

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 449**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/20** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

**C08G 65/331** (2006.01)

**C09D 171/02** (2006.01)

**C09J 171/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2011 E 12179619 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2546278**

54 Título: **Copolímeros en bloque de poliéter y composiciones obtenibles a partir de ellos**

30 Prioridad:

**02.02.2010 DE 102010001470**

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

**21.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZANDER, LARS;  
FRANKEN, UWE;  
KUNZE, CHRISTIANE;  
KREBS, MICHAEL y  
KLEIN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 690 449 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

Copolímeros en bloque de poliéter y composiciones obtenibles a partir de ellos

5 La presente invención se refiere a copolímeros en bloque de poliéter especiales, composiciones a base de tales copolímeros en bloque de poliéter, preparaciones que contienen los copolímeros en bloque de poliéter o composiciones preparadas a partir de ellos y al uso de los copolímeros en bloque de poliéter así como de las preparaciones.

10 Los productos de reacción de polímeros u oligómeros que contienen grupos hidroxilo (por ejemplo, con exceso estequiométrico de di- o poliisocianatos, que están presentes entonces como denominados prepolímeros de poliuretano con grupos terminales de isocianato) se emplean en una pluralidad de ámbitos, por ejemplo, como selladores, materiales de recubrimiento o adhesivos.

15 Para numerosos casos de aplicación, dichas composiciones están libres de disolvente y son muy altamente viscosas y/o pastosas; se procesan a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente aumentada entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 100 °C.

20 Cuando estas composiciones son sólidas a temperatura ambiente y pueden fundirse con calor o calor intenso en ausencia de humedad, pueden utilizarse como adhesivos termofusibles reactivos. Así, en el sentido de esta invención, adhesivos termofusibles monocomponentes reactivos son adhesivos que curan en húmedo o que reticulan en húmedo, los cuales son sólidos a temperatura ambiente y se aplican como adhesivo en forma de su masa fundida. A modo de ejemplo, pueden mencionarse adhesivos termofusibles de poliuretano, cuyos componentes poliméricos contienen grupos uretano así como grupos isocianato reactivos. Por el enfriamiento de la masa fundida a través de la aplicación sobre el sustrato y el enfriamiento adicional de la masa fundida por las partes de sustrato, se realiza primero un rápido fraguado físico del adhesivo termofusible por su solidificación, seguido de una reacción química de los grupos reactivos aún presentes con humedad del entorno para formar un adhesivo no fusible reticulado. Adhesivos termofusibles reactivos a base de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato están descritos, por ejemplo, en H.F. Huber y H. Müller en «Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters», *Adhesives Age*, noviembre de 1987, páginas 32 a 35.

Los adhesivos para laminación o bien pueden estar estructurados de manera similar a los adhesivos termofusibles reactivos o bien se aplican como sistemas monocomponente a partir de la solución en disolventes orgánicos; otra forma de realización consta de sistemas bicomponente a base de poliuretano que contienen disolvente o libres de disolvente, en los cuales los componentes poliméricos del un componente contienen grupos uretano así como grupos isocianato reactivos y el segundo componente contiene polímeros u oligómeros con grupos hidroxilo, grupos amino, grupos epoxi y/o grupos carboxilo. En estos sistemas bicomponente, el componente que contiene grupos isocianato se mezclan y el segundo componente se mezclan inmediatamente antes de la aplicación, normalmente con ayuda de un sistema de mezcla y de dosificación.

40 Los adhesivos, selladores o agentes de recubrimiento a base de composiciones de poliuretano reactivo se caracterizan por un perfil de rendimiento muy alto. Por eso, en los últimos años se han vuelto cada vez más accesibles nuevas aplicaciones para estos adhesivos, selladores o agentes de recubrimiento. Las composiciones para dichos adhesivos y/o selladores ya se conocen por numerosas solicitudes de patente y otras publicaciones.

45 El documento WO 99/28363 A1 se refiere a composiciones de adhesivos termofusibles a base de prepolímeros de poliuretano, que son sólidos a temperatura ambiente y están conformados de manera reticulante con humedad. Las composiciones de adhesivos termofusibles contienen, además de un producto de reacción de la reacción de un primer poliisocianato con un polímero de bajo peso molecular, que comprende monómeros etilénicamente insaturados y presenta grupos hidrógeno activos, al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato libres de la producción de al menos un poliol del grupo de los dioles de poliéter, trioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles aromáticos y sus mezclas con al menos un segundo poliisocianato así como, dado el caso, distintos aditivos.

50 El documento EP 0 205 846 A1 describe la producción de polímeros hidroxitelequélidos a base de acrilatos por polimerización en presencia de un iniciador, capacitado para la transmisión de grupos hidroxilo al polímero, del grupo de los peróxidos, hidroperóxidos o compuestos azoicos, o por la acción de radiación UV; se menciona preferentemente peróxido de hidrógeno y simultáneamente en presencia de reguladores, que contienen grupos hidroxilo, de la fórmula general HO-A-S<sub>x</sub>-B-OH. De acuerdo con la enseñanza de este escrito, los polímeros hidroxitelequélidos pueden hacerse reaccionar con diisocianatos de manera que se produzcan prepolímeros que contienen grupos terminales isocianato. De acuerdo con el documento EP 0 205 846 A1, las preparaciones a base de estos prepolímeros que contienen NCO son apropiadas como adhesivos y selladores.

65 El documento EP 0455 400 A2 describe una mezcla de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato y su uso como adhesivo. El primer prepolímero se basa en adipato de polihexametileno, el segundo, en politetrametiléneterglicol; a este respecto, preferentemente, los dos prepolímeros deberían ser al menos

parcialmente incompatibles. El adhesivo debería tener una buena adhesión a una pluralidad de sustratos, en particular a plásticos.

