más de 0,90:1, 0,91:1, 0,92:1, 0,93:1, 0,94:1, 0,95:1, 0,96:1, 0,97:1, 0,98:1, o 0,99:1 y un límite superior de 1,00:1, 0,99:1, 0,98:1, 0,97:1, 0,96:1, 0,95:1, 0,94:1, 0,93:1, 0,92:1, 0,91:1. En una realización más preferida, la relación de NCO:OH está en el intervalo de 0,93:1 a 0,97:1.

(B) preferiblemente tiene una relación de NCO:OH de menos de 0,90:1. En realizaciones preferidas, la relación de NCO:OH está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite superior seleccionado entre menos de 0,9:1, 0,85:1, 0,8:1, 0,75:1 o 0,7:1 y que tiene un límite inferior seleccionado entre 0,65 :1, 0,7:1, 0,75:1, 0,8:1, 0,85:1. En realizaciones más preferidas, la relación de NCO:OH está en el intervalo de 0,7:1 a 0,9:1. En la mayoría de las realizaciones preferidas, la relación de NCO:OH es de 0,75:1 a 0,85:1.

(B) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC como se define a continuación) de menos de 25.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  es inferior a 22.500, 20.000, 15.000, 10.000, 7500, o 5000 g/mol. De este modo, las respectivas realizaciones son más preferidas con un orden descendente de las cantidades. Eso significa, por ejemplo, que 20.000 g/mol es más preferido que 22.500 g/mol y que 22.500 g/mol es más preferido que 25.000 g/mol. En realizaciones incluso más preferidas, el  $M_n$  está en el intervalo de 20.000 a 5000 g/mol, en la mayoría de formas de realización preferidas, el intervalo es de 15.000 a 7500 g/mol.

Los TPU (A) y/o (B) preferiblemente son térmicamente estables. La estabilidad térmica se define como un cambio de viscosidad de menos de  $\pm 10\%$  en comparación con la viscosidad inicial del respectivo TPU después de 6 horas a 160 °C. La viscosidad se mide como se establece en la sección de ejemplo a continuación.

5 Los componentes principales de los TPU (A) y (B) de acuerdo con la invención son poliolésteres. Estos incluirán poliolésteres cristalinos o semicristalinos que en la presente invención se denominan poliolésteres semicristalinos, y poliolésteres no cristalinos que incluyen poliolésteres líquidos y poliolésteres amorfos sólidos. Los poliolésteres son bien conocidos por los expertos en la materia y se pueden obtener mediante una reacción de ácidos policarboxílicos y polioles. De este modo, es posible incluir pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales o ácidos carboxílicos en las reacciones con el fin de incorporar la ramificación sin reticulación. Para obtener poliolésteres lineales, se prefiere que la mayoría de los monómeros sean componentes difuncionales. Las propiedades de los poliolésteres se pueden ajustar de acuerdo con el tipo de comonómeros. El experto en la materia conoce bien cómo preparar poliolésteres semicristalinos y no cristalinos. El poliéster debe contener al menos dos grupos hidroxilo. Las propiedades del poliéster se pueden diseñar con los diferentes componentes. Por ejemplo, un solo diol alifático lineal y un diácido alifático lineal tenderán a proporcionar polímeros semicristalinos. Se puede obtener un punto de fusión creciente aumentando la longitud de la cadena de carbono en el diácido o usando diácidos aromáticos simétricos. Se pueden obtener materiales más amorfos aumentando el número de comonómeros o incorporando comonómeros alifáticos ramificados. Los poliolésteres pueden comprender otros grupos funcionales, como NH o COOH, que también pueden reaccionar con uno o más isocianatos. Los monómeros adecuados para la preparación se describen a continuación.

Los componentes de los TPU (A) y (B) se seleccionan de modo que se obtienen preferiblemente poliuretanos lineales. Con el fin de obtener un TPU que está esencialmente libre de grupos NCO, es decir, realizaciones preferidas de (B), la cantidad de grupos NCO (equivalentes) en el uno o más isocianato se selecciona para que sea inferior a la cantidad (equivalentes) de grupos OH, NH, COOH reactivos de los poliolésteres.

