

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 130**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09J 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2016 PCT/US2016/020598**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16144676**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2016 E 16718937 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3268407**

54 Título: **Composición de poliuretano termoplástico cristalino para adhesivos de fusión en caliente**

30 Prioridad:

12.03.2015 EP 15382112

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

31.05.2019

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
CLEVELAND, US**

72 Inventor/es:

**GALISTEO ALMIRON, BARBARA M.;
SALVATELLA RADRESA, DANIEL;
SANTAMARÍA SERNA, JESÚS y
LOWENBERG, GONZALO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 130 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

Composición de poliuretano termoplástico cristalino para adhesivos de fusión en caliente

5 La tecnología que se desvela se refiere a una composición de poliuretano termoplástico cristalino útil como adhesivo de fusión en caliente, en la que el poliuretano termoplástico cristalino de acuerdo con la presente invención proporciona propiedades superiores que incluyen un punto de fusión más alto, resistencia al calor, resistencia a la abrasión, elasticidad y tiempos de procesamiento más rápidos.

Antecedentes de la invención

10 Los adhesivos de fusión en caliente (AFC), también conocidos como pegamentos calientes, son sistemas adhesivos que son sólidos a temperatura ambiente, se vuelven pegajosos o adherentes tras calentarse y normalmente se solidifican rápidamente a temperatura ambiente para desarrollar fuerza y cohesión internas. Los adhesivos de fusión en caliente son adhesivos termoplásticos de un solo componente sin disolventes que se caracterizan por una viscosidad baja a media cuando se aplican a la temperatura de dispensación requerida. Una vez aplicados, los adhesivos de fusión en caliente se enfrían y se solidifican para formar una unión fuerte entre los artículos. En estado sólido, los adhesivos de fusión en caliente pueden variar en sus propiedades físicas, desde suaves, gomosos y muy pegajosos hasta duros y rígidos. Los enlaces formados con adhesivos de fusión en caliente termoplásticos son reversibles. Con un esfuerzo térmico suficientemente alto, los adhesivos de fusión en caliente termoplásticos se licuarán y perderán su resistencia cohesiva.

20 Los AFC a base de poliuretano termoplástico convencional (PUT), por ejemplo, PUT que usan policaprolactona como componente de polioliol, se caracterizan por puntos de fusión en el intervalo de 60-70 °C. Además, estas composiciones de PUT convencional presentan tiempos de cristalización superiores a 20 minutos. Serían deseables propiedades, tales como un punto de fusión más alto, que aumenta la resistencia al calor y la abrasión, la elasticidad y tiempos de procesamiento más rápidos (por ejemplo, fusión y cristalización) en composiciones de PUT utilizadas como adhesivos de fusión en caliente.

Sumario de la invención

25 La tecnología que se desvela en el presente documento incluye una composición de poliuretano termoplástico cristalino útil como adhesivo de fusión en caliente. El poliuretano termoplástico cristalino comprende el producto de reacción de un componente de isocianato, un componente de polioliol, en el que el componente de polioliol comprende succinato de polibutanodiol, opcionalmente, un componente prolongador de cadena y, opcionalmente, un catalizador.

30 En una realización de la presente invención, una composición de poliuretano termoplástico cristalino comprende el producto de reacción de un componente de poliisocianato, un componente de polioliol, específicamente, succinato de polibutanodiol, opcionalmente un componente prolongador de cadena y, opcionalmente, un catalizador.

35 En otra realización, una composición de poliuretano termoplástico cristalino comprende el producto de reacción de un componente de poliisocianato y succinato de polibutanodiol que tiene un peso molecular de 3000 a 6000 Dalton, por ejemplo, aproximadamente 4000 a 6000 Dalton, opcionalmente un componente prolongador de cadena y, opcionalmente, un catalizador.

40 En una realización de la invención, la composición de poliuretano termoplástico cristalino comprende el producto de reacción de un componente de isocianato, succinato de polibutanodiol y hasta aproximadamente el 20 % en peso de un co-poliéster, opcionalmente un componente prolongador de cadena y, opcionalmente, un catalizador.

45 En una realización de la invención, la composición de poliuretano termoplástico cristalino comprende el producto de reacción de un componente de isocianato, succinato de polibutanodiol y hasta aproximadamente el 50 % en peso de un co-poliéster, opcionalmente un componente prolongador de cadena y, opcionalmente, un catalizador.