5 El documento WO 92/013017 A1 describe una mezcla de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato. En primer prepolímero es un producto de reacción de un poliéster predominantemente semicristalino y un poliisocianato. El poliéster es un producto de reacción de un diol con 2 a 10 grupos metileno y de un ácido dicarboxílico con 2 a 10 grupos metileno. Estos pueden ser etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico y mezclas de los mismos. Resultan preferentes poliéster de 1,6-hexanodiol y ácido adípico. El segundo prepolímero contiene un producto de reacción de un politetrametilenérglicol y de un poliisocianato. El tercer prepolímero se basa en un producto de reacción de un poliéster amorfo y un poliisocianato. El poliéster amorfo contienen unidades estructurales aromáticas. Dioles preferentes son etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol y mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos se seleccionan del grupo que consta de ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, ácido tereftálico y mezclas de los mismos. La mezcla aún puede contener un cuarto prepolímero, que consta de un producto de reacción de un poliéster ramificado de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano con un poliisocianato. El mayor peso molecular debería aumentar significativamente la adhesividad y la cohesión. Resulta desventajosa la alta viscosidad. El adhesivo debería adherirse bien sobre metales y sustratos poliméricos como poliestireno o polimetilmetacrilato.

15 El documento WO 2001/046330 A1 describe composiciones que contienen productos de reacción de un poliisocianato con un copolímero de poliéster-poliéter, un procedimiento para su preparación y su uso como adhesivos termofusibles reactivos. Ahí se propone preparar estos copolímeros a partir de elementos constituyentes de poliéster terminados en carboxilo y polioles de poliéter. Aunque estos adhesivos termofusibles ya cumplen numerosos requisitos técnicos de los adhesivos modernos, en particular adhesivos termofusibles, no se pueden utilizar en algunos sectores.

25 El documento WO 2004/013199 A1 describe composiciones de adhesivo termofusible de poliuretano segmentadas, que contienen un producto de reacción de exceso estequiométrico de un poliisocianato con un copolímero en bloque de poliéster-éter hidroxifuncional a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, un producto de reacción de un poliisocianato con un polioli de poliéster y/o, dado el caso, un producto de reacción de un poliisocianato con un polioli de poliéter así como, dado el caso, polímeros termoplásticos no reactivos. La incorporación del componente mencionado en primer lugar aumenta el porcentaje reactivo en la composición de adhesivo y da como resultado una resistencia al calor y resistencia a la hidrólisis mejoradas con la disminución simultánea del punto de fusión del componente de copolímero de poliéster-éter. Aparte de eso, debería mejorarse la compatibilidad de los componentes en la composición. No se habla sobre copolímeros en bloque de poliéter con un bloque central y al menos dos bloques unidos a este de polioxipropileno y sus efectos sobre la compatibilidad de los componentes o sobre los fenómenos de separación.

30 El documento WO 91/15530 A1 también describe adhesivos de fusión en caliente («hot melt») de uretano, que comprenden prepolímeros de poliisocianato de polioles y poliisocianatos así como copolímeros de poliéster-poliéter, presentando los últimos constituyentes cíclicos y constando los componentes de alcohol de las unidades de éster de restos alquilo de cadena corta o unidades de poliéter amorfas de cadena larga. La incorporación de los copolímeros de poliéster-poliéter da como resultado una alta permeabilidad al vapor de agua de los adhesivos y selladores de fusión en caliente formulados sobre esta base, lo cual, además de la posibilidad de configurar películas de adhesivo más gruesas, conlleva una serie de ventajas adicionales.

35 Se conoce que los copoliésteres en bloque, como se describen en los documentos WO 2004/013199 A1 y WO 91/15530 A1, no se pueden mezclar fácilmente con prepolímeros terminados en isocianato, incluso a temperaturas por encima de su punto de fusión. Se produce frecuentemente separación de fases y/o de dominio, lo cual dificulta esencialmente el procesamiento de tales composiciones.

40 Por eso, además, existe la necesidad de polímeros reactivos y composiciones mejorados, en particular de poliuretanos, que sean apropiados para la utilización como adhesivos, selladores o recubrimientos, en particular como adhesivos o selladores de fusión en caliente. Las materias primas utilizadas deberían ser fácil y económicamente accesibles.

45 Por eso, el objetivo de la invención es facilitar componentes para preparar composiciones sobre cuya base puedan formularse adhesivos, selladores y/o sustancias de recubrimiento, presentando estos componentes una buena miscibilidad con otros componentes poliméricos tanto al combinarse antes de la reacción como dentro del polímero elaborado o de la composición elaborada, y debiendo minimizar, de esta manera, procesos de separación (separación de fases y de dominio). Aparte de eso, los adhesivos o selladores preparados a partir de las composiciones deberían tener un amplio espectro de adhesión a una pluralidad de sustratos y presentar un nivel de resistencia lo más alto posible tras el curado.

La solución de acuerdo con la invención del objetivo puede deducirse de las reivindicaciones. Consiste fundamentalmente en facilitar copolímeros en bloque de poliéter de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub>. A este respecto, n es igual o mayor que 2 y los bloques A constan de unidades de polioxipropileno y el bloque central B consta de unidades poliuretano.

5 En formas de realización preferentes, n es igual o menor que 10, en particular igual o menor que 6 y más preferentemente igual a 2 o 3.

10 Por copolímeros en bloque se entienden polímeros cuyas moléculas constan de bloques unidos linealmente. A este respecto, se considera bloque una sección de una molécula polimérica que comprende varias unidades de repetición idénticas y presenta al menos una característica constitucional o configurativa que se diferencia de aquellas de las secciones (bloques) adyacentes. Por el término «polímero» o compuestos caracterizados con el prefijo «poli» se entienden compuestos que presentan más de diez unidades de repetición idénticas.