El poliéster adecuado para los TPU (A) y (B) debe contener al menos dos grupos hidroxilo. Las propiedades del poliéster se pueden diseñar con los diferentes componentes. Por ejemplo, un solo diol alifático lineal y un diácido alifático lineal tenderán a proporcionar polímeros semicristalinos. Se puede obtener un punto de fusión creciente aumentando la longitud de la cadena de carbono en el diácido o usando diácidos aromáticos simétricos. Se pueden obtener más materiales amorfos aumentando el número de comonómeros o incorporando comonómeros alifáticos ramificados.

Poliolésteres adecuados para TPU (A) y (B) se forman mediante la condensación de uno o más alcoholes polihidroxílicos que tienen preferiblemente de 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen preferiblemente de 2 a 14 átomos de carbono. Los polioles adecuados incluyen alquilen dioles, en particular alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de C, que exhiben hasta cuatro, preferiblemente dos grupos OH; éteres de glicol; y polioles alicíclicos. Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol tales como 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, glicerol monoaliléter, glicerol monoetiléter, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxi)etano. Los polioles se pueden usar por separado o en mezcla. Preferiblemente tienen un peso molecular de 100 a 750 g/mol, su funcionalidad es preferiblemente 2 o 3.

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

Otros poliolésteres adecuados para TPU (A) y (B) son polioles de policarbonato. Los polioles de policarbonato se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con diarilcarbonatos. Los poliésteres basados en  $\epsilon$ -caprolactona también son adecuados. También son adecuados los poliolésteres, que contienen uno o más grupos de uretano en la cadena del polímero.

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

Los poliolésteres disponibles en el mercado que se pueden usar en la práctica de la invención para los TPU (A) y (B) incluyen poliésteres semicristalinos o no cristalinos. Para esta invención, debe entenderse que el término polioléster incluirá también poliéster, que comprende al final de la cadena polimérica grupos amino o grupos carboxílicos. Pero el grupo preferido de dicho poliéster son poliéster dioles.

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 contienen no más de 14 átomos. En realizaciones más preferidas, el al menos un polioléster de TPU (A) y/o (B) comprende un orto-ftalato. Debe entenderse que "que comprende orto-ftalato" en este contexto debe interpretarse como que el término "orto-ftalato" también incluye derivados de los mismos, es decir, el polioléster se obtiene haciendo reaccionar una mezcla que incluye, al menos uno de orto-ftalato, anhídrido ftálico, o sus derivados o combinaciones de los mismos. En formas de realización aún más preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el polioléster de TPU (A) y/o (B), aún más preferiblemente en el polioléster de TPU (A) y/o (B) de acuerdo con el punto b) (descrito a continuación). En la mayoría de las realizaciones preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el poliéster-poliol de TPU (A) y/o (B) según el punto c) (descrito a continuación).

Como isocianatos monoméricos adecuados para usar en la síntesis para TPU (A) y (B) se seleccionan preferiblemente entre isocianatos que contienen dos o tres grupos NCO. Incluyen diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bien conocidos. Preferiblemente, los isocianatos se seleccionan entre los que tienen un peso molecular de 160 g/mol a 500 g/mol, por ejemplo poliisocianatos aromáticos como 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 2,2'-difenilmetanodiisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), toluendiisocianato (TDI), tetrametilxilendiisocianato, tolueno diisocianato, naftaleno, di- y tetraalquil difenilmetano diisocianato, 4,4'-dibencil-diisocianato y sus combinaciones.

También se pueden usar isocianatos alifáticos tales como dodecano diisocianato, diisocianato de dímeros de ácidos grasos, dibencil-4,4'-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,4-butano-diisocianato, 1,6-hexano-diisocianato (HDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato, 1,12-diisocianato-dodecano, diisocianatos cíclicos tales como 4,4-dicitlohexilmetanodiisocianato, 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado ([H]12MDI (hidrogenado) o [H]6MDI (parcialmente hidrogenado)), xililendiisocianato (XDI), tetrametil-xilil-diisocianato (TMXDI) y di y tetraalquilendifenilmetano-diisocianato.

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

El al menos un polioléster que está comprendido en el TPU (A) y/o (B) de acuerdo con la invención puede comprender preferiblemente

- a) al menos un polioléster semi-cristalino que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 40 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 140 °C, más preferiblemente de 80 a 140 °C (determinado por DSC como se define a continuación), y
- b) al menos un polioléster no cristalino.

