

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 158**

51 Int. Cl.:

C08G 65/20 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2011 PCT/EP2011/051355**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2011 WO11095469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2011 E 11701409 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2531544**

54 Título: **Copolímeros de bloque de poliéter y composiciones que pueden obtenerse a partir de los mismos**

30 Prioridad:

02.02.2010 DE 102010001470

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

14.03.2019

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 2 704 158 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 de bloque de poliéter y composiciones que pueden obtenerse a partir de los mismos

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros de bloque de poliéter especiales, a composiciones a base de tales copolímeros de bloque de poliéter, a preparaciones que contienen los copolímeros de bloque de poliéter o bien composiciones preparadas a partir de los mismos y al uso de los copolímeros de 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 se encuentran entonces como los denominados prepolímeros de poliuretano con grupos terminales de isocianato – se usan en una pluralidad de campos, por ejemplo como sellantes, materiales de revestimiento o adhesivos.
- 15 Para muchos casos de aplicación, las composiciones de este tipo están libres de disolvente y son muy altamente viscosas y/o pastosas, éstas se procesan a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 100 °C.

20 Cuando estas composiciones son sólidas a temperatura ambiente y con exclusión de la humedad pueden fundirse en el calor, éstas pueden usarse como adhesivos termoplásticos reactivos. Los adhesivos termoplásticos de un solo componente reactivos en el sentido de esta invención son, por tanto, adhesivos que curan con humedad o bien que reticulan con humedad, que son sólidos a temperatura ambiente y se aplican en forma de su masa fundida como adhesivo. A modo de ejemplo se mencionan adhesivos termoplásticos de poliuretano, cuyas partes constituyentes poliméricas contienen grupos uretano así como grupos isocianato reactivos. Mediante el enfriamiento de la masa fundida durante la aplicación sobre el sustrato y el enfriamiento posterior de la masa fundida por las partes del sustrato se realiza en primer lugar un rápido fraguado físico del adhesivo termoplástico mediante su solidificación, seguido de una reacción química de los grupos reactivos aún existentes con humedad del entorno para dar un adhesivo reticulado que no puede fundirse. Los adhesivos termoplásticos reactivos a base de prepolímeros de poliuretano con isocianato terminal se han descrito por ejemplo en H.F. Huber y H. Müller en "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November 1987, páginas 32 a 35.

35 Los adhesivos de recubrimiento o bien pueden estar estructurados de manera similar a los adhesivos termoplásticos reactivos o se aplican como sistemas de un solo componente a partir de la solución en disolventes orgánicos, estando constituida otra forma de realización por sistemas de dos componentes que contienen disolvente o libres de disolvente a base de poliuretano, en los que las partes constituyentes poliméricas de un componente contienen grupos uretano así como grupos isocianato reactivos y el segundo componente contiene polímeros o bien oligómeros con grupos hidroxilo, grupos amino, grupos epoxi y/o grupos carboxilo. En estos sistemas de dos componentes se mezclan el componente que contiene grupos isocianato y el segundo componente directamente antes de la aplicación, en el caso normal con ayuda de un sistema de mezclado y dosificación.

40 Los adhesivos, sellantes o agentes de revestimiento a base de composiciones de poliuretano reactivas se caracterizan por un perfil de rendimiento muy alto. Por tanto, en los últimos años pudieron explorarse de manera creciente nuevas aplicaciones para estos adhesivos, sellantes o agentes de revestimiento. Las composiciones para este tipo de adhesivos y/o sellantes se conocen ya a partir de muchas solicitudes de patentes y otras publicaciones.

45 El documento WO 99/28363 A1 se refiere a composiciones de adhesivo termoplástico a base de prepolímeros de poliuretano, que son sólidos a temperatura ambiente y están configurados de manera que reticulan con humedad. Las composiciones de adhesivo 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 activo, al menos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato libres de la preparación al menos de un poliol del grupo de polieterdiores, polietertriores, poliesterpoliores, poliores aromáticos y sus mezclas con al menos un segundo poliisocianato así como eventualmente distintos aditivos.

55 El documento EP 0 205 846 A1 describe la preparación de polímeros telequéricos de hidroxilo a base de acrilatos mediante polimerización en presencia de un iniciador con capacidad de transferir grupos hidroxilo al polímero del grupo de los peróxidos, hidroperóxidos o compuestos azoicos o con acción de rayos UV, preferentemente se menciona peróxido de hidrógeno y al mismo tiempo en presencia de agentes reguladores que contienen grupos hidroxilo de fórmula general HO-A-S_x-B-OH. De acuerdo con la enseñanza de este documento pueden hacerse reaccionar los polímeros telequéricos de hidroxilo con diisocianatos de modo que se producen prepolímeros que contienen grupos terminales de isocianato. Las preparaciones a base de estos prepolímeros que contienen NCO son adecuadas de acuerdo con el documento EP 0 205 846 A1 como adhesivos y sellantes.

60 El documento EP 0455 400 A2 describe una mezcla de prepolímeros de poliuretano con isocianato terminal y su uso como adhesivo. El primer prepolímero se basa en adipato de polihexametileno, el segundo se basa en politetrametilenoetilglicol, a este respecto debiendo ser los dos prepolímeros preferentemente incompatibles al

menos parcialmente. El adhesivo debe tener una buena adherencia a una pluralidad de sustratos, en particular a plásticos.