15 El copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención consta de al menos dos bloques de polioxipropileno A y de un bloque polimérico central B. En el caso del bloque polimérico B, se trata de unidades de poliuretano. Un copolímero en bloque de polioxipropileno de este tipo puede prepararse, por ejemplo, a partir de al menos un compuesto polimérico bifuncional B con al menos dos grupos hidroxilo terminales, sobre los que se polimeriza el bloque de polioxipropileno A.

20 Como compuesto de partida B, en particular son adecuadas unidades de poliuretano hidroxifuncionales.

25 El polirol de partida B tiene preferentemente un peso molecular promedio de 500 a 10 000 g/mol (dalton); el intervalo de peso molecular promedio del bloque de partida B se encuentra preferentemente entre 1000 y 4000 daltones. El bloque central B se propoxila por catálisis con DMC, catálisis por uno o varios derivado(s) de fosfaceno y/o porfirina, o catálisis con metal alcalino, en particular catálisis con Cs, preferentemente por catálisis con DMC.

30 Se consiguen propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas de los copolímeros en bloque de poliéter que van a prepararse si tanto el bloque central B como los bloques poliméricos de polioxipropileno A polimerizados sobre el polirol de partida B poseen una estrecha distribución de masa molar y, con ello, una baja polidispersidad. Esto puede conseguirse, por ejemplo, por que como catalizador de alcoxilación se usa un denominado catalizador de cianuro de metal doble (catalizador de DMC, por sus siglas en inglés). Ejemplos de catalizadores de DMC de este tipo son hexacianocobaltato de zinc (II), hexacianoferrato de zinc (III), hexacianoferrato de zinc (II), hexacianoferrato (II) de níquel (II) y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Estos catalizadores de DMC están descritos en la bibliografía.

35 Resultan muy particularmente apropiados para la polimerización de acuerdo con la invención de los bloques de polioxipropileno A los catalizadores de DMC con la fórmula general



45 en la que M<sup>1</sup> significa al menos un átomo de metal divalente seleccionado de Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Sn(II) o Pb(II) y M<sup>2</sup> es al menos uno de los metales di-, tri-, tetra- o pentavalentes Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV) o V(V). A este respecto, M<sup>3</sup> puede ser M<sup>1</sup> y/o M<sup>2</sup>, y A, D y E significan respectivamente un anión, que pueden ser iguales o diferentes. L es un disolvente seleccionado de un alcohol, aldehído, cetona, éter, éster, amida, nitrilo o sulfuro o una mezcla de los mismos; a y d son números que corresponden a la valencia de M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> en la parte de cianuro de metal doble de la fórmula general (II); b y c significan números enteros (con b>c) que, junto con a y d, producen la electroneutralidad de la parte de cianuro de metal doble de la fórmula general (II); e es un número entero que corresponde a la valencia de M<sup>3</sup>; n y m son números enteros que producen la electroneutralidad de HE; w es un número entre 0,1 y 4, x es un número hasta 20; y es un número entre 0,1 y 6, y z es un número entre 0,1 y 5.

55 Para la polimerización de acuerdo con la invención de los bloques poliméricos de polioxipropileno A, también son apropiados complejos catalizadores de DMC de un cianuro de metal doble del tipo anteriormente mencionado, un agente de coordinación orgánico, una sal metálica soluble, un polirol de poliéter y un polisiloxano orgánico.

60 Además de la distribución de masa molar especialmente estrecha que puede conseguirse por catalizadores de DMC, los copolímeros en bloque de poliéter así preparados también se caracterizan por una alta masa molar promedio conseguible así como por un número muy bajo de enlaces dobles en los extremos de las cadenas poliméricas. Las unidades de polioxipropileno A y el bloque central B tienen típicamente una polidispersidad PD (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de menos de 2,5, preferentemente de 1,0 a 2,0 y más preferentemente de 1,1 a 1,5.

65 Los copolímeros en bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura B-(A-OH)<sub>n</sub> tienen preferentemente pesos moleculares (M<sub>n</sub>) entre 4000 y 40 000 g/mol (dalton) y un índice de OH según la norma DIN 53783 de entre 3 y 56 mg de KOH/g, preferentemente entre 6 y 20 mg de KOH/g.

También es objeto de la presente invención una composición que puede obtenerse por reacción de al menos un copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub> y de al menos un componente que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención. Con una composición de este tipo se pueden suprimir procesos de separación de fases y de dominios.

De acuerdo con la invención, por «coincidir en cuanto al material» se entiende que las secuencias poliméricas en cuestión constan de los mismos monómeros, que también están ligados entre sí de manera idéntica. Por eso, las secuencias poliméricas en cuestión deben mencionarse con nombres de compuesto idénticos. Por el contrario, el término «coincidir en cuanto al material» no comprende parámetros que se deducen del número de monómeros, en particular la masa molar. Por lo tanto, en el contexto de procedimiento de acuerdo con la invención, el segundo componente puede contener polioxipropileno y/o uno de los polímeros anteriormente nombrados, que forman el bloque polimérico central B dentro del copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub>, pudiendo presentar las secuencias poliméricas pesos moleculares absolutamente distintos.

De acuerdo con la invención, resulta preferente una composición que pueda obtenerse por reacción de al menos un copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub>, de al menos un componente que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención, así como de al menos un poliisocianato presente en exceso estequiométrico con respecto a la relación molar NCO/OH de la suma de todos los componentes.

