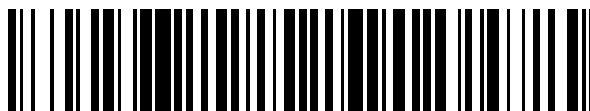


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 001**

51 Int. Cl.:

C09J 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2016 PCT/EP2016/054096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016 WO16139146**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2016 E 16706629 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3265532**

54 Título: **Pegamentos con valores de VOC y empañamiento reducidos**

30 Prioridad:

02.03.2015 EP 15157141

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

17.07.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**CRON, CHRISTINA;
BRENNER, GABRIELE y
SCHLEIMER, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 001 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

Pegamentos con valores de VOC y empañamiento reducidos

La invención se refiere a pegamentos a base de poliesterpolioles, que poseen valores de VOC y empañamiento reducidos.

5 Los pegamentos fusibles representan una importante clase de pegamentos para muchas aplicaciones, a modo de ejemplo en el sector del automóvil, en el sector del envasado, en la fabricación de muebles o en el encolado de
 10 materiales textiles. Éstos son sólidos a temperatura ambiente y se funden mediante calentamiento, y se aplican en sustancia sobre el sustrato a temperatura elevada. En el caso de enfriamiento, éstos solidifican de nuevo y proporcionan de este modo una unión adhesiva sólida ya después de poco tiempo. Un subgrupo de pegamentos
 15 fusibles son pegamentos fusibles reactivos, que reticulan adicionalmente tras la aplicación y se endurecen irreversiblemente para dar duroplásticos de este modo. En comparación con los pegamentos fusibles termoplásticos no reticulantes, que se endurecen por vía puramente física, el endurecimiento químico adicional lleva a una mayor estabilidad de la unión adhesiva. Los pegamentos fusibles reactivos son especialmente apropiados para encolados en el sector del automóvil y del transporte, en el sector del envasado, en la industria de la construcción, en la industria textil y en la industria maderera.

Un ejemplo preferente de pegamentos fusibles reactivos son pegamentos fusibles de un componente que se endurecen con la humedad. En este caso se trata generalmente de polímeros funcionalizados con isocianato, que son accesibles mediante reacción de polioles, o bien mezclas de polioles, con un exceso de poliisocianatos. En el
 20 caso de los polioles se puede tratar de cualquier polímero que porta grupos hidroxilo. Entre éstos cuentan, a modo de ejemplo, dioles de policarbonato, polibutadienos terminados en grupos hidroxilo, poliéteres o polihidroxiacrilatos, o bien polihidroximetacrilatos. Son especialmente preferentes los poliesterpolioles. Éstos se pueden producir, a modo de ejemplo, a través de la polimerización por apertura de anillo de lactonas, y preferentemente a través de la condensación por fusión exenta de disolvente de polioles con ácidos policarboxílicos o sus derivados. Son preferentes poliesterpolioles lineales bifuncionales a partir de dioles y ácidos dicarboxílicos, diésteres y/o
 25 dianhídridos. Los pegamentos fusibles reactivos a base de poliesterpolioles muestran una buena adherencia sobre una variedad de sustratos, ya que los grupos éster se pueden unir a la superficie del sustrato a través de enlaces por puentes de hidrógeno. Además, a través del tipo y de la proporción de comonómeros se pueden ajustar las propiedades del polímero y, por consiguiente, también las propiedades del pegamento en un amplio intervalo.

30 En la producción de los sistemas citados anteriormente se debe asegurar que los polímeros obtenidos presenten valores de VOC lo más reducidos posible. VOC, o bien VOCs según volatile organic compound[s] es la denominación genérica para sustancias orgánicas, es decir, que contienen carbono, que se evaporan fácilmente y, por lo tanto, son volátiles.

Es desventajoso que en la condensación por fusión de dioles con ácidos dicarboxílicos, diésteres y/o dianhídridos se puedan producir varias reacciones secundarias. Entre éstas cuenta, entre otras, la formación de dímeros cíclicos mediante cierre de anillo de una molécula de diol con un derivado de ácido dicarboxílico. Los dímeros cíclicos se forman a partir de una reacción de equilibrio a partir de dímeros lineales, que se producen a su vez mediante reacciones de transesterificación en los extremos de cadenas de las cadenas de poliéster lineales (véase el documento EP 1571171). Esto significa que siempre se presenta una proporción de dímeros cíclicos, además del poliéster lineal. Dependiendo del tamaño y la estabilidad del anillo, la proporción típica se sitúa hasta en un 1 % en
 40 peso (véase el documento US 5712320).