5 El documento WO 92/013017 A1 describe una mezcla de prepolímeros de poliuretano con isocianato terminal. El 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 un ácido dicarboxílico con 2 a 10 grupos metileno. Los dioles pueden ser etilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, ciclohexanodiol-1,4, ciclohexanodimetanol-1,4 y mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecandioico y mezclas de los mismos. Se prefieren poliésteres de hexanodiol-1,6 y ácido adípico. El segundo prepolímero contiene un producto de reacción de un politetrametileneterglicol y de un poliisocianato. El tercer prepolímero se basa en un producto de reacción de un poliéster amorfo y un poliisocianato. El poliéster amorfo contiene unidades estructurales aromáticas. Los dioles preferentes son etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol y mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos se seleccionan del grupo que está constituido por ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, ácido tereftálico y mezclas de los mismos. La mezcla puede contener aún un cuarto prepolímero que está constituido por un producto de reacción de un poliéster ramificado de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano con un poliisocianato. El peso molecular más alto elevará significativamente la pegajosidad y la cohesión. Es desventajosa la alta viscosidad. El adhesivo debe adherirse bien sobre metales y sustratos poliméricos como poliestireno o poli(metacrilato de metilo).

20 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 termoplásticos reactivos. Allí se propone preparar estos copolímeros a partir de módulos de poliéster con carboxilo terminal y polieter-poliol. Aunque estos adhesivos termoplásticos cumplen ya muchos requerimientos técnicos de adhesivos modernos, en particular adhesivos termoplásticos, no pueden usarse en algunos sectores.

25 El documento WO 2004/013199 A1 describe composiciones de adhesivo termoplástico de poliuretano segmentadas que contienen un producto de reacción de exceso estequiométrico de un poliisocianato con un copolímero de bloque de poliésteréter con funcionalidad hidroxil a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, un producto de reacción de un poliisocianato con un poliésterpoliol y/o eventualmente un producto de reacción de un poliisocianato con un polieterpoliol así como eventualmente polímeros termoplásticos no reactivos. La integración de los componentes mencionados en primer lugar eleva la proporción reactiva en la composición de adhesivo y conduce a estabilidad térmica mejorada y estabilidad frente a la hidrólisis con reducción simultánea del punto de fusión del componente de polímero de poliéster-éter. Además, debe mejorarse la compatibilidad de los componentes en la composición. Los copolímeros de bloque de poliéter con un bloque central y al menos dos bloques que se enlazan con éste de polioxipropileno y sus efectos sobre la compatibilidad de los componentes o bien sobre fenómenos de separación no se tematizan.

30 También el documento WO 91/15530 A1 describe adhesivos termosellables de uretano que comprenden prepolímeros de poliisocianato de poliols y poliisocianatos así como copolímeros de poliéster-poliéter, presentando los últimos partes constituyentes cíclicas y estando constituido el componente alcohol de las unidades éster por restos alquileo de cadena corta o unidades de poliéter de cadena larga, amorfas. La integración de los copolímeros de poliéster-poliéter conduce a una alta permeabilidad al vapor de agua de los adhesivos y sellantes termosellables formulados en esta base, lo que además de la posibilidad de formación de películas de adhesivo más gruesas conlleva una serie de otras ventajas.

35 El documento RO 111776 divulga copolímeros de bloque de poli(metacrilato de metilo) y poli(óxido de propileno) y Okano *et al.* (Suppression of Platelet activity on microdomain surfaces of 2-hydroxyethyl methacrylate-polyether block copolymers", Journal of Biomedical Materials Research, tomo 20, n.º 7, 1 de octubre de 1986, páginas 1035-1047) divulga copolímeros de bloque de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) y poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

40 Se sabe que los copoliésteres de bloque, tal como se describen en los documentos WO 2004/013199 A1 y WO 91/15530 A1, no pueden mezclarse también a temperaturas por encima de su punto de fusión sin más con prepolímeros con isocianato terminal. Se produce con frecuencia separación de fases y/o de dominios, lo que empeora esencialmente el procesamiento de tales composiciones.

45 Por tanto existe además la necesidad de polímeros reactivos y composiciones mejorados, en particular de poliuretanos que sean adecuados para su uso como adhesivos, sellantes o revestimientos, en particular como adhesivos termosellables o sellantes. Las materias primas usadas deben ser accesibles fácilmente y de manera económica.

50 Por tanto, el objetivo de la presente invención es facilitar componentes para la preparación de composiciones a base de las cuales pueden formularse adhesivos, sellantes y/o materias de revestimiento, debiendo presentar estos componentes una buena capacidad de mezclado con otros componentes poliméricos tanto en la adición conjunta antes de la reacción como también dentro del polímero acabado o bien de la composición acabada y debiéndose minimizar de esta manera los procesos de separación (separación de fases y de dominios). Los adhesivos o

sellantes preparados a partir de las composiciones deben tener además un amplio espectro de adhesión con respecto a una pluralidad de sustratos y presentar un nivel de resistencia lo más alto posible tras el curado.

La solución del objetivo de acuerdo con la invención puede extraerse de las reivindicaciones. Ésta consiste esencialmente en la facilitación de copolímeros de bloque de poliéter de la estructura general B-(A-OH)_n. A este respecto es n igual o superior a 2 y los bloques A están constituidos por unidades de polioxipropileno y el bloque central B está constituido por unidades de poliacrilato o de polimetacrilato.