Resulta especialmente preferente una composición que pueda obtenerse por reacción de a) al menos un copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención, b) al menos un copolímero en bloque hidroxifuncional, que está producido a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioliol, conteniendo el polioliol al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención, y c) al menos un poliisocianato, utilizado en exceso estequiométrico con respecto a la relación molar NCO/OH de la suma de todos los componentes. Una composición de este tipo es especialmente muy adecuada como base para adhesivos y/o sustancias de recubrimiento de fusión en caliente.

Por «hidroxifuncional» se entiende que el componente en cuestión dispone de al menos dos grupos OH reactivos.

Preferentemente, la totalidad de los componentes que van a someterse a reacción presenta una insaturación terminal que se encuentra por debajo de 0,07 meq/g, en particular por debajo de 0,04 meq/g y preferentemente en 0,02 meq/g, determinada por el método ASTM D4671.

A este respecto, como poliisocianatos son en particular adecuados diisocianatos que están seleccionados del grupo que consta de todos los isómeros del diisocianato de tolueno (TDI), o bien en forma isoméricamente pura o bien como mezcla de varios isómeros, naftalen-1,5-diisocianato, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano así como sus mezclas, diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilo (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno hidrogenado (H<sub>6</sub>XDI), ciclohexano de 1-metil-2,4-diisocianato, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de m- o p-tetrametilxileno (m-TMXDI, p-TMXDI) o mezclas de los diisocianatos anteriormente mencionados. El poli- o diisocianato se utiliza preferentemente en un exceso estequiométrico de 1,05 a 6:1 (relación mol/mol de los grupos NCO/OH).

Preferentemente, tras completar la reacción, el poliisocianato monomérico excedente se elimina de la mezcla de reacción por procedimientos de destilación, de extracción, de cromatografía o de cristalización. De manera especialmente preferente, la eliminación del monómero residual o de la mezcla monomérica se realiza por destilación por capa fina, destilación de vía corta, dado el caso, en alto vacío, o mediante la conducción de gas inerte a contracorriente, obteniéndose contenidos de monómero residual de menos del 0,1 % en peso. También puede aplicarse una combinación de dos o más de los procedimientos de separación anteriormente mencionados.

Como ácidos policarboxílicos para la preparación del copoliéster en bloque se utilizan preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos seleccionados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido dibenzoico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)benzoico, etilen-bis(ácido p-oxibenzoico), etilen-bis(ácido p-benzoico) tetrametilen-bis(ácido p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido dicarboxílico fenantreno, ácido dicarboxílico antraceno, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico, ácido indenodicarboxílico, así como sus derivados sustituidos en el núcleo como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, derivados de halógeno, de alcoxi o de arilo, ácido p-(β-hidroxietoxi)benzoico o sus mezclas, constituyendo el porcentaje de ácido tereftálico preferentemente al menos el 75 % en peso de la mezcla de ácido dicarboxílico. Dado el caso, pueden usarse conjuntamente ácidos dicarboxílicos proporcionalmente alifáticos o cicloalifáticos para preparar el copolímero en bloque de poliéster-éter.

Como componentes diol de cadena corta del copoliéster en bloque, se usan preferentemente alcanodiolos  $C_2$  a  $C_{12}$ , preferentemente etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol o sus mezclas.

5 El al menos un polioli utilizado para la incorporación del copoliéster en bloque, que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención es preferentemente un polioli de polioxipropileno o un polímero correspondientemente a los polímeros descritos anteriormente como «compuesto de partida B» que, sin embargo, no tiene que coincidir con este en cuanto al peso molecular. No obstante, de acuerdo con la invención, es igualmente posible que el polioli contenga únicamente una secuencia polimérica que también se encuentra de nuevo en un «compuesto de partida B». Una  
10 secuencia de este tipo puede estar presente, por ejemplo, dentro de una estructura de copolímero en bloque, pudiendo diferenciarse bloques adicionales, tanto en cuanto al material como en sus pesos moleculares, absolutamente de los constituyentes del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención B-(A-OH)<sub>n</sub>. El término «en cuanto al material» comprende, en el sentido ya citado, la naturaleza química de los monómeros y su enlace, pero no su número y, por lo tanto, el peso molecular.

15 Resulta incluso más preferente una composición que pueda obtenerse por reacción de a) al menos un copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos un copolímero en bloque hidroxifuncional, que está producido a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioli, conteniendo el polioli al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos un poliéster hidroxifuncional, que está  
20 preparado a partir de un ácido policarboxílico y de un diol de cadena corta, y d) al menos un poliisocianato, utilizado en exceso estequiométrico con respecto a la relación NCO/OH de la suma de todos los componentes. Para componentes preferentes del poliéster preparado a partir de ácido policarboxílico y diol de cadena corta, se aplican las realizaciones en relación a esto respecto al copoliéster en bloque.

25 En las composiciones de acuerdo con la invención, el bloque central B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención a) consta de unidades de poliuretano.

30 Las composiciones de acuerdo con la invención son especialmente muy apropiadas como adhesivo termofusible reactivo y/o sustancia de recubrimiento y no muestran ninguna separación de fase o de dominio tanto durante la preparación como dentro de la composición elaborada.

35 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar una composición, que está caracterizada por que al menos un copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub> y al menos un componente que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, se hacen reaccionar entre sí.

40 En el contexto de una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se hacen reaccionar entre sí al menos un copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub>, al menos un componente que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, así como de al menos un poliisocianato presente en exceso estequiométrico con respecto a la relación molar NCO/OH de la suma de todos los componentes.

45 En particular, se hacen reaccionar entre sí al menos a) un copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos un copolímero en bloque hidroxifuncional, que está producido a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioli, conteniendo el polioli al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, y c) al menos un poliisocianato utilizado en exceso estequiométrico con respecto a la  
50 relación molar NCO/OH de la suma de todos los componentes. Las composiciones preparadas según este procedimiento son especialmente muy adecuadas como base para adhesivos y/o sustancias de recubrimiento de fusión en caliente.