La volatilidad de los ciclos es dependiente del tamaño de anillo y, por consiguiente, dependiente del tipo de componentes monoméricos empleados. A modo de ejemplo, ácido adípico y dietilenglicol forman un adipato de dietilenglicol cíclico a partir de un total de 13 átomos de anillo, que sublima fácilmente (véase el documento US 5712320). Ya que los dímeros cíclicos no poseen funcionalidad hidroxilo, éstos no reaccionan con grupos isocianato, y no se integran en el retículo de poliuretano. Por lo tanto, los ciclos se pueden evaporar o migrar a partir del
 45 pegamento endurecido. Esto es especialmente problemático en encolados en el espacio interno de vehículos y en el sector del envasado de productos alimenticios. En envasados de productos alimenticios, los componentes volátiles pueden migrar a los productos alimenticios y modificar el sabor, o dañar los productos alimenticios desde el punto de vista sanitario. En el sector del automóvil, los componentes volátiles se concentran dentro del compartimento de pasajeros en el aire respirable, y pueden producir un olor desagradable. Éstos pueden ser cuestionables desde el punto de vista sanitario. Es especialmente crítico que las sustancias que desprenden gases precipiten sobre superficies frías, como el parabrisas, y lleven a problemas de visibilidad en las mismas. Este efecto se denomina generalmente "empañamiento".

El documento EP 1 149 850 A1 describe pegamentos fusibles termoplásticos que contienen un componente de poliéster, que está constituido por ácido dicarboxílico de cadena larga (ácido dodecanodicarboxílico, así como sebácico) y diol de cadena larga (dodecano- y decanodiol). Los pegamentos fusibles se pueden emplear en la industria del calzado, maderera o metalúrgica.

- 5 El documento EP 0 448 825 A2 da a conocer un pegamento termofusible que contiene un componente de poliéster, que está constituido por ácido dodecanoico y dodecanodiol. Los pegamentos termofusibles del documento EP 0 448 825 A2 se pueden emplear en especial en el encolado de suelas, en la fabricación de muebles y en la producción de piezas internas en vehículos.

10 Por los motivos citados anteriormente, para aplicaciones en el interior de automóviles existe el requisito de componentes, así como pegamentos, sustancias de sellado y revestimiento, con valores de VOC y empañamiento reducidos, que se miden generalmente según la norma industrial VDA 278. La norma define las condiciones de ensayo para la determinación de los valores de emisión a determinadas temperaturas. Según los valores límite requeridos para pegamentos y sustancias de sellado endurecidas de espesor de capa definido, el valor de VOC, es decir, la proporción de sustancias orgánicas volátiles, que se emiten como gases a 90°C en el intervalo de 30 minutos, no debe sobrepasar 100 µg/g. Adicionalmente, el denominado valor de FOG, que es una medida de la cantidad de emisiones orgánicas a 120°C en el intervalo de 30 minutos, no se debe situar por encima de 250 µg/g. La literatura, por ejemplo las solicitudes de patente DE 19528539 y DE 19601410, JP 2004107457 y EP 1481998, describe diversos ensayos para eliminar ciclos volátiles por destilación a temperaturas elevadas y bajo presión reducida. A modo de ejemplo, si se enfría una fusión de poliéster rápidamente a temperaturas por debajo del punto de reblandecimiento a continuación de la condensación, se consigue reducir la proporción de componentes cíclicos. No obstante, tan pronto se funde de nuevo el poliéster, la concentración de ciclos diméricos aumenta de nuevo, ya que los componentes cíclicos se reproducen mediante la reacción de equilibrio.