En una realización, la composición de poliuretano termoplástico cristalino puede tener un punto de fusión de 80 °C a 130 °C y una Tv de aproximadamente -25 °C a aproximadamente -35 °C.

50 En una realización útil, la composición de poliuretano termoplástico cristalino puede tener un tiempo de recristalización después de la fusión de menos de cinco minutos.

La presente invención también abarca un adhesivo de fusión en caliente que comprende una composición de poliuretano termoplástico cristalino como se desvela en el presente documento.

Estos elementos se desvelan con más detalle a continuación.

50 Las composiciones de PUT que se desvelan en el presente documento demuestran diversas propiedades que las hacen superiores para su uso en aplicaciones de AFC sobre los PUT convencionales. Las características del PUT o la presente invención incluyen un punto de fusión más alto y una Tv más baja que el PUT convencional. El PUT de acuerdo con la presente invención proporciona resistencia al calor mejorada, resistencia a la abrasión, elasticidad y

tiempos de cristalización más rápidos que otros adhesivos de fusión en caliente de PUT.

Descripción detallada de la invención

A continuación, se describirán diversas características y realizaciones preferidas a modo de ilustración no limitante.

5 La tecnología que se desvela proporciona una composición de poliuretano termoplástico cristalino, que puede ser útil como adhesivo de fusión en caliente. Las composiciones de PUT se fabrican generalmente a partir de la reacción de a) un componente de polioliol, b) un componente de poliisocianato y, c) opcionalmente, un componente prolongador de cadena. La reacción puede realizarse o no en presencia de un catalizador.

10 Las composiciones de PUT de la presente invención incluyen un componente de isocianato. El componente de isocianato puede comprender uno o más poliisocianatos. En algunas realizaciones útiles, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos. Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de diisocianatos alifáticos o incluso completamente libre de ellos. En otras realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos alifáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de diisocianatos aromáticos o incluso completamente libre de ellos. En algunas realizaciones, las mezclas de diisocianatos alifáticos y aromáticos pueden ser útiles.

15 Los ejemplos de poliisocianatos útiles incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilenobis(isocianato de fenilo) (MDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI) y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Los isómeros de estos diisocianatos también pueden ser útiles. Pueden usarse mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato consiste esencialmente en MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato consiste esencialmente en H12MDI.

20 Las composiciones de PUT que se describen en el presente documento también se fabrican usando b) un componente de polioliol. Los polioles, que también pueden describirse como intermedios terminados en hidroxilo, útiles en la presente invención incluyen polioles de poliéster, polioles de poliéter y combinaciones de los mismos.

25 Los intermedios de poliéster terminados en hidroxilo incluyen poliésteres lineales que tengan un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, por ejemplo, de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 6.000 Dalton, adicionalmente, por ejemplo, de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 6.000 Dalton. El peso molecular se determina mediante el ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los intermedios de poliéster pueden producirse mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren relaciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol con respecto al ácido para obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico y similares. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y mezclas de los mismos.

30 Los intermedios de poliéter terminados en hidroxilo adecuados incluyen polioles de poliéter derivados de un diol o polioliol que tengan un total de 2 a 15 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el poliéter terminado en hidroxilo es un alquil diol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el poliéter con función hidroxilo puede producirse haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido de reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por tanto, se prefieren. Los polioles de poliéter comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno hecho reaccionar con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno hecho reaccionar con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) que comprende agua hecha reaccionar con tetrahidrofurano que puede describirse como tetrahidrofurano polimerizado y que se denomina habitualmente PTMEG.

En una realización útil, el componente de polioliol de la invención comprende un poliéster a base de ácido succínico: succinato de polibutano diol. El ácido succínico utilizado para formar el poliéster puede derivar de recursos de biomasa, recursos del petróleo o mezclas de los mismos. Cuando se obtiene ácido succínico a partir de recursos del petróleo, por lo general se forma ácido málico como un subproducto y se incorpora como impureza en el ácido succínico. Por ejemplo, el ácido succínico obtenido a partir de recursos del petróleo puede contener de 1.500 ppm a 5.000 ppm de ácido málico. El ácido succínico obtenido a partir de recursos de biomasa puede contener menos de 1.500 ppm de ácido málico y, en algunos casos, menos de 1.000 ppm de ácido málico. En algunos casos, el ácido succínico obtenido a partir de recursos de biomasa puede contener 0 ppm de ácido málico.