55 De manera especialmente preferente, en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, se prepara una composición por reacción de a) al menos un copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos un copolímero en bloque hidroxifuncional, que está producido a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioli, conteniendo el polioli al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos un poliéster hidroxifuncional, que está preparado al menos de un ácido policarboxílico y al  
60 menos de un diol de cadena corta, y d) al menos un poliisocianato, utilizado en exceso estequiométrico con respecto a la relación NCO/OH de la suma de todos los componentes. Para componentes preferentes del poliéster preparado a partir de ácido policarboxílico y diol de cadena corta, se aplican las realizaciones en relación a esto respecto al copoliéster en bloque.

65 Como alternativa al procedimiento descrito hasta el momento o a las composiciones que pueden obtenerse por este procedimiento, de acuerdo con la invención, es posible hacer reaccionar el copolímero en bloque de poliéster de la

estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub>, en una primera etapa con un exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de grupos NCO respecto a OH, de al menos un poli- o diisocianato. El producto resultante de esto se hace reaccionar entonces, en el sentido de las formas de realización anteriores, de nuevo con al menos un componente que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéter de acuerdo con la invención, dado el caso, con otro di- o poliisocianato y, dado el caso, con otros componentes para dar lugar a una composición de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es una preparación que contiene al menos una composición de acuerdo con la invención o una composición preparada según un procedimiento de acuerdo con la invención. Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener, además de una composición de acuerdo con la invención, otros coadyuvantes y aditivos adicionales, que otorgan a estas preparaciones propiedades elásticas mejoradas, capacidad de recuperación elástica mejorada, tiempo de procesamiento lo suficientemente largo, velocidad de curado rápida y escasa pegajosidad residual. A estos coadyuvantes y aditivos adicionales pertenecen, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes desecantes, agentes adhesivos y estabilizadores de UV, agentes auxiliares reológicos, pigmentos de color o pastas de color y/o, dado el caso, también en menor medida, disolventes.

Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, éster de ácido adípico, éster de ácido azelaico, éster de ácido benzoico, éster de ácido butírico, éster de ácido acético, éster de ácidos grasos superiores con aproximadamente 8 hasta aproximadamente 44 átomos de C, éster de ácidos grasos epoxidados o que portan grupos OH, éster de ácidos grasos y grasas, éster de ácido glicólico, éster de ácido fosfórico, éster de ácido ftálico, alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de C, éster de ácido propiónico, éster de ácido sebácico, éster de ácido sulfónico, (por ejemplo, «Mesamoll», fenilester de ácido alquilsulfónico, empresa Bayer), éster de ácido tiobutírico, éster de ácido trimelítico, éster de ácido cítrico así como éster a base de nitrocelulosa y de acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. Resultan especialmente adecuados los ésteres asimétricos del monoocil éster de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) o incluso ésteres del ácido abiético.

Por ejemplo, son apropiados, de los ésteres de ácido ftálico, ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo (DIUP) o ftalato de butilbencilo (BBP) o sus derivados hidrogenados derivados, de los adipatos, adipato de dioctilo (DOA), adipato de diisodecilo, succinato de diisodecilo, sebacato de dibutilo u oleato de butilo.

Asimismo, como plastificantes son adecuados los éteres puros o mezclados de alcoholes C<sub>4-16</sub> monofuncionales, lineales o ramificados, o mezclas de dos o más éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo, éter de dioctilo (disponible como Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Aparte de eso, son apropiados como plastificantes polietilenglicoles protegidos con grupo terminal. Por ejemplo, dialquiléter C<sub>1-4</sub> de polietileno o de polipropileno, en particular los éteres de dimetilo o de dietilo de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos.

Para detalles adicionales respecto a los plastificantes, se remite a la bibliografía especializada de la química técnica.

Los plastificantes pueden usarse conjuntamente en las preparaciones entre el 0 y el 40, preferentemente entre el 0 y el 20 % en peso (con respecto a la composición total) en la preparación.

En el sentido de esta invención, por «estabilizadores» deben entenderse antioxidantes, estabilizadores de UV o estabilizadores de la hidrólisis. Ejemplos de ello son los fenoles estéricamente impedidos y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos de uso comercial como, por ejemplo, Tinuvin 327 (empresa Ciba Specialty Chemicals) y/o aminas del tipo «HALS» (del inglés *Hindered Amine Light Stabilizer*, estabilizador de luz de aminas impedidas) como, por ejemplo, Tinuvin 770 (empresa Ciba Specialty Chemicals). En el contexto de la presente invención, resulta preferente si se utiliza un estabilizador de UV que porta un grupo sililo y se incorpora en el producto final durante la reticulación o el curado. Para ello, resultan especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE. UU.). Aparte de eso, también pueden añadirse benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles estéricamente impedidos, fósforo y/o azufre. La preparación de acuerdo con la invención puede contener hasta aproximadamente el 2 % en peso, preferentemente de manera aproximada el 1 % en peso, de estabilizadores. Aparte de eso, la preparación de acuerdo con la invención puede contener además hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 5 % en peso, de antioxidantes.