25 Los pegamentos fusibles de poliuretano endurecidos a base de mezclas de poliesterpoliol amorfas sólidas o líquidas cumplen los valores límite de la industria del automóvil según la norma VDA 278 en determinadas combinaciones. Por el contrario, las formulaciones endurecidas que contienen poliesterpolioles sólidos, cristalinos o parcialmente cristalinos habituales en el mercado, adicionalmente a poliesterpolioles amorfos, tienen valores de VOC y FOG demasiado elevados, y no cumplen los valores límite según la norma VDA 278. El motivo es que los componentes monoméricos empleados habitualmente para la síntesis de poliésteres cristalinos forman ciclos diméricos, que son volátiles en el intervalo relevante para la norma VDA 278. Entre estos cuentan sobre todo los dímeros de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo adipato de neopentilglicol cíclico, adipato de butanodiol, adipato de hexanodiol, sebacato de hexanodiol, etc.

El documento US 5712230 reivindica, a modo de ejemplo, espumas de poliéster-poliuretano en las que se emplean poliésteres cuyos monómeros no pueden formar ciclos con tamaños de anillo entre 12 y 14 átomos.

35 El documento WO 2012125353 reivindica poliesterpolioles basados en anhídrido de ácido ftálico y componentes de diol seleccionados, a modo de ejemplo etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol o hexanodiol. Los poliesterpolioles poseen ciertamente una baja concentración de dímeros cíclicos, aunque los polímeros no son cristalinos.

40 Por lo tanto, era tarea de la presente invención la puesta a disposición de formulaciones de pegamentos, o bien sustancias de sellado, a base de pegamentos fusibles, preferentemente de pegamentos fusibles reactivos, que cumplen los mismos requisitos que las formulaciones del estado de la técnica y presentan valores de VOC y FOG reducidos, y corresponden preferentemente a los valores límite de la industria del automóvil según la norma VDA 278. Además, la formulación de pegamento fusible debe presentar también una baja concentración de ciclos también tras almacenaje de los sistemas empleados, por ejemplo en la fusión. Tras el endurecimiento, a modo de ejemplo con diisocianatos, generalmente ya no se pueden formar ciclos diméricos.

45 El complejo perfil de requisitos citado anteriormente se soluciona mediante el empleo de poliésteres específicos según la presente invención en pegamentos fusibles.

50 Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es el empleo de poliésteres a base de ácidos policarboxílicos y di- o polioles, que contienen ácidos dicarboxílicos de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ con $x > 10$, y dioles de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$, con la condición de que al menos un 50 por ciento en moles de ácidos dicarboxílicos, referido a la cantidad total de componentes de ácido policarboxílico, y al menos un 50 por ciento en moles de dioles, referido a la cantidad total de di- o polioles, cumplan el requisito $x+y \geq 18$, en pegamentos fusibles. Sorprendentemente se ha mostrado que, mediante las combinaciones de monómeros según la invención, se obtienen poliesterpolioles sólidos, cristalinos o parcialmente cristalinos con un punto de fusión por encima de temperatura ambiente, que presentan valores de VOC y FOG reducidos tras endurecimiento en el pegamento fusible reactivo.

Son combinaciones de monómeros apropiadas ácidos α,ω -dicarboxílicos de cadena larga lineales en combinación con α,ω -dioles lineales alifáticos, como por ejemplo 1,6-hexanodiol. Los dímeros cíclicos a partir de estos monómeros poseen una volatilidad suficientemente elevada debido a su tamaño de anillo.

5 Los valores de emisión medidos según la norma VDA 278, incluso en formulaciones que contienen como polioles exclusivamente los poliésteres cristalinos o parcialmente cristalinos según la invención, se sitúan en valores de medición menores que los de poliesterpolioles convencionales, como por ejemplo adipato de hexanodiol. Según la invención, los valores de VOC y FOG se sitúan por debajo de los valores límite de la norma VDA 278.

10 Los poliésteres empleados según la invención se distinguen por la proporción estrictamente necesaria de ácidos α,ω -dicarboxílicos de cadena larga lineales de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ con $x > 10$ y dioles lineales de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ con $x + y \geq 18$.

En los ácidos dicarboxílicos de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ y dioles de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$, x e y son respectivamente números enteros, en especial $x > 10$ e $y \geq 2$. En una forma de realización preferente, x es ≥ 12 , y de modo muy especialmente preferente x es ≥ 14 . En una forma de realización preferente, y es ≥ 