En formas de realización preferentes es n igual o inferior a 10, en particular igual o inferior a 6 y de manera especialmente preferente igual a 2 o 3.

Por copolímeros de bloque se entiende polímeros cuyas moléculas están constituidas por bloques enlazados de manera lineal. Como bloque se considera a este respecto una sección de una molécula de polímero que comprende varias unidades de repetición idénticas y presenta al menos una característica constitucional o configurativa que se diferencia de aquéllas de las secciones adyacentes (bloques). Por el término "polímero" o bien compuestos caracterizados con el prefijo "poli" se entiende compuestos que presentan más de diez unidades de repetición idénticas.

El copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención está constituido por al menos dos bloques de polioxipropileno A y un bloque de polímero central B. En el caso del bloque de polímero B se trata de unidades de poliacrilato o de polimetacrilato. Puede prepararse un copolímero de bloque de polioxipropileno de este tipo por ejemplo a partir de un compuesto de polímero B al menos bifuncional con al menos dos grupos hidroxilo terminales, sobre el que se polimeriza el bloque de polioxipropileno A.

Como compuesto iniciador B son adecuados en particular unidades de poliacrilato o de polimetacrilato con funcionalidad hidroxilo.

Los poliacrilatos o polimetacrilatos pueden prepararse según procedimientos conocidos en general. En particular son adecuados de acuerdo con la invención los polioles de copolímero de éster acrílico lineales y/o débilmente ramificados, que pueden prepararse por ejemplo mediante la copolimerización por radicales de ésteres de ácido acrílico o bien ésteres de ácido metacrílico con compuestos de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico con funcionalidad hidroxilo tal como (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo. Debido a este modo de preparación, los grupos hidroxilo en estos polioles están distribuidos estadísticamente por regla general, de modo que según esto se trata o bien de polioles lineales o débilmente ramificados con una funcionalidad OH promedio.

El poliol iniciador B tiene preferentemente un peso molecular promedio de 500 a 10.000 g/mol (Dalton), preferentemente se encuentra el intervalo de peso molecular promedio del bloque iniciador B entre 1.000 y 4.000 Dalton. El bloque central B se propoxila preferentemente con catálisis con DMC, catálisis mediante uno o varios derivados de fosfaceno y/o porfirina o catálisis con metal alcalino, en particular catálisis con Cs, preferentemente con catálisis con DMC.

Las propiedades viscoelásticas especialmente ventajosas de los copolímeros de bloque de poliéter que van a prepararse se consiguen cuando tanto el bloque central B como también los bloques de polímero de polioxipropileno A polimerizados sobre el poliol iniciador B tienen una estrecha distribución de masa molar y con ello una baja polidispersidad. Esto puede conseguirse, por ejemplo, debido a que como catalizador de alcoxilación se usa un denominado catalizador de cianuro de metal doble (catalizador DMC). Ejemplos de catalizadores DMC de este tipo son hexacianocobaltato (II) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc, hexacianoferrato (II) de cinc, hexacianoferrato (II) de níquel (II) y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Estos catalizadores DMC están descritos en la bibliografía.

Son muy especialmente adecuados para la polimerización de acuerdo con la invención de los bloques de polioxipropileno A los catalizadores DMC con la fórmula general



en la que M¹ significa al menos un átomo metálico divalente seleccionado de Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Sn(II) o Pb(II) y M² 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). M³ puede ser a este respecto M¹ y/o M² y A, D y E significan en cada caso un anión que pueden ser iguales o distintos. L es un ligando de 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 M¹ y M² en la parte de cianuro de metal doble de fórmula general (II); b y c significan números enteros (con b>c), que junto con a y d dan como resultado 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 M³, n y m son números enteros que dan como resultado la electroneutralidad de HE; w es un número entre 0,1 y 4, x un número hasta 20; y un número entre 0,1 y 6, y z un número entre 0,1 y 5.

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

5 Además de la distribución de masa molar especialmente estrecha que puede conseguirse mediante catalizadores DMC se caracterizan los copolímeros de bloque de poliéter así preparados también por una alta masa molar promedio que puede conseguirse, así como por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de las cadenas de polímero. Las unidades de polioxipropileno A y el bloque central B tienen normalmente una polidispersidad PD (M_w/M_n) inferior a 2,5, preferentemente de 1,0 a 2,0 y de manera especialmente preferente de 1,1 a 1,5.

10 Los copolímeros de bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura $B-(A-OH)_n$ tienen preferentemente pesos moleculares (M_n) entre 4.000 y 40.000 g/mol (Dalton) y un índice de OH según la norma DIN 53783 entre 3 y 56 mg de KOH/g, preferentemente entre 6 y 20 mg de KOH/g.

15 Es objeto de la presente invención también una composición que puede obtenerse mediante reacción al menos de un copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general $B-(A-OH)_n$ y al menos un componente que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención. Con una composición de este tipo pueden suprimirse los procesos de separación de fases y de dominios.

20 Por "coincidir sustancialmente" se entiende de acuerdo con la invención que las respectivas secuencias de polímero están constituidas por los mismos monómeros, que están enlazados también de manera idéntica entre sí. Las respectivas secuencias de polímero pueden mencionarse, por tanto, con idénticos nombres de compuesto. Por el contrario, no están comprendidos por el término "coincidir sustancialmente" los parámetros que resultan del número de monómeros, en particular la masa molar. El segundo componente puede contener en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención por consiguiente polioxipropileno y/o uno de los polímeros mencionados anteriormente, que forman el bloque de polímero central B dentro del copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general $B-(A-OH)_n$, pudiendo presentar las secuencias de polímero pesos moleculares absolutamente distintos.