El succinato de polibutano diol tiene un peso molecular de 3.000 a 6.000 Dalton, por ejemplo, de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 6.000, adicionalmente, por ejemplo, de aproximadamente 4.400 a aproximadamente 6.000, adicionalmente, por ejemplo, de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 6.000. En otras realizaciones, el succinato de polibutanodiol tiene un peso molecular que es superior a 4.000, por ejemplo, de 4.400 o superior, adicionalmente, por ejemplo, 5.000 o superior. Como se muestra por los datos que se presentan en el presente documento, el succinato de polibutanodiol con un peso molecular dentro de estos intervalos preferidos proporciona inesperadamente el punto de fusión y los tiempos de recristalización deseados.

En la composición de la presente invención, el succinato de polibutano diol comprende al menos el 50 % en peso del componente total de polioliol. En algunas realizaciones, el polibutano diol comprende al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 75 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, al menos el 95 % o el 100 % del componente de polioliol total. En algunas realizaciones, el componente de polioliol consiste esencialmente en succinato de polibutanodiol.

El componente de polioliol de la presente invención puede comprender adicionalmente hasta aproximadamente el 50 % en peso de un co-polioliol, por ejemplo, hasta aproximadamente el 40 % en peso, adicionalmente, por ejemplo, hasta aproximadamente el 30 % en peso, incluso adicionalmente, por ejemplo, hasta aproximadamente el 20 % en peso, e incluso adicionalmente, por ejemplo, hasta aproximadamente el 10 % en peso. Los co-polioliol adecuados, cuando están presentes, pueden incluir uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más poliéteres terminados en hidroxilo o mezclas de los mismos. En una realización útil, puede usarse un co-poliéster que comprende succinato de polihexanodiol, succinato de polipropandiol o combinaciones de los mismos, como parte del componente de polioliol total junto con el succinato de polibutano diol. En algunas realizaciones, el co-poliéster, tal como succinato de polihexanodiol, succinato de polipropandiol o combinaciones de los mismos, puede copolimerizarse con el succinato de polibutanodiol. En una realización de este tipo, el poliéster copolimerizado tendrá un peso molecular de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 6.000 Dalton, superior a 5.000 Dalton o de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 6.000 Dalton. En otras realizaciones, se forma una mezcla física con succinato de polibutanodiol y un co-poliéster. En una realización útil, cuando el componente de polioliol utilizado para formar la composición de PUT comprende tanto succinato de polibutanodiol como un copoliéster, el copoliéster está presente en una cantidad que no es superior al 20 % en peso del componente de polioliol total. En una realización alternativa, puede usarse un co-poliéter, por ejemplo, politetrametilenglicol, en una cantidad de hasta el 50 % del componente de polioliol total. También pueden usarse combinaciones de co-polioliol a condición de que el co-poliéster total no exceda el 20 % en peso del componente de polioliol total o el co-poliéter total no exceda el 50 % en peso del componente de polioliol total. En algunas realizaciones, el componente de polioliol está sustancialmente libre de co-polioliol. En otras realizaciones, el componente de polioliol está totalmente libre de co-polioliol. En una realización donde el componente de polioliol comprende un componente tanto de poliéster como de poliéter, el componente de poliéster puede consistir esencialmente en succinato de polibutanodiol.

Las composiciones de PUT que se describen en el presente documento se fabrican usando opcionalmente c) un componente prolongador de cadena. Los prolongadores de cadena adecuados incluyen dioles, diaminas y combinaciones de los mismos.