Como catalizadores pueden utilizarse todos los compuestos conocidos, que pueden catalizar, por ejemplo, la hidrólisis de grupos NCO y posterior condensación de los grupos amino que se producen de esta manera con grupos NCO aún presentes (reacción de reticulación). Ejemplos de ellos son titanatos como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, carboxilatos de estaño como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño, dietilhexanoato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dimetilmaleato de dibutilestaño, dietilmaleato de dibutilestaño, dibutilmaleato de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, ditridecilmaleato de dibutilestaño, dibencilmaleato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato de estaño, diestearato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato

- de dioctilestaño, y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño como dimetóxido de dibutilestaño, difeóxido de dibutilestaño, y diisopróxido de dibutilestaño; óxidos de estaño como óxido de dibutilestaño, y óxido de dioctilestaño; productos de reacción entre óxidos de dibutilestaño y ésteres de ácido ftálico, bisacetilacetato de dibutilestaño; compuestos de organoaluminio como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio, y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos quelantes como tetraacetilacetato de circonio, tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos, como butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilendiamina, trietilendiamina, oleilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2-etil-4-metilimidazol, y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU) o derivados de la morfolina. Ejemplos concretos de compuestos de morfolino adecuados son N-metilmorfolina, bis(2-(2,6-dimetil-4-morfolino)etil)-(2-(4-morfolino)etil)amina, bis(2-(2,6-dimetil-4-morfolino)etil)-(2-(2,6-dietil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(4-morfolino)etil)amina, tris(2-(4-morfolino)propil)amina, tris(2-(4-morfolino)butil)amina, tris(2-(2,6-dimetil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(2,6-dietil-4-morfolino)etil)amina, tris(2-(2-metil-4-morfolino)etil)amina o tris(2-(2-etil-4-morfolino)etil)amina, dimetilaminopropilamorfolina, bis-(morfolinopropil)-propilamina, dietilaminopropilamorfolina, bis-(morfolinopropil)-etilamina, bis-(morfolinopropil)-propilamina, morfolinopropilpirrolidona o N-morfolinopropil-N'-metil-piperazina, dimorfolinodietiléter (DMDEE) o di-2,6-dimetilmorfolinoetiléter. El catalizador, preferentemente mezclas de varios catalizadores, se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,01 a aproximadamente el 5 % en peso, con respecto al peso total de la preparación.
- La preparación de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente cargas. En este caso, son apropiadas, por ejemplo, creta, cal en polvo, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, alúmina, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, pedernal, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales molidas. Además, también pueden utilizarse cargas orgánicas, en particular, negro de humo, grafito, fibras de madera, harina de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, algodón, recortes de madera, paja cortada, cáscaras de grano, cáscaras de nuez molidas y otras fibras cortadas. Aparte de eso, también pueden añadirse fibras cortas como fibras de vidrio, filamentos de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de Kevlar o incluso fibras de polietileno. El polvo de aluminio es asimismo adecuado como carga.
- Los ácidos silícicos precipitados y/o pirogénicos presentan ventajosamente una superficie BET de 10 a 90 m<sup>2</sup>/g. Cuando se usan, no provocan ningún aumento adicional de la viscosidad de la preparación de acuerdo con la invención, pero contribuyen a un refuerzo de la preparación curada.
- Del mismo modo, es concebible utilizar ácidos silícicos precipitados y/o pirogénicos con una mayor superficie BET, ventajosamente con 100 -250 m<sup>2</sup>/g, en particular con 110 - 170 m<sup>2</sup>/g, como carga. A causa de la mayor superficie BET, puede conseguirse el mismo efecto, por ejemplo, refuerzo de la preparación curada, con un menor porcentaje en peso de ácido silícico. Por lo tanto, pueden utilizarse otras sustancias para mejorar la preparación de acuerdo con la invención en cuanto a otros requisitos.
- Aparte de eso, son apropiadas como cargas esferas huecas con una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Estas pueden ser, por ejemplo, esferas huecas de vidrio, que pueden obtenerse comercialmente con la denominación comercial Glass Bubbles®. Las esferas huecas a base de plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite®, se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 520 426 B1. Estas están compuestas de sustancias orgánicas o inorgánicas, cada una con un diámetro de 1 mm o menor, preferentemente de 500 µm o menor.
- Para algunas aplicaciones, son preferentes cargas que otorgan tixotropía a las preparaciones. Tales cargas también se describen como agentes auxiliares reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos hinchables como PVC. Para poder extraerse por compresión bien de un dispositivo de dosificación adecuado (por ejemplo, un tubo), dichas preparaciones poseen una viscosidad de 3000 a 15 000, preferentemente de 40 000 a 80 000 mPas o incluso de 50 000 a 60 000 mPas.
- Las cargas se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 80 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, con respecto al peso total de la preparación.
- Ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio, óxido de hierro o negro de humo.
- Frecuentemente, resulta útil estabilizar más las preparaciones de acuerdo con la invención por agentes desecantes contra la humedad penetrante, con el fin de seguir aumentando la vida útil (*shelf life*).
- Como agentes adhesivos son apropiados los denominados agentes de pegajosidad como resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcinol o sus derivados, ácidos o ésteres resínicos modificados o no modificados (derivados del ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos o copolímeros que contienen anhídrido. La adición de resinas de poliepóxido en pequeñas cantidades también puede mejorar la adhesión en algunos sustratos. Para ello, se utilizan preferentemente las resinas epoxi sólidas con un peso molecular de por encima de 700 en forma finamente molida. Los silanos organofuncionales son apropiados asimismo como agentes adhesivos; a modo de ejemplo, se mencionan en este caso los aminoalquilcoxisilanos, 3-

glicidiloxipropil-trialcoxisilano, 3-mercaptopropil-trialcoxisilano, 3-aminopropil-trialcoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil-metildialcoxisilano, fenilaminopropil-trialcoxisilano, aminoalquil-trialcoxisilano o i-butilmetoxisilano o incluso viniltrialcoxisilano. A este respecto, por regla general, los grupos alcoxi son grupos alcoxi C1 a C4. En caso de que se utilicen agentes de pegajosidad como agentes adhesivos, su tipo y cantidad depende de la composición del adhesivo/sellador así como del sustrato sobre el que se aplican. Resinas de pegajosidad (taquificantes) típicas como, por ejemplo, resinas de terpeno-fenol o derivados de ácidos resínicos, se usan en concentraciones entre el 5 y el 20 % en peso; agentes adhesivos típicos como poliaminas, poliaminoamidas, silanos organofuncionales o resinas fenólicas o derivados de resorcinol se usan en el intervalo entre el 0,1 y el 10 % en peso, con respecto a la composición total de la preparación.