25 De acuerdo con la invención se prefiere una composición que puede obtenerse mediante reacción al menos de un copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general $B-(A-OH)_n$, al menos de un componente que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, así como al menos de un poliisocianato que se encuentra en exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de NCO/OH de la suma de todos los componentes.

30 Se prefiere especialmente una composición que puede obtenerse mediante reacción a) al menos de un copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, b) al menos de un copoliéster de bloque con funcionalidad hidroxil, que se ha preparado a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioliol, en la que el polioliol contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, y c) al menos de un poliisocianato usado en exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de NCO/OH de la suma de todos los componentes. Una composición de este tipo es especialmente muy adecuada como base para adhesivos termosellables y/o materias de revestimiento.

35 Por "con funcionalidad hidroxil" se entiende que el respectivo componente dispone de al menos dos grupos OH reactivos.

40 Preferentemente, la totalidad de los componentes que van a reaccionar presentan un grado de 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, determinado mediante el procedimiento ASTM D4671.

45 Como poliisocianatos son adecuados a este respecto en particular diisocianatos que se seleccionan del grupo que está constituido por todos los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), o bien en forma isoméricamente pura o como mezcla de varios isómeros, naftalen-1,5-diisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato así como sus mezclas, xileno-diisocianato (XDI), 4,4'-diclohexilmetanodiisocianato (H_{12} MDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-diisocianato (isoforondiisocianato, IPDI), ciclohexano,1,4-diisocianato, xileno-diisocianato hidrogenado (H_6 XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, hexano-1,6-diisocianato (HDI), m- o p-tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI) o mezclas de los diisocianatos mencionados anteriormente. El poliisocianato o bien diisocianato se usa preferentemente en un exceso estequiométrico de 1,05 a 6:1 (relación en mol/mol de los grupos NCO/OH).

50 Preferentemente, tras completar la reacción se separa el poliisocianato monomérico en exceso de la mezcla de reacción mediante procedimientos de destilación, de extracción, cromatográficos o de cristalización. De manera especialmente preferente se realiza la separación del monómero residual o de la mezcla de monómeros mediante

destilación de capa fina, destilación de recorrido corto eventualmente en alto vacío o por medio de conducción de gas inerte en contracorriente, obteniéndose contenidos en monómero residual inferiores al 0,1 % en peso. Puede aplicarse también una combinación de dos o más de los procedimientos de separación mencionados anteriormente.

5 Como ácidos policarboxílicos para la preparación del copoliéster de bloque se usan preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos seleccionados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido dibenzoico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido p-oxi(p-carboxifenil)benzoico, ácido etilen-bis(p-oxibenzoico), ácido etilen-bis(p-benzoico), ácido tetrametilen-bis(p-oxibenzoico), ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico, ácido fenantrenodicarboxílico, ácido antracenedicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonildibenzoico, ácido indendicarboxílico, así como sus derivados sustituidos en el núcleo como alquilo C₁-C₁₀, derivados de halógeno, de alcoxi o de arilo, ácido p-(β-hidroxietoxi)benzoico o sus mezclas, constituyendo la proporción de ácido tereftálico preferentemente al menos el 75 % en peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos. Eventualmente pueden usarse conjuntamente de manera proporcional ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos para la preparación del copolímero de bloque de poliéster-éter.

15 Como componente diol de cadena corta del copoliéster de bloque se usan preferentemente alcanodiolos C₂ a C₁₂, preferentemente etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol o sus mezclas.

20 El al menos un poliol usado para la construcción del copoliéster de bloque, que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la secuencia A o B del copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención, es preferentemente un polioxipropileno u un polímero que corresponde a los polímeros descritos anteriormente como "compuesto iniciador B", que sin embargo no debe coincidir en cuanto al peso molecular con éstos. De acuerdo con la invención es igualmente posible, sin embargo, que el poliol contenga únicamente una secuencia polimérica que se encuentra de nuevo también en un "compuesto iniciador B". Una secuencia de este tipo puede encontrarse, por ejemplo, dentro de una estructura de copolímero de bloque, pudiéndose diferenciar otros bloques tanto desde el punto de vista sustancial como también en sus pesos moleculares absolutamente de las partes constituyentes del copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención B-(A-OH)_n. El término "sustancial" comprende en el sentido ya mencionado la naturaleza química de los monómeros y su enlace, sin embargo no su número y por consiguiente el peso molecular.

30 Se prefiere muy especialmente una composición que puede obtenerse mediante reacción a) al menos de un copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos de un copoliéster de bloque con funcionalidad hidroxil, que se ha preparado a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un poliol, en la que el poliol contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención, c) al menos de un poliéster con funcionalidad hidroxil, que se ha preparado a partir de un ácido policarboxílico y un diol de cadena corta, y d) al menos de un poliisocianato usado en exceso estequiométrico, con respecto a la relación de 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 valen las realizaciones con respecto a esto para el copoliéster de bloque.

40 En las composiciones de acuerdo con la invención, el bloque central B del copolímero de bloque de poliéster a) de acuerdo con la invención está constituido por unidades de poliacrilato o de polimetacrilato.