Los prolongadores de cadena adecuados incluyen compuestos polihidroxiolados relativamente pequeños, por ejemplo, glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tengan de 2 a 20, o de 2 a 12, o de 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametilenodiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, etilenodiamina, butanodiamina, hexametilendiamina y hidroxietil resorcinol (HER) y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO, HDO, 3-metil-1,5-pentanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO. Se podrían usar otros glicoles, tales como glicoles aromáticos. En algunas realizaciones, la composición se forma usando solo menos del 8 % en peso, por ejemplo, menos del 5 %, adicionalmente, por ejemplo, menos del 4 %, incluso adicionalmente, por ejemplo, menos del 3 %, adicionalmente, por ejemplo, menos del 2 %, adicionalmente, por ejemplo, menos del 1 %, e incluso adicionalmente, por ejemplo, menos del 0,5 % en peso de los reactivos totales de un prolongador de cadena. En algunas realizaciones, los PUT que se describen en el presente documento están esencialmente libres o incluso completamente libres de prolongadores de cadena, por ejemplo, 1,4-butanodiol.

Opcionalmente, puede haber presentes uno o más catalizadores de polimerización durante la reacción de polimerización. En general, puede utilizarse cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con los intermedios de polioliol o el prolongador de cadena. Son ejemplos de catalizadores adecuados que aceleran en

particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los polioles y prolongadores de cadena, las aminas terciarias convencionales conocidas de la técnica anterior, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, diazabicyclo[2.2.2]octano y similares, y también, en particular, compuestos organometálicos, tales como ésteres de titanio, compuestos de hierro, por ejemplo, acetilacetato férrico, compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato estannoso, octoato estannoso, dilaurato estannoso, compuestos de bismuto, por ejemplo, trineodecanoato de bismuto, o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Las cantidades utilizadas por lo general de los catalizadores son de 0,001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de componente de polioliol. En algunas realizaciones, la reacción para formar el PUT de la presente invención está sustancialmente libre o completamente libre de catalizador.

Puede haber presentes diversos tipos de componentes opcionales durante la reacción de polimerización y/o pueden incorporarse en el elastómero o PUT descrito anteriormente para mejorar el procesamiento y otras propiedades. Estos aditivos incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, tales como los tipos fenólicos, modificadores de la reología, tales como la sílice pirógena hidrófoba o hidrófila, y promotores de la adhesión, tales como el ácido malónico, el ácido fumárico, el caucho clorado, los copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, los terpolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo/ácido maleico. Pueden usarse otros aditivos para potenciar el rendimiento de la composición de PUT o del producto mezclado, tales como otras resinas, incluyendo, pero no limitadas a, cumarona-indeno o terpenofenólica, que pueden ayudar a aumentar la pegajosidad del adhesivo de fusión en caliente cuando está caliente y retardan el tiempo de recristalización. Todos los aditivos descritos anteriormente pueden usarse en una cantidad eficaz habitual para estas sustancias.

Estos aditivos adicionales pueden incorporarse en los componentes o en la mezcla de reacción para la preparación de la resina de PUT, o después de fabricar la resina de PUT. En otro procedimiento, todos los materiales pueden mezclarse con la resina de PUT y después pueden fundirse o pueden incorporarse directamente en la masa fundida de la resina de PUT.

El PUT de acuerdo con la presente invención puede fabricarse mediante cualquier medio conocido o aún por desarrollar conocido por los expertos habituales en la materia.

Por ejemplo, los componentes de la presente invención: (a) el componente de diisocianato, (b) el componente de polioliol y (c) el componente prolongador de cadena opcional se hacen reaccionar juntos para formar el PUT útil en la presente invención. Puede usarse cualquier procedimiento conocido para hacer reaccionar los reactivos para fabricar el PUT. En una realización, el procedimiento es un procedimiento denominado "en una sola etapa" en el que todos los reactivos se añaden a un reactor extrusor y se hacen reaccionar. La cantidad de peso equivalente del diisocianato con respecto a la cantidad de peso equivalente total de los componentes que contienen hidroxilo, es decir, el intermedio de polioliol y, si se incluye, el glicol prolongador de cadena, puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,10, o, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,90. Las temperaturas de reacción que utilizan un catalizador de uretano pueden ser de aproximadamente 175 a aproximadamente 245 °C y en otra realización de 180 a 220 °C.