El al menos un polioléster semicristalino que está comprendido en el TPU (A) y/o (B) según el punto a) preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC tal como se define a continuación) de más de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre más de 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 y 9500 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000 y 1000 g/mol. En realizaciones aún más preferidas, el intervalo es de 1000 a 7000 g/mol. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el intervalo es de 1000 a 5000 g/mol. La composición de este polioléster se puede seleccionar a partir de ácido y los monómeros de diol que se enumeran anteriormente, que forman un poliéster cristalino. Preferiblemente se usan componentes de diol que incluyen dioles alifáticos, tales como 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

La composición de adhesivo de fusión en caliente contiene el polioléster de TPU (A) y/o (B) en las realizaciones preferidas de acuerdo con el punto a) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del respectivo TPU. En

## ES 2 684 400 T3

realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto a) está contenido del 10 al 40 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 15 al 30 % en peso.

5 La composición adhesiva de fusión en caliente contiene el poliéster de TPU (A) y/o (B) en las realizaciones preferidas de acuerdo con el punto b) del 10 al 90 % en peso, basado en el peso total del respectivo TPU. En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto b) está contenido del 20 al 80 % en peso y en la mayoría de las realizaciones preferidas del 30 al 60 % en peso.

10 Los poliésteres no cristalinos tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 50 a  $-70$  °C, más preferiblemente de 30 a  $-60$  °C, lo más preferiblemente de 20 a  $-50$  °C. Los poliésteres no cristalinos preferiblemente pueden ser poliésteres líquidos, que preferiblemente tienen una viscosidad de 500 a 50.000 mPas a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

15 El al menos un poliéster no cristalino de TPU (A) y/o (B) de acuerdo con el punto b) comprende preferiblemente

- c) un poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 750 g/mol; y
- d) un poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 750 g/mol.

20 El al menos un poliéster no cristalino de TPU (A) y/o (B) según el punto c) preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC como se define a continuación) de menos de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 200, 300, 400, 500, 600 y 700 g/mol y un límite superior seleccionado entre 740, 700, 600, 500, 450, 400, 350, 300, y 250 g/mol. En realizaciones más preferidas, el intervalo es de 700 a 250 g/mol. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el intervalo es de 600 a 300 g/mol. La composición de este poliéster se puede seleccionar entre el ácido y los monómeros de diol que se enumeran anteriormente, que forman un poliéster no cristalino. Los componentes del diol empleados preferiblemente son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

30 El al menos un poliéster no cristalino de TPU (A) y/o (B) según el punto d) preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC tal como se define a continuación) de más de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 760, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 9500 y 9750 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000 y 1000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el intervalo es de 1000 a 7000 g/mol. En la mayoría de las realizaciones preferidas, el intervalo es de 1000 a 5000 g/mol. La composición de este poliéster se puede seleccionar entre el ácido y los monómeros de diol que se enumeran anteriormente, que forman un poliéster no cristalino. Preferiblemente se usan componentes de diol que incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

40 La composición de adhesivo de fusión en caliente contiene el poliéster de TPU (A) y/o (B) en las realizaciones preferidas según el punto c) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del TPU. En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto c) está contenido del 10 al 40 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 15 al 30 % en peso.

45 La composición de adhesivo de fusión en caliente contiene el poliéster de TPU (A) y/o (B) en las realizaciones preferidas según el punto d) del 10 al 60 % en peso, basado en el peso total del TPU respectivo. En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto d) está contenido del 20 al 50 % en peso y en la mayoría de las realizaciones preferidas del 25 al 50 % en peso.

50 En realizaciones preferidas, la composición adhesiva de fusión en caliente según la invención comprende TPU (A) y/o (B) que comprende del 10 al 30 % en peso del compuesto a); del 10 al 40 % en peso del compuesto c); del 10 al 40 % en peso del compuesto d); y del 10 al 25 % en peso del al menos un poliisocianato, basado en el peso total del respectivo TPU.