En particular, preparaciones de fusión en caliente a base de composiciones de acuerdo con la invención no pueden contener polímeros termoplásticos reactivos. A este respecto, por polímeros termoplásticos reactivos pueden entenderse poliuretanos termoplásticos, copolímeros en bloque de poliéster termoplásticos, poliéteramidas termoplásticas o polímeros de bajo peso molecular de monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos concretos de ello son (co)polímeros de uno o varios de los siguientes monómeros: ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> del ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, etileno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, éter de vinilo, fumarato de alquilo, maleato de alquilo, estireno, alquilestireno, acrilonitrilo y/o butadieno o isopreno así como productos de hidrogenación de los copolímeros de dieno mencionados en último lugar como, por ejemplo, copolímeros di- o tribloque de estireno-etileno-propileno o de estireno-etileno-butileno. Habitualmente, estos termoplásticos tienen un peso molecular relativamente bajo. En este contexto, bajo peso molecular significa un peso molecular promedio por debajo de 60 000; preferentemente, el peso molecular de los polímeros termoplásticos de este tipo se encuentra entre 10 000 y 40 000. A este respecto, en el sentido de esta invención, «no reactivos» son todos los termoplásticos que no contienen prácticamente ningún hidrógeno activo de Zerewitinoff.

Además, las preparaciones de acuerdo con la invención que son adecuadas como adhesivo termofusible pueden contener aún resinas de pegajosidad como, por ejemplo, ácido abiético, éster del ácido abiético, resinas de terpeno, resinas de terpeno-fenol, poli- $\alpha$ -metilestireno o resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aromático-alifáticos, o resinas de cumarona-indeno. Dado el caso, estas resinas de pegajosidad pueden contener átomos de hidrógeno activo, de manera que estos pueden incorporarse en la matriz de aglutinante del adhesivo termofusible por reacción con, dado el caso, di- o poliisocianatos presentes. Ejemplos concretos de ello son ésteres hidroxifuncionales del ácido abiético o incluso resinas de terpeno-fenol hidroxiladas. Otros constituyentes típicos de composiciones de adhesivo termofusible son cargas (por ejemplo, silicatos, talco, carbonatos de calcio, arcillas o negro de humo), agentes tixotrópicos (por ejemplo, bentonas, ácido silícico pirogénico, derivados de urea, fibras cortas fibriladas o de pulpa), pastas de color o pigmentos o aditivos de conductividad como negro de humo conductor o perclorato de litio.

La elaboración de la preparación de acuerdo con la invención se realiza preferentemente según procedimientos conocidos por mezcla íntima de los constituyentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo, mezcladores de alta velocidad, amasadoras, mezcladores planetarios, disolvedores planetarios, mezcladores internos, denominados «mezcladores Banbury», extrusoras de doble husillo y unidades de mezclado similares y conocidas para el experto.

Una forma de realización preferente de la preparación de acuerdo con la invención contiene:

- del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 45 % en peso, de una composición de acuerdo con la invención,
- del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso, de un polímero termoplástico no reactivo,
- del 0 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de una resina de pegajosidad, así como
- dado el caso, coadyuvantes y aditivos adicionales seleccionados del grupo de las cargas, agentes tixotrópicos, pigmentos de color, aditivos de conductividad, estabilizadores y agentes de protección frente al envejecimiento así como aditivos que promueven la adhesión,

dando como resultado la suma de todos los constituyentes de la preparación el 100 % en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención o preparadas de acuerdo con la invención contienen preferentemente prepolímeros o representan preferentemente prepolímeros que curan con la humedad ambiental circundante para dar lugar a polímeros, de manera que pueden prepararse preparaciones de adhesivos y/o selladores o agentes de recubrimiento a partir de estos prepolímeros con los coadyuvantes y aditivos adicionales anteriormente mencionados.

Otro objeto de la presente solicitud de patente es el uso de una preparación de acuerdo con la invención como adhesivo termofusible reactivo, en particular para el encolado de montaje, encolado superficial y/o recubrimiento. Además, las preparaciones de acuerdo con la invención son apropiadas para el uso como adhesivo para laminación de uno o dos componentes que contiene disolvente o libre de disolvente para el encolado de montaje, encolado superficial y/o recubrimiento de papel, láminas de plástico, láminas de metal, tejidos, telas no tejidas u otros materiales en forma de banda, pudiendo estar estos, dado el caso, estampados y/o barnizados.

En principio, en la presente invención pueden estar realizadas todas las características citadas en el contexto del presente texto, en particular las formas de realización, intervalos porcentuales, constituyentes y otras características de los objetos de la invención identificados como preferentes y/o específicos, en todas las combinaciones posibles y que no se excluyan mutuamente, considerándose asimismo como preferentes y/o específicas combinaciones de características identificadas como preferentes y/o específicas.

En los siguientes ejemplos de realización, debería explicarse con más detalle la invención, no pretendiendo representar la selección de los ejemplos una limitación del alcance del objeto de la invención.

## 10 Ejemplos

La preparación del catalizador de DMC se realiza según la prescripción de Shell, como se describe en el documento US 4477589, ejemplo 6, variante acelerada.