Como otro ejemplo, el PUT también puede prepararse utilizando un procedimiento prepolimérico. En la vía del prepolímero, el componente de polioliol se hace reaccionar generalmente con un exceso equivalente de uno o más diisocianatos para formar una solución prepolimérica que tiene diisocianato libre o sin reaccionar en su interior. La reacción se realiza generalmente a temperaturas de aproximadamente 80 a aproximadamente 220 °C o de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 °C en presencia de un catalizador de uretano adecuado. Posteriormente, un prolongador de cadena, como se ha señalado anteriormente, se añade en una cantidad equivalente generalmente igual a los grupos terminales de isocianato, así como a cualquier compuesto de diisocianato libre o sin reaccionar. La relación de equivalentes global del diisocianato total con respecto a los equivalentes totales del intermedio de polioliol y el prolongador de cadena es, por tanto, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,10, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,90. La temperatura de la reacción de prolongación de la cadena es generalmente de aproximadamente 180 a aproximadamente 250 °C o de aproximadamente 200 a aproximadamente 240 °C. Normalmente, la vía prepolimérica puede realizarse en cualquier dispositivo convencional que incluya una extrusora. En dichas realizaciones, los compuestos intermedios de polioliol se hacen reaccionar con un exceso equivalente de un diisocianato en una primera parte de la extrusora para formar una solución de prepolímero y, posteriormente, el prolongador de cadena se añade en una porción corriente abajo y se hace reaccionar con la solución prepolimérica. Puede usarse cualquier extrusora convencional, incluyendo las extrusoras equipadas con tornillos de barrera que tengan una relación de longitud con respecto al diámetro de al menos 20 y en algunas realizaciones al menos 25.

En una realización, los ingredientes se mezclan en una extrusora de tornillo simple o doble con múltiples zonas de calor y múltiples puertos de alimentación entre su extremo de alimentación y su extremo del troquel. Los ingredientes pueden añadirse en uno o más de los puertos de alimentación y la composición de PUT resultante que sale del extremo de la boquilla de la extrusora puede granularse.

En la preparación de los diversos poliuretanos de acuerdo con los procedimientos y métodos convencionales y como se ha indicado anteriormente, generalmente puede utilizarse cualquier tipo de poliuretano; las diversas cantidades

de componentes específicos de los mismos, las diversas relaciones de reactivos, las temperaturas de procesamiento, los catalizadores en la cantidad de los mismos, los equipos de polimerización tales como los diversos tipos de extrusoras y similares, son todos generalmente convencionales y bien conocidos por la técnica y la bibliografía.

5 El procedimiento descrito de preparación del PUT de la invención incluye tanto el procedimiento "prepolimérico" como el procedimiento "en una sola etapa", de forma discontinua o continua. Es decir, en algunas realizaciones, el PUT puede fabricarse haciendo reaccionar los componentes juntos en un procedimiento de polimerización "en una sola etapa" en el que todos los componentes, incluyendo los reactivos, se añaden simultáneamente o sustancialmente simultáneamente a una extrusora calentada y se hacen reaccionar para formar el PUT. Mientras que, en otras realizaciones, el PUT puede fabricarse haciendo reaccionar primero el componente de poliisocianato con alguna porción del componente de polioliol formando un prepolímero y después completando la reacción haciendo reaccionar el prepolímero con los reactivos restantes, dando como resultado el PUT.

Después de salir de la extrusora, la composición normalmente se granula y se almacena en un embalaje a prueba de humedad y en última instancia se vende en forma de gránulo. Se entiende no siempre será necesario que la composición se granule, sino que podría extruirse directamente desde la extrusora de reacción a través de una boquilla hasta un perfil de producto final.

En una realización útil de la presente invención, el PUT es altamente cristalino, por ejemplo, cristalino en más del 80 %, adicionalmente, por ejemplo, cristalino en más del 90 %. En una realización, los cristales en la composición de PUT están formados por el componente de polioliol, por ejemplo, el componente de poliéster; adicionalmente, por ejemplo, el succinato de polibutano diol.

Los PUT de la presente invención como se describen en el presente documento se usan como adhesivos de fusión en caliente. Los adhesivos de fusión en caliente son sólidos a temperatura ambiente, pero, tras la aplicación de calor, se funden en un estado líquido o fluido. Tras enfriarse, el adhesivo recupera su forma sólida. La fase o fases duras formadas tras enfriar el adhesivo transmite toda la cohesión (resistencia, tenacidad, resistencia a la deformación retardada y al calor) al adhesivo final.