45 Las composiciones de acuerdo con la invención son especialmente muy adecuadas como adhesivo termoplástico reactivo y/o materia de revestimiento y no muestran tanto durante la preparación como también dentro de la composición acabada ninguna separación de fases o de dominios.

50 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una composición, que está caracterizado por que se hacen reaccionar entre sí al menos un copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)_n y al menos un componente que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención.

55 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 de bloque de poliéster de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)_n, al menos un componente que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención, así como al menos un poliisocianato que se encuentra en exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de NCO/OH de la suma de todos los componentes.

60 En particular se hacen reaccionar entre sí al menos a) un copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención, b) al menos un copoliéster de bloque con funcionalidad hidroxil, que se ha preparado a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un poliol, conteniendo el poliol al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéster de acuerdo con la invención, y c) al menos un poliisocianato usado en exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de NCO/OH de la suma de todos los componentes. Las composiciones preparadas según este

65

procedimiento son especialmente muy adecuadas como base para adhesivos termosellables y/o materias de revestimiento.

5 De manera especialmente preferente, en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara una composición mediante reacción a) al menos de un copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, b) al menos de un copoliéster de bloque con funcionalidad hidroxilo, que se ha preparado 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 de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, c) al menos de un poliéster con funcionalidad hidroxilo, que se ha preparado a partir de al menos un
10 ácido policarboxílico y al menos un diol de cadena corta, y d) al menos de un poliisocianato usado en exceso estequiométrico, con respecto a la relación de NCO/OH de la suma de todos los componentes. Para componentes preferentes del poliéster preparado a partir del ácido policarboxílico y diol de cadena corta valen las realizaciones con respecto a esto para el copoliéster de bloque.

15 Como alternativa a los procedimientos descritos hasta ahora o bien a las composiciones que pueden obtenerse mediante estos procedimientos, es posible de acuerdo con la invención hacer reaccionar el copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención de la estructura general B-(A-OH)_n en una primera etapa con un exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de grupos NCO con respecto a OH, al menos de un poli- o diisocianato. El producto que resulta de esto se hace reaccionar entonces, en el sentido de las formas de realización anteriormente mencionadas, adicionalmente con al menos un componente que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, eventualmente con otro di- o poliisocianato y eventualmente con otros componentes para dar una composición de acuerdo con la invención.

25 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 aún otros coadyuvantes y aditivos que confieren a estas preparaciones propiedades elásticas mejoradas, capacidad de reposicionamiento mejorada, tiempo de procesamiento suficientemente largo, velocidad de curado rápida y baja adhesividad residual. A estos coadyuvantes y aditivos pertenecen por ejemplo plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, cargas, diluyentes reactivos, agentes secantes, agentes adherentes y estabilizadores UV, coadyuvantes reológicos, pigmentos de color o pastas de color y/o eventualmente también disolventes en bajo volumen.

35 Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores con aproximadamente 8 a aproximadamente 44 átomos de C, ésteres de ácidos grasos epoxídicos o que llevan grupos OH, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, de alcoholes lineales o ramificados que contienen de 1 a 12 átomos de C, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebáico, ésteres de ácido sulfónico (por ejemplo "Mesamoll", éster fenílico del ácido alquilsulfónico, empresa Bayer), ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico así como ésteres a base de nitrocelulosa y poli(acetato de vinilo), así como mezclas de dos o más de los mismos. Son especialmente adecuados los ésteres asimétricos de éster monoocílico de ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) o también ésteres del ácido abiético.

45 Por ejemplo son adecuados 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, de los adipatos adipato de dioctilo (DOA), adipato de diisodécilo, succinato de diisodécilo, sebacato de dibutilo o oleato de butilo.

50 Igualmente como plastificantes son adecuados los éteres puros o mixtos de alcoholes C₄₋₁₆ monofuncionales, lineales o ramificados o mezclas de dos o más éteres distintos de tales alcoholes, por ejemplo dioctiléter (que puede obtenerse como Cetiol OE, empresa Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

55 Además son adecuados como plastificantes polietilenglicoles cerrados con grupos terminales. Por ejemplo polietileno polipropilenglicoldi-alquil(C₁₋₄)-éteres, en particular los dimetil- o dietiléteres de dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de los mismos.

60 Para particularidades adicionales con respecto a los plastificantes se remite a la bibliografía pertinente 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.

65 Por "estabilizadores" en el sentido de esta invención ha de entenderse antioxidantes, estabilizadores UV o estabilizadores frente a la hidrólisis. Ejemplos de ello son los fenoles estéricamente impedidos habituales en el comercio y/o tioéteres y/o benzotriazoles sustituidos tal como por ejemplo Tinuvin 327 (empresa Ciba Specialty

Chemicals) y/o aminas del tipo "HALS" (*Hindered Amine Light Stabilizer*), tal como por ejemplo Tinuvin 770 (empresa Ciba Specialty Chemicals). Se prefiere en el contexto de la presente invención cuando se usa un estabilizador UV que lleva un grupo silylo y se incorpora durante la reticulación o curado en el producto final. Para esto son especialmente adecuados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (empresa Great Lakes, EE.UU.). Además pueden añadirse también 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 aproximadamente el 1 % en peso de estabilizadores. Además, la preparación de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente hasta aproximadamente el 7 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 5 % en peso de antioxidantes.