### 15 Copolímero en bloque de poliéter 1 (no de acuerdo con la invención): Preparación del copolímero en bloque PPG-pTHF2000-PPG valor medio 4000

En un reactor de 2 litros se dispusieron 250 g de poli-THF ( $M_n$  2000) y se calentaron durante la noche. A continuación, la fórmula se mezcló con 200 ppm del catalizador de DMC, se purgó tres veces y se añadieron 250 g de óxido de propileno a 110 °C durante cuatro horas. Tras la adición, se sigue agitando durante una hora y la fórmula se envasa con 300 ppm de captadores de radicales (por ejemplo, Irganox 1010) para la estabilización. El copolímero en bloque de poliéter 1 presenta un índice de hidroxilo de 28 en un intervalo de fusión de 45 °C.

### 25 Copolímero en bloque de poliéter 2 (no de acuerdo con la invención): Preparación del copolímero en bloque PPG-pTHF2000-PPG valor medio 8000

En un reactor de 2 litros se dispusieron 83 g de poli-THF ( $M_n$  2000) y se calentaron durante la noche. A continuación, la fórmula se mezcló con 200 ppm del catalizador de DMC, se purgó tres veces y se añadieron 470 g de óxido de propileno a 110 °C durante cuatro horas. Tras la adición, se sigue agitando durante una hora y la fórmula se envasa con 300 ppm de captadores de radicales para la estabilización.

El copolímero en bloque de poliéter 2 presenta un índice de hidroxilo de 14 con una viscosidad de 12 800 mPas a temperatura ambiente.

### 35 Fusiones en caliente de poliuretano

Un adhesivo de fusión en caliente se formula mediante la siguiente composición base (indicaciones en porcentaje en peso):

- 40 40 % de resina de  $\alpha$ -metilestireno
- 10 % de copoliéster en bloque (de acuerdo con la tabla 1)
- 10 % de vinilacetato de etilo (50 % de VAc)
- 15 % de polioli (de acuerdo con la tabla 1)
- 15 % de poliéster alifático que contiene grupos hidroxilo (Dynacoll 7360)
- 45 10 % de 4,4'-metilbis(fenilisocianato) (MDI)

Tabla 1: Copoliésteres en bloque y polioles en la anterior composición base: efecto sobre la compatibilidad de los componentes

N.º de ejemplo	1 (comparación)	2 (comparación)	3 (comparación)	4 (comparación)
Copoliéster en bloque	Hytrel 3078	Hytrel 3078	Hytrel G 3548	Hytrel G 3548
Polioli	PPG	Copolímero en bloque de poliéter 1	p-THF	Copolímero en bloque de poliéter 2
Separación	Sí	No	Sí	No

Hytrel 3078: copoliéster en bloque de ácido ftálico/p-THF/butanodiol de la empresa DuPont  
 Hytrel G 3548: copoliéster en bloque de ácido tereftálico/PPG/butanodiol de la empresa DuPont  
 PPG: polipropilenglicol  
 p-THF: politetrahidrofurano

5 De la tabla 1 es evidente lo siguiente: Si se usa un polioli que no presenta ninguna secuencia polimérica contenida en el copoliéster en bloque, entonces se producen fenómenos de separación. En este caso, esto significa que el copoliéster en bloque al principio apenas se disuelve en la mezcla de los componentes adicionales, incluso por encima de su punto de fusión, pero vuelve a precipitarse como muy tarde por debajo de su temperatura de fusión (separación de fases). En el adhesivo de fusión en caliente elaborado también están presentes fases o dominios separados. Por el contrario, si se utiliza un copolímero en bloque de poliéster de acuerdo con la invención, entonces los componentes se disuelven muy bien uno en otro. Por eso, no sucede ninguna separación ni antes y durante de la reacción ni en el adhesivo elaborado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímero en bloque de poliéter de la estructura general B-(A-OH)<sub>n</sub>, siendo n igual o mayor que 2 y constando los bloques A de unidades de polioxipropileno y el bloque central B de unidades poliuretano, caracterizado por que el bloque central B se ha propoxilado por catálisis con DMC, catálisis por uno o varios derivado(s) de fosfaceno y/o porfirina, o catálisis con metal alcalino.
- 10 2. Copolímero en bloque de poliéter según la reivindicación 1, caracterizado por que las unidades de polioxipropileno A y el bloque central B presentan respectivamente una polidispersidad PD ( $M_w/M_n$ ) de menos de 2,5, preferentemente de 1,00 a 2,00, más preferentemente de 1,10 a 1,50.
- 15 3. Copolímero en bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero en bloque de poliéter presenta un peso molecular entre 4000 y 40 000 g/mol (dalton).
- 20 4. Copolímero en bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el bloque central B se ha propoxilado por catálisis con DMC.
5. Composición, obtenible por la reacción de al menos un copolímero en bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 y de al menos un componente, que contiene al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. Composición según la reivindicación 5, obtenible por la reacción de al menos
- 30 a) un copolímero en bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,  
b) al menos un copolímero en bloque hidroxifuncional, producido a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioliol, conteniendo el polioliol al menos una secuencia polimérica que coincide, en cuanto al material, con la estructura A o B del copolímero en bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, y  
c) al menos un di- o poliisocianato, utilizado en exceso estequiométrico con respecto a la relación molar NCO/OH de la suma de todos los componentes.
- 35 7. Composición según la reivindicación 5 o 6, caracterizada por que la totalidad de los componentes que van a someterse a reacción presenta una insaturación terminal que se encuentra por debajo de 0,07 meq/g, en particular por debajo de 0,04 meq/g y preferentemente en 0,02 meq/g, determinada por el método ASTM D4671.
- 40 8. Preparación, que contiene al menos una composición según al menos una de las reivindicaciones 5 a 7.
9. Uso de una preparación según la reivindicación 8 como adhesivo termofusible reactivo para el encolado de montaje, encolado superficial y/o recubrimiento.