Para los adhesivos de fusión en caliente, el punto de fusión del PUT y el tiempo de recristalización o solidificación (la cantidad de tiempo para que el PUT se cristalice completamente o se solidifique después de la fusión) son características importantes. Los PUT con puntos de fusión más altos proporcionan adhesivos que tienen una mejor resistencia al calor, una mejor resistencia a la abrasión y una mejor elasticidad con respecto a los PUT con puntos de fusión más bajos. Además, el tiempo de recristalización es importante porque determina la cantidad de tiempo necesario para el procesamiento en la fabricación de artículos. En una realización útil, el punto de fusión medido por análisis mecánico dinámico (AMD) de un adhesivo de fusión en caliente que comprende un poliuretano termoplástico como se describe en el presente documento es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 130 °C, por ejemplo, aproximadamente 90 °C a aproximadamente 130 °C, adicionalmente, por ejemplo, de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 125 °C y adicionalmente, por ejemplo, de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 115 °C. El tiempo de recristalización se define como la cantidad de tiempo entre el pico de fusión para el adhesivo de fusión en caliente de PUT y el pico de recristalización medido mediante procedimientos de calorimetría diferencial de barrido (CDB). El tiempo de recristalización de un adhesivo de fusión en caliente que comprende un PUT como se describe en el presente documento es preferentemente de 5 minutos o menos, por ejemplo, 4 minutos o menos, adicionalmente, por ejemplo, 3 minutos o menos.

Ejemplos

La Tabla 1 enumera poliuretanos termoplásticos preparados en un procedimiento de polimerización en una sola etapa en el que el componente de polioliol, el componente de diisocianato, el antioxidante y el catalizador (si se usó) se calentaron a 130 °C con agitación. Después de que la reacción alcanzase 130 °C, se retiró el calor. El material se vertió en un molde y se colocó en un horno a 120 °C durante tres horas para que se curase. En los siguientes ejemplos, PBS es succinato de poli(butanodiol); PPBS es succinato de poli(propano:butanodiol) copolimerizado con la relación de peso de diol especificada; y PBHS es succinato de poli(butano:hexano diol) copolimerizado con la relación de peso de diol especificada. Todas las muestras contenían un 0,20 % en peso de Antioxidante Irganox 1010. El catalizador A era trineodecanoato de bismuto y el catalizador B era octoato estannoso. Las combinaciones de poliéster y de poliéter eran una mezcla física en las proporciones indicadas.

Tabla 1

Ej.	Poliéster	Poliéter	Isocianato	NCO/OH	Catalizador	PM Del Poliéster
C-1	PBS		MDI	0,980	A	1400
C-2	PBS		MDI	0,910	A	2000
C-3	PBS		MDI	0,500		1400
C-4	PBS		MDI	0,500		2300
C-5	PPBS (25: 75)		MDI	1,00	A	4000
C-6	PBHS (17: 83)		MDI	0,85	A	3313

(continuación)

Ej.	Poliéster	Poliéter	Isocianato	NCO/OH	Catalizador	PM Del Poliéster
7	PBS		MDI	0,910	A	4400
8	PBS		MDI	1,020	B	5600
9	PBS		MDI	0,93	A	4400
10	PBS		HDI	0,95	A	4400
11	PBS		H12MDI	0,98	A	5600
12	PBS		MDI	0,600		5600
13	PBS (90 %)	PTHF (10 %)	MDI	0,98	A	5600
14	PBS (70 %)	PTHF (30 %)	MDI	0,98	A	5600
15	PBS (50 %)	PTHF (50 %)	MDI	0,98	A	5600

Se fundieron muestras preparadas de acuerdo con los Ejemplos anteriores y se midieron la temperatura de fusión máxima y el tiempo de recristalización de la muestra. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Pico de fusión (°C)	Tiempo de recristalización (minutos)
C-1	103	17,2
C-2	107	10,1
C-3	105	6,5
C-4	108	5,7
C-5	87,7	24,95
C-6	94,8	16,78
7	122	3,9
8	114	3,2
9	113,1	2,9
10	114,7	1,8
11	114,2	2,6
12	123	1,0
13	113,3	2,93
14	121,6	3,27
15	120,7	3,75

- 5 Inesperadamente, los PUT preparados de acuerdo con la presente invención mostraron puntos de fusión más altos y tiempos de recristalización más rápidos.