55 Los TPU (A) y/o (B) contienen en realizaciones preferidas el isocianato del 5 al 40 % en peso, basado en el peso total del respectivo TPU (A) o (B). En realizaciones más preferidas, el isocianato está contenido del 10 al 30 % en peso y en la mayoría de las realizaciones preferidas del 10 al 25 % en peso.

60 La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente de (A) a (B) en una relación en peso de 5:95 a 95:5. Más preferiblemente de 15:85 a 85:15, lo más preferiblemente de 25:75 a 75:25.

65 Los TPU (A) y (B) de acuerdo con la presente invención pueden comprender opcionalmente un extensor de cadena. Un extensor de cadena de acuerdo con la invención es una molécula orgánica de cadena corta con un peso molecular específico único definido, que tiene un peso molecular de menos de 250 g/mol y son bien conocidos por los expertos en la materia. Los compuestos se describen a modo de ejemplo, por ejemplo, en el Apéndice 1, página 448, de "The Polyurethanes Handbook", editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons 2002. Los compuestos a modo de ejemplo son alcanodiolos, por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecano-diol o

dioles similares, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo, cicloalquilo, fenilo o éter. Estos extensores de cadena no son oligoméricos ni poliméricos. En una realización preferida adicional, el TPU (A) y/o (B) está esencialmente libre de extensor de cadena.

5 El TPU (A) y/o (B) también puede comprender opcionalmente un polioléter tal como poli (etilenglicol), poli (propilenglicol) o poli (tetrametilenglicol). Los expertos en la materia conocen los polioléteres y, por ejemplo, los compuestos se describen, por ejemplo, en "The Polyurethanes Handbook", Capítulo 6, editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons 2002.

10 En una realización preferida adicional, el TPU (A) y/o (B) está esencialmente libre de polioléter. Además, en una realización preferida, el TPU (A) y/o (B) está esencialmente libre de polioléter y extensor de cadena.

15 La fabricación de los TPU (A) y (B) es bien conocida en la técnica y puede realizarse en cualquier recipiente de reacción que pueda calentarse. En un proceso típico, los componentes de poliol se mezclan juntos como un fundido con la composición resultante opcionalmente seca y opcionalmente se aplica un vacío hasta que el contenido de humedad esté por debajo de 250 ppm. Posteriormente, los isocianatos se añaden a la mezcla de poliol y esta mezcla se hace reaccionar. El experto en la materia sabe cómo determinar la temperatura y el tiempo para completar la reacción. El TPU se puede preparar en solventes, pero esto no se prefiere porque el solvente debe ser eliminado antes de usar el TPU como fundido en caliente.

20 El adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención debe contener al menos los dos TPU (A) y (B) diferentes como se describe anteriormente. Una composición adhesiva de acuerdo con la invención comprende preferiblemente del 50 al 99,9 % en peso del peso total de (A) y (B) de acuerdo con la invención. Más preferiblemente, la composición comprende del 60 al 95 % en peso de estos TPU, lo más preferiblemente del 75 al 90 % en peso.

25 Puede contener otros aditivos que son conocidos en la técnica. El término "aditivo" incluye colorantes, cargas (por ejemplo, silicatos, talco, carbonatos de calcio, arcillas o negro de humo), agentes tixotrópicos (por ejemplo, bentonitas, ácidos silícicos pirogénicos, derivados de urea, fibras cortas fibriladas o de pulpa), pastas de color y/o pigmentos, aditivos de conductividad (por ejemplo, negros de humo o perclorato de litio conductores), plastificantes, agentes adherentes, otros polímeros termoplásticos, que son diferentes de los TPU (A) y (B) según la invención, estabilizantes, promotores de la adhesión, aditivos reológicos, ceras y cualquiera de sus combinaciones.

30 La composición de adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente del 0,1 al 50 % en peso de aditivos, en base al peso total de la composición. En realizaciones más preferidas, están contenidos del 5 al 40 % en peso, lo más preferiblemente del 10 al 25 % en peso. En realizaciones aún más preferidas, los aditivos se seleccionan entre estabilizadores, promotores de la adhesión, plastificantes, adherentes, polímeros termoplásticos, que son diferentes de (A) y (B), y combinaciones de los mismos.