Como catalizadores pueden usarse todos los compuestos conocidos que puedan catalizar por ejemplo la hidrólisis de grupos NCO y la posterior condensación del grupo amino así producido con grupos NCO aún existentes (reacción de reticulación). Ejemplos de ello son titanatos, tal como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo, carboxilatos de estaño, tal 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, diesteareato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dietilmaleato de dioctilestaño, diisooctilmaleato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, y naftenoato de estaño; alcóxidos de estaño tal como dimetóxido de dibutilestaño, difenóxido de dibutilestaño, y diisopropóxido de dibutilestaño; óxidos de estaño tal 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 tal como trisacetilacetato de aluminio, trisetilacetato de aluminio, y etilacetato de diisopropoxialuminio; compuestos quelatos tal como tetraacetilacetato de zirconio, y tetraacetilacetato de titanio; octanoato de plomo; compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos, tal como butilamina, octilamina, laurilamina, dibutilaminas, monoetanolaminas, dietanolaminas, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, oleilaminas, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2-etil-4-metilimidazoles, y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7-o (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, dimetilaminopropilmorfolina, bis-(morfolinopropil)-metilamina, dietilaminopropilmorfolina, 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 usa 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 adecuadas por ejemplo creta, harina de cal, ácido silícico precipitado y/o pirogénico, zeolitas, bentonitas, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, tierras arcillosas, arcilla, talco, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, arena, cuarzo, flint, mica, polvo de vidrio y otros minerales molidos. Además pueden usarse también cargas orgánicas, en particular hollín, grafito, fibras de madera, harina de madera, aserraduras, celulosa, algodón, pulpa, algodón, recortes de madera, paja cortada, granzas, cáscaras de nuez molidas y otros cortes de fibras. Además pueden añadirse también fibras cortas tales como fibra de vidrio, filamento de vidrio, poliacrilonitrilo, fibra de carbono, fibra de Kevlar o también fibras de polietileno. Es igualmente adecuado como carga el polvo de aluminio.

Los ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados presentan ventajosamente una superficie BET de 10 a 90 m²/g. Con su uso no provocan éstos ningún aumento adicional de la viscosidad de la preparación de acuerdo con la invención, sin embargo contribuyen a un refuerzo de la preparación curada.

Es igualmente concebible usar ácidos silícicos pirogénicos y/o precipitados con una superficie BET más alta, ventajosamente con 100 - 250 m²/g, en particular 110 - 170 m²/g, como carga. Debido a la superficie BET más alta, puede conseguirse el mismo efecto, por ejemplo refuerzo de la preparación curada, con una proporción en peso más baja de ácido silícico. Por consiguiente pueden usarse otras sustancias para mejorar la preparación de acuerdo con la invención en cuanto a otros requerimientos.

Además son adecuadas como cargas esferas huecas con una envoltura mineral o una envoltura de plástico. Éstas pueden ser por ejemplo esferas huecas de vidrio que pueden obtenerse comercialmente con las denominaciones comerciales 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. Éstas están compuestas de sustancias inorgánicas u orgánicas, en cada caso con un diámetro de 1 mm o menos, preferentemente de 500 µm o menos.

Para algunas aplicaciones se prefieren cargas que confieren tixotropía a las preparaciones. Tales cargas se describen también como coadyuvantes reológicos, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácido graso o plásticos que pueden hincharse tales como PVC. Para que se puedan extraer a presión bien de un dispositivo

dosificador adecuado (por ejemplo tubo), tienen tales preparaciones una viscosidad de 3.000 a 15.000, preferentemente de 40.000 a 80.000 mPas o también de 50.000 a 60.000 mPas.

5 Las cargas se usan 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, óxidos de hierro o hollín.

10 Con frecuencia es útil estabilizar las preparaciones de acuerdo con la invención mediante agentes secantes adicionalmente frente a la humedad que se introduce, para elevar aún adicionalmente la capacidad de almacenamiento (*shelf-life*).

15 Como agente adherente son adecuados los denominados agentes de pegajosidad tal como resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas de resorcina o sus derivados, ácidos o bien ésteres resínicos modificados o no modificados (derivados de ácido abiético), poliaminas, poliaminoamidas, anhídridos y copolímeros que contienen grupos anhídrido. También la adición de resinas poliepoxídicas en bajas cantidades puede mejorar la adherencia en el caso de algunos sustratos. Para ello se usan entonces preferentemente las resinas epoxídicas sólidas con un peso molecular superior a 700 en forma finamente molida. Los silanos organofuncionales son adecuados igualmente como agentes adherentes, a modo de ejemplo se mencionan en este caso los
 20 aminoalquiltrialcoxisilanos, 3-glicidiloxipropil-trialcoxisilano, 3-mercaptopropil-trialcoxisilano, 3-aminopropiltrialcoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil-metildialcoxisilano, fenilaminopropiltrialcoxisilano, aminoalquiltrialcoxidisilano o i-butilmetoxisilano o también viniltrialcoxisilano. A este respecto, los grupos alcoxi son por regla general grupos alcoxi C1 a C4. En el caso de que se usen agentes de pegajosidad como agentes adherentes, su tipo y cantidad depende de la composición de adhesivo/sellante así como del sustrato sobre el que se aplica ésta. Las resinas pegajosas (*tackifier*) típicas, tal como por ejemplo las resinas terpenofenólicas o derivados de ácido resínico se usan en concentraciones entre el 5 % y el 20 % en peso, los agentes adherentes típicos tal como poliaminas, poliaminoamidas, silanos organofuncionales o resinas fenólicas o derivados de resorcina se usan en el intervalo entre el 0,1 % y el 10 % en peso, con respecto a la composición total de la
 25 preparación.