Cada uno de los documentos mencionados anteriormente se incorpora en el presente documento por referencia, incluyendo cualesquiera solicitudes anteriores, ya sea que se enumeren específicamente o no anteriormente, con respecto a las cuales se reivindica la prioridad. La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento se clasifique como estado de la técnica o constituya el conocimiento general del experto en cualquier jurisdicción. Excepto en los Ejemplos, o si se indica explícitamente de otra manera, todas las cantidades numéricas en la presente descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, han de entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente". Ha de entenderse que los límites superior e inferior de la cantidad, el intervalo y la relación establecidos en el presente documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

Como se usa en el presente documento, la expresión de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es inclusiva o abierta y no excluye elementos o etapas de procedimiento adicionales no mencionados. Sin embargo, en cada mención de "que comprende" en el presente documento, se pretende que la expresión también abarque, como realizaciones alternativas, las frases "que consiste esencialmente en" y "que consiste en" donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificados y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas no mencionados adicionales que no afecten materialmente a las características básicas y novedosas de la composición o procedimiento en consideración.

Aunque se han mostrado determinadas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar la presente invención, será evidente para los expertos en esta materia que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del ámbito de la presente invención. A este respecto, el ámbito de la invención se ha de limitar

únicamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico cristalino que comprende:
el producto de reacción de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de poliol, comprendiendo dicho
componente de poliol succinato de polibutanodiol que tiene un peso molecular de 3000 a 6000, donde el peso
molecular se determina mediante el ensayo de grupos funcionales terminales; (c) opcionalmente, un catalizador; y
(d) opcionalmente, un componente prolongador de cadena.
2. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de la reivindicación 1, en la que el succinato de
polibutanodiol tiene un peso molecular de 4000 a 6000.
3. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de la reivindicación 1 o 2, en la que el componente de poliol
comprende adicionalmente succinato de hexanodiol.
4. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el componente de
poliol comprende adicionalmente hasta el 50 % en peso de un co-poliéster.
5. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de la reivindicación 4, en la que el co-poliéster comprende
politetrametilenglicol.
6. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el
componente prolongador de cadena comprende 1,4-butanodiol y/o el componente de poliisocianato se selecciona
entre diisocianato de difenil-metano, diisocianato de hexametileno, dicitclohexil diisocianato de metileno, e isómeros y
mezclas de los mismos.
7. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el
catalizador opcional se selecciona entre trineodecanoato de bismuto y octoato estannoso.
8. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la que la
composición tiene un punto de fusión de 80 °C a 130 °C.
9. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la
composición tiene un punto de fusión de 110 °C a 115 °C.
10. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el
poliuretano termoplástico cristalino tiene un tiempo de recristalización de menos de cinco minutos.
11. La composición de poliuretano termoplástico cristalino de la reivindicación 1, en la que el componente de poliol
comprende adicionalmente hasta un 20 % en peso de un co-poliéster.
12. Un adhesivo de fusión en caliente que comprende la composición de poliuretano termoplástico cristalino de
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Una composición de adhesivo de fusión en caliente que comprende:
un poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de (a) un componente de poliisocianato; (b) un
componente de poliol, comprendiendo dicho componente de poliol succinato de polibutanodiol que tiene un peso
molecular de 3.000 a 6.000, donde el peso molecular se determina mediante el ensayo de grupos funcionales
terminales; y (c) opcionalmente, un catalizador, en el que la reacción está sustancialmente libre de butano diol.
14. La composición de adhesivo de fusión en caliente de la reivindicación 13 en la que el componente de poliol
consiste esencialmente en succinato de polibutanodiol.
15. Una composición de poliuretano termoplástico cristalino que comprende:
el producto de reacción de (a) un componente de poliisocianato, (b) un componente de poliol, en el que dicho
componente de poliol comprende el producto de reacción de ácido succínico y butano diol y tiene un peso molecular
de 3000 a 6000, donde el peso molecular se determina mediante el ensayo de grupos funcionales terminales; (c)
opcionalmente, un catalizador; y (d) opcionalmente, un componente prolongador de cadena.