35 40 Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener agentes adherentes, tales como, por ejemplo, resinas derivadas de ácido abiético, ésteres del ácido abiético, otros ésteres de colofonia, resinas de politerpeno, resinas terpénicas/fenólicas, terpenos estirenados, poli-alfa-metilestireno, resinas hidrocarbonadas alfa-metilestireno-fenólicas o alifáticas, aromáticas o alifáticas o resinas de cumarona/indeno o resinas derivadas de poliamidas de bajo peso molecular. Estas resinas adherentes pueden contener opcionalmente grupos OH, para mejorar la compatibilidad de los diferentes componentes.

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

50 Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener otros polímeros termoplásticos, que son diferentes de los TPU (A) y (B) de acuerdo con la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, EVA, polímeros de tipo caucho, copolímeros de estireno, copolímeros de poliéster, policarbonatos, poliamidas, acrílicos y poliuretanos termoplásticos.

55 La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente del 0,1 al 50 % en peso de al menos otro polímero termoplástico, que es diferente del TPU como se ha definido anteriormente, en base al peso total de la composición. En realizaciones más preferidas, están contenidos del 5 al 40 % en peso, lo más preferiblemente del 10 al 25 % en peso.

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

65 Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener plastificantes, con la condición de que estos plastificantes no interfieran con la capacidad de fusión en caliente del adhesivo, tales

como ftalatos, benzoatos, ésteres de sacarosa y sulfonamidas. A modo de ejemplo, pueden mencionarse los plastificantes de ftalato líquidos, plastificantes basados en ésteres aromáticos, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico, o también plastificantes sólidos tales como ftalato de dicitclohexilo, ciclohexano dimetanol dibenzoato. También son adecuados otros plastificantes tales como isobutirato de acetato de sacarosa, orto-/para-tolueno sulfonamida o N-etil-orto-tolueno sulfonamida.

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

Como estabilizadores se pueden usar diferentes componentes tales como antioxidantes, estabilizadores UV, estabilizadores de hidrólisis. Los ejemplos de estos componentes son fenoles estéricamente impedidos de fenoles o aminas que contienen azufre y contienen fósforo de alto peso molecular. Esto incluye fenoles estéricamente impedidos, fenoles polifuncionales, tioéter, benzotriazoles sustituidos, benzofenona impedida y/o aminas estéricamente impedidas. Los ejemplos de estabilizadores de hidrólisis incluyen carbodiimidias alifáticas o aromáticas, oligoméricas y/o poliméricas. Dichos componentes están disponibles en el mercado y son conocidos por la persona experta.

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

La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso de un compuesto seleccionado entre un estabilizador y promotores de la adhesión o una combinación de los mismos, en base al peso total de la composición. En realizaciones más preferidas, están contenidos del 0,2 al 5 % en peso, lo más preferiblemente del 0,5 al 3 % en peso.

En una realización preferida, la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la invención comprende, en base al peso total de la composición:

- del 50 al 93,5 % en peso de los dos copolímeros de poliuretano termoplásticos (A) y (B);
- del 0,5 al 5 % en peso de al menos un estabilizador;
- del 1 al 20 % en peso de al menos un plastificante;
- del 5 al 45 % en peso de al menos un agente adherente;

hasta el 43,5 % en peso de al menos un polímero termoplástico, que es diferente de (A) y (B).

La composición adhesiva debe tener una viscosidad de 1000 a 100.000 mPas a una temperatura de 160 °C (medida como se define a continuación). Preferiblemente, la composición adhesiva tiene una viscosidad de 2000 a 70.000 mPas, más preferiblemente de 3000 a 50.000 mPas.

La fabricación de la composición adhesiva se puede realizar como se conoce en la técnica. Los TPU (A) y (B) de acuerdo con la invención se fabrican y después se mezclan con los diferentes componentes y aditivos. Esto puede hacerse en cualquier dispositivo conocido, por ejemplo, un reactor discontinuo, extrusor, mezclador, amasador o máquinas similares. También es posible añadir algunos aditivos al poliéster antes de la reacción con el isocianato, siempre que los materiales funcionales sobre los aditivos no interfieran con la reacción entre el poliol y el isocianato.