30 En particular las preparaciones termosellables a base de composiciones de acuerdo con la invención pueden contener polímeros termoplásticos no reactivos. Como polímeros termoplásticos no reactivos pueden usarse a este respecto poliuretanos termoplásticos, copolímeros de bloque de poliéster termoplásticos, polieteramidas termoplásticas o polímeros de bajo peso molecular de monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos concretos de esto son (co)polímeros de uno o varios de los siguientes monómeros: éster alquílico C₁-C₁₈ del ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, etileno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, éter vinílico, fumaratos de alquilo, maleatos de alquilo, estireno, alquilestireno, acrilonitrilo y / o butadieno o isopreno así como productos de hidrogenación de los copolímeros de dieno mencionados en último lugar, tal como por ejemplo copolímeros de dibloque o tribloque de estireno-etileno-propileno o de estireno-etileno-butileno. Habitualmente tienen estos termoplásticos un peso molecular relativamente bajo. El peso molecular relativamente bajo significa en este contexto un peso molecular promedio por debajo de 60.000, preferentemente se encuentra el peso molecular de polímeros termoplásticos de este tipo entre 10.000 y 40.000. "No reactivos" en el sentido de esta invención son a este respecto todos los termoplásticos que prácticamente no contienen ningún hidrógeno activo de Zerewitinoff.
 35 40 45

Además pueden contener las preparaciones de acuerdo con la invención, que son adecuadas como adhesivo termoplástico, aún resinas pegajosas, tal como por ejemplo ácido abiético, ésteres de ácido abiético, resinas terpénicas, resinas terpenofenólicas, poli- α -metilestireno o resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas o aromático-alifáticas o resinas de coumarona-indeno. Eventualmente, estas resinas pegajosas pueden contener átomos de hidrógeno activos, de modo que éstos se incorporan de manera conjunta en la matriz de aglutinante del adhesivo termoplástico mediante reacción con di- o poliisocianatos eventualmente existentes. Ejemplos concretos de esto son ésteres con funcionalidad hidroxil del ácido abiético o también resinas terpenofenólicas hidroxiladas. Otras partes constituyentes típicas de composiciones de adhesivo termoplástico son cargas (por ejemplo silicato, talco, carbonatos de calcio, arcillas u hollín), agentes tixotrópicos (por ejemplo bentonas, ácidos silícicos pirogénicos, derivados de urea, fibras cortas fibriladas o de pulpa), pastas de color o bien pigmentos o aditivos conductores tal como hollín conductor o perclorato de litio.
 50 55

La producción de la preparación de acuerdo con la invención se realiza preferentemente según procedimientos conocidos mediante mezclado interno de las partes constituyentes en unidades de dispersión adecuadas, por ejemplo mezcladora rápida, amasadora, mezcladora planetaria, dispositivo agitador planetario, mezcladora interna, la denominada "mezcladora Banbury", prensa extrusora de doble husillo y unidades de mezclado similares conocidas por el experto.
 60

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, de manera especialmente preferente 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 pegajosa así como
- eventualmente otros coadyuvantes y aditivos seleccionados del grupo de las cargas, agentes tixotrópicos, pigmentos de color, aditivos conductores, estabilizadores y agentes protectores frente al envejecimiento así como aditivos adherentes,

resultando la suma de todas las partes constituyentes de la preparación el 100 % en peso.

Las composiciones de acuerdo con la invención o bien preparadas de acuerdo con la invención contienen preferentemente prepolímeros o bien representan preferentemente prepolímeros que curan con la humedad del aire circundante para dar polímeros, de modo que a partir de estos prepolímeros con los coadyuvantes y aditivos mencionados anteriormente pueden prepararse preparaciones adhesivo y/o sellante que curan con humedad o agentes de revestimiento.

Otro objeto de la presente solicitud de patente es el uso de una preparación de acuerdo con la invención como adhesivo termoplástico reactivo, en particular para la adhesión de montaje, adhesión de superficie y/o revestimiento. Además son adecuadas las preparaciones de acuerdo con la invención para su uso como adhesivo de recubrimiento de uno o dos componentes libre de disolvente o que contiene disolvente para la adhesión de montaje, adhesión de superficie y/o revestimiento de papel, láminas de plástico, láminas metálicas, tejidos, materiales no tejidos u otros materiales en forma de banda, pudiendo estar éstos eventualmente impresos y/o lacados.

Básicamente pueden realizarse en la presente invención todas las características mencionadas en el contexto del presente texto, en particular las formas de realización, los intervalos de proporción, las partes constituyentes y otras características de los objetos de la invención, identificados como preferentes y/o especiales, en todas las combinaciones posibles y no excluyentes de manera recíproca, considerándose las combinaciones de características identificadas como preferentes y/o especiales igualmente como preferentes y/o especiales.

En los siguientes ejemplos de realización se explicará en detalle la invención, no debiendo representar la elección de los ejemplos ninguna limitación del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

La preparación del catalizador DMC se realiza según las instrucciones de Shell, tal como se describen éstas en el documento US 4477589, ejemplo 6, variante acelerada.