El adhesivo de acuerdo con la invención es una masa fundida termoplástica no reactiva y la TPU preferiblemente está esencialmente libre de isocianatos monoméricos y sin reaccionar. Por lo tanto, se reduce el riesgo de usar adhesivos peligrosos. Al enfriar, la capa adhesiva formará las fuerzas cohesivas y adhesivas. Como no se requiere una reticulación química para desarrollar la unión adhesiva completa, esto mejora la facilidad de procesamiento de los productos unidos con dicho adhesivo de fusión en caliente.

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

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

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

La temperatura de fusión en la etapa 1) es preferiblemente inferior a 160 °C, más preferiblemente inferior a 150 °C.

El adhesivo de la presente invención se puede usar en todas las áreas en las que se aplican adhesivos de fusión en caliente comunes. Debido a sus propiedades, el adhesivo de la presente invención es particularmente útil en la industria de la encuadernación, unión de madera, laminación plana, embalaje flexible, envoltura de perfil, bandeo de bordes, laminación textil, moldeo a baja presión y calzado.

5 Sección de ejemplo

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

10 Punto de fusión y Tg

15 Esto se determinó utilizando una balanza granataria capaz de medir hasta  $\pm 0,01$  mg y una unidad Mettler Toledo TA Instruments Q100/Q1000 DSC. El DSC se calibró usando un patrón de indio. Se pesaron de 10 a 15 mg de muestra en una bandeja DSC de aluminio y la tapa se fijó de forma segura. La temperatura de la cámara del DSC se ajustó a 40 °C antes de su uso. La bandeja de muestras y la bandeja de referencia (blanco) se colocaron en la cámara de células del DSC. La temperatura se redujo a -50 °C a una velocidad de enfriamiento de 15 °C por minuto. La temperatura se mantuvo a -50 °C y luego se aumentó a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto. La Tg se obtuvo a partir de una inflexión en el flujo de calor, mientras que la Tm se obtuvo a partir de un pico en el flujo de calor.

20 Determinación del peso molecular

25 Los compuestos/composiciones respectivos se analizaron para determinar el peso molecular y la distribución de masa molar por cromatografía de permeación en gel (GPC) bajo las mismas condiciones cromatográficas. Las muestras de ensayo se disolvieron en N,N-dimetilacetamida y cada una de las soluciones de muestra preparadas se filtró a través de un filtro de jeringa de 0,20  $\mu$ m en un vial de análisis. Las soluciones de muestra preparadas se analizaron mediante cromatografía líquida usando una técnica de separación de GPC usando columnas de Styragel con elución de N,N-dimetilacetamida/LiCl y detección del índice de refracción a 80 °C. El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) que se determinaron para las sustancias analizadas se basan en una calibración externa que se llevó a cabo con patrones de poliestireno.

Viscosidad del fundido

35 La viscosidad del fundido se midió usando un viscosímetro Brookfield modelo RVDV-1+ con un controlador de temperatura modelo 106 y una unidad Thermosel, calibrada con aceite patrón de viscosidad. Se pesaron de 10 a 12 g de adhesivo en un tubo de aluminio desechable del viscosímetro. El tubo se insertó en el viscosímetro y se dejó equilibrar durante 30 minutos a 160 °C. El husillo precalentado n.º 27 se insertó en el adhesivo y se dejó girar durante 30 minutos a 160 °C; la velocidad de rotación se modificó según el intervalo de viscosidad medido. Entonces se midió la viscosidad inicial V1 a 160 °C.

40 Estabilidad térmica

45 La muestra se mantuvo en el viscosímetro a una temperatura constante de 160 °C ( $\pm 1$  °C) durante 6 horas. Luego se midió la viscosidad V2 a 160 °C y el cambio en la viscosidad durante el período de 6 horas se calculó como:

$$\% \text{ de cambio} = [(V2 - V1)/V1] \times 100$$

Tiempo abierto

50 El adhesivo se precalentó a 160 °C y se aplicó una película de 150  $\mu$ m de espesor al MDF (Tablero de fibra de densidad media) usando un bloque de recubrimiento de metal precalentado. El tiempo se ajustó a t = 0. A intervalos de 5 a 10 segundos, se aplicó una tira de papel al adhesivo presionando con los dedos sobre la superficie del papel en contacto con el adhesivo. Después de unos minutos, el papel se retiró. El límite de tiempo abierto se produce cuando no hay desgarro de papel debido a la falta de humedecimiento adecuado del papel por parte del adhesivo.

55 Adhesión

60 El TPU se calentó durante 30 minutos en un horno a 160 °C y se preparó una película con un bloque de recubrimiento de metal (25 mm de ancho, x 0,25 mm de espesor). Las películas se acondicionaron entonces a temperatura ambiente durante tres días. Después de tres días, se puso una tira adhesiva (10 cm de largo) entre dos tiras de papel de las mismas dimensiones. Se precalentó una tabla de madera a 180 °C durante 2 minutos y las muestras se colocaron en la placa en el horno a 180 °C durante 1 minuto. La placa y las muestras se retiraron del horno y se aplicó un rodillo de 2 kg sobre la muestra. Las muestras se dejaron durante tres días a temperatura ambiente y las dos piezas de papel se separaron para exponer la tira adhesiva. El 100 % de la adhesión se obtiene si la tira adhesiva está completamente cubierta por papel restante (promedio de 3 mediciones). El tipo de papel era de 130 gsm de grano transversal, revestido e impreso.

## ES 2 684 400 T3

### Preparación de TPU

5 Se pesaron poliésteres e Irganox 1010 en un matraz de vidrio y se calentaron a 120 °C con agitación mecánica. El matraz se selló y se aplicó vacío durante 1 hora (presión 2-5 mbar) a través de una bomba de vacío para eliminar el agua. Se añadieron escamas de MDI y se dejó reaccionar con los grupos hidroxilo a 130 °C. La reacción fue seguida por espectroscopía infrarroja hasta que desapareció la absorción de NCO a 2200 cm<sup>-1</sup>.

### Mezcla y formulación de polímero

10 El polímero A de TPU y el polímero B de TPU se pesan en un matraz de reborde de vidrio y se precalientan durante 30 minutos a 160 °C. Los polímeros se mezclan a continuación usando un agitador superior a 140 °C durante 15 minutos. Luego se aplica vacío (presión de 2 a 5 mbar) durante 15 minutos para eliminar el aire, manteniendo la temperatura a 140 °C.

15 TPU 1, Sheenthan® AH-780SL, Taiwán Sheen Soon, M<sub>n</sub> = 36.600 g por mol  
 Poliéster A1, copolímero de hexano diol y ácido adípico, M<sub>n</sub> = 4065 g/mol, T<sub>m</sub> = 55 °C  
 Poliéster A2, copolímero de hexano diol, ácido adípico y ácido tereftálico M<sub>n</sub> = 1460 g/mol, T<sub>m</sub> = 124 °C  
 Poliéster B1, copolímero de dietilenglicol, ácido adípico y ácido isoftálico M<sub>n</sub> = 1965 g/mol, T<sub>g</sub> = -25 °C  
 20 Poliéster B2, copolímero de etilenglicol, neopentilglicol, ácido sebáico y ácido isoftálico, M<sub>n</sub> = 1875 g por mol, T<sub>g</sub> = -25 °C  
 Poliéster B3, copolímero de dietilenglicol y anhídrido ftálico, M<sub>n</sub> = 578 g por mol  
 Poliéster B4, copolímero de dietilenglicol, ácido adípico y ácido isoftálico M<sub>n</sub> = 2005 g por mol, T<sub>g</sub> = -25 °C  
 4,4'-MDI (poliisocianato)  
 Irganox 1010 (antioxidante)

25 Los siguientes porcentajes están en % en peso a menos que se indique explícitamente lo contrario.

TPU 2	NCO/OH 0,77	M <sub>n</sub> = 11.150 g por mol
A1	25,2 %	
B1	30,1 %	
B3	30,1 %	
MDI	14,2 %	
Irganox 1010	0,5 %	

30 Mezcla 1 = 80/20 TPU 2/TPU 1  
 Mezcla 2 = 60/40 TPU 2/TPU 1

	Mezcla 1	Mezcla 2	TPU 1 (solo; comparativo)
Viscosidad de fusión (mPas a 160 °C)	7250	15.340	83.870
Tiempo abierto (s)	> 180	30	10
Adhesión (%)	100	100	33.33