Copolímero de bloque de poliéter 1 (no de acuerdo con la invención): preparación de copolímero de bloque de PPG-pTHF2000-PPG MW 4000

En un reactor de 2 l se dispusieron 250 g de poli-THF (M_n 2000) y se calentó durante la noche. A continuación se mezcló la mezcla de reacción con 200 ppm de catalizador DMC, se sometió a vacío tres veces y a 110 °C durante cuatro horas se añadieron 250 g óxido de propileno. Tras la adición se agitó posteriormente durante una hora y se llenó la mezcla de reacción con 300 ppm de captadores de radicales (por ejemplo Irganox 1010) para la estabilización. El copolímero de bloque de poliéter 1 presenta un índice de OH de 28 con un intervalo de punto de fusión de 45 °C.

Copolímero de bloque de poliéter 2 (no de acuerdo con la invención): preparación de copolímero de bloque de PPG-pTHF2000-PPG MW 8000

En un reactor de 2 l se dispusieron 83 g de poli-THF (M_n 2000) y se calentó durante la noche. A continuación se mezcló la mezcla de reacción con 200 ppm de catalizador DMC, se sometió a vacío tres veces y a 110 °C durante cuatro horas se añadieron 470 g de óxido de propileno. Tras la adición se agitó posteriormente durante una hora y se llenó la mezcla de reacción con 300 ppm de captadores de radicales para la estabilización. El copolímero de bloque de poliéter 2 presenta un índice de OH de 14 con una viscosidad de 12.800 mPas a TA.

Adhesivo termosellable de poliuretano

Un adhesivo termosellable se formula por medio de la siguiente composición base (indicación en porcentaje en peso):

- 40 % de resina de α -metilestireno
- 10 % de copoliéster de bloque (de acuerdo con la tabla 1)
- 10 % de acetato de etilvinilo (50 % de VAc)

15 % de polioli (de acuerdo con la tabla 1)
 15 % de poliéster alifático que contiene grupos hidroxilo (Dynacoll 7360)
 10 % de 4,4'-metilendisocianato (MDI)

5 Tabla 1: Copoliésteres de bloque y polioles en composición base mencionada anteriormente – Efecto sobre la compatibilidad de los componentes

N.º de ejemplo	1 (comparación)	2 (comparación)	3 (comparación)	4 (comparación)
copoliéster de bloque	Hytrel 3078	Hytrel 3078	Hytrel G 3548	Hytrel G 3548
poliol	PPG	copolímero de bloque de poliéter 1	p-THF	copolímero de bloque de poliéter 2
separación	sí	no	sí	no
Hytrel 3078: copoliéster de bloque de ácido ftálico/p-THF/butanodiol de DuPont Hytrel G 3548: copoliéster de bloque de ácido tereftálico/PPG/butanodiol de DuPont PPG: polipropilenglicol p-THF: poli-tetrahidrofurano				

10 De la tabla 1 se deduce lo siguiente: si se usa un polioli, que no presenta ninguna secuencia de polímero contenida en el copoliéster de bloque, entonces se producen fenómenos de separación. Esto significa en este caso que apenas se disuelve el copoliéster de bloque inicialmente en la mezcla de los otros componentes tampoco por encima de su punto de fusión, a más tardar sin embargo por debajo de su temperatura de fusión precipita de nuevo (separación de fases). También en el adhesivo termosellable acabado están presentes fases o bien dominios separados. Si por el contrario se usa un copolímero de bloque de poliéter de acuerdo con la invención, entonces se disuelven los componentes muy bien uno en otro. Por tanto, tanto antes y durante la reacción como también en el
 15 adhesivo acabado no se produce ninguna separación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímero de bloque de poliéter de la estructura general B-(A-OH)_n, en el que n es igual o superior a 2 y los bloques A están constituidos por unidades de polioxipropileno y el bloque central B está constituido por unidades de poliacrilato o de polimetacrilato.
- 10 2. Copolímero de bloque de poliéter según la reivindicación 1, caracterizado por que las unidades de polioxipropileno A y el bloque central B presentan en cada caso una polidispersidad PD (M_w/M_n) inferior a 2,5, preferentemente de 1,00 a 2,00, de manera especialmente preferente de 1,10 a 1,50.
- 15 3. Copolímero de bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero de bloque de poliéter presenta un peso molecular entre 4.000 y 40.000 g/mol (Dalton).
- 20 4. Copolímero de bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el bloque central B se propoxiló con catálisis con DMC, catálisis mediante uno o varios derivados de fosfaceno y/o porfirina o catálisis con metal alcalino, en particular catálisis con Cs, preferentemente con catálisis con DMC.
- 25 5. Composición que puede obtenerse mediante reacción al menos de un copolímero de bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 y al menos un componente que contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 6. Composición según la reivindicación 5, que puede obtenerse mediante reacción al menos
- 35 a) de un copolímero de bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,
b) al menos de un copoliéster de bloque con funcionalidad hidroxí, preparado a partir de al menos un ácido policarboxílico, al menos un diol de cadena corta y al menos un polioliol, en la que el polioliol contiene al menos una secuencia de polímero que coincide sustancialmente con la estructura A o B del copolímero de bloque de poliéter según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, y
- 40 c) al menos de un di- o poliisocianato usado en exceso estequiométrico, con respecto a la relación molar de NCO/OH de la suma de todos los componentes.
7. Composición según la reivindicación 5 o 6, caracterizada por que la totalidad de los componentes que van a reaccionar presenta un grado de 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, determinado mediante el procedimiento ASTM D4671.
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 termoplástico reactivo para la adhesión de montaje, adhesión de superficie y/o revestimiento.