TPU 3	NCO/OH 0,77	M <sub>n</sub> = 11.350 g/mol
A2	20,8 %	
B2	20,8 %	
B3	31,3 %	
B4	10,5 %	
MDI	16,1 %	
Irganox 1010	0,5 %	

35 Mezcla 3 = 60/40 TPU 3/TPU C2

	Mezcla 3	TPU 1 (solo; comparativo)
Viscosidad del fundido (mPas a 160 °C)	21.000	83.870
Tiempo abierto (s)	180	10
Adhesión (%)	99,5	33,33

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende dos copolímeros de poliuretano termoplásticos (A) y (B),  
 5 en la que el copolímero de poliuretano termoplástico (A) comprende un producto de reacción de al menos un polioléster; y al menos un poliisocianato; y tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 25.000 g/mol; en la que el copolímero de poliuretano termoplástico (B) comprende un producto de reacción de  
 10 al menos un polioléster; y al menos un poliisocianato; y tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 25.000 g/mol; y en la que la composición adhesiva de fusión en caliente tiene una viscosidad de fusión de 1000 a 100.000 mPas a 160 °C.  
 15
2. La composición adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 1, en la que la relación en peso de (A) a (B) es de 5:95 a 95:5.
3. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que (A) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 30.000 g/mol, preferiblemente de al menos 35.000 g/mol.  
 20
4. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que (B) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 20.000 g/mol, preferiblemente de menos de 15.000 g/mol.  
 25
5. La composición adhesiva de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende además del 0,1 al 50 % en peso de aditivos basados en el peso total de la composición adhesiva de fusión en caliente, y en la que los aditivos se seleccionan preferiblemente entre estabilizadores, promotores de la adhesión, plastificantes, agentes adherentes, cargas, polímeros termoplásticos, que son diferentes de (A) y (B), y combinaciones de los mismos.  
 30
6. La composición adhesiva de fusión en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende, en base al peso total de la composición:  
 35 del 50 al 93,5 % en peso de los dos copolímeros de poliuretano termoplásticos (A) y (B); del 0,5 al 5 % en peso de al menos un estabilizador; del 1 al 20 % en peso de al menos un plastificante; del 5 al 45 % en peso de al menos un agente adherente; hasta el 43,5 % en peso de al menos un polímero termoplástico, que es diferente de (A) y (B).  
 40
7. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos un polioléster del copolímero de poliuretano termoplástico (A) y/o (B) comprende un orto-ftalato.  
 45
8. La composición adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 7, en la que el orto-ftalato está comprendido en al menos un polioléster del copolímero de poliuretano termoplástico (B).
9. La composición adhesiva de fusión en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el al menos un polioléster del copolímero de poliuretano termoplástico (A) y/o (B) comprende  
 50 a) al menos un polioléster semicristalino que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 40 a 150 °C; y b) al menos un polioléster no cristalino.
10. La composición adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 9, en la que el al menos un polioléster no cristalino b) comprende  
 55 c) un polioléster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 750 g/mol; y d) un polioléster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 750 g/mol.
11. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el orto-ftalato está contenido en el compuesto de polioléster b).  
 60
12. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el orto-ftalato está contenido en el compuesto de polioléster c).  
 65
13. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en la que el al menos un polímero termoplástico, que es diferente de (A) y (B), se selecciona entre EVA, polímeros de

tipo caucho, copolímeros de estireno, copolímeros de poliéster, policarbonatos, poliamidas, acrílicos y poliuretanos termoplásticos o combinaciones de los mismos.

5 14. Un método para aplicar una composición adhesiva de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 a un sustrato, que comprende las etapas de

1) fundir la composición adhesiva de fusión en caliente en un recipiente calentado sin agitación ni cizalla;

2) bombear la composición adhesiva de fusión en caliente fundida de la etapa 1) a través de una bomba de engranaje o pistón a través de una manguera calentada; y

10 3) aplicar la composición de adhesivo de fusión en caliente a través de una boquilla, rodillo o cabezal de pulverización sobre el sustrato.

15 15. Uso de la composición adhesiva de fusión en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en encuadernación, unión de madera, laminación plana, embalaje flexible, envoltura de perfil, bandeado de bordes, laminación textil, moldeo a baja presión y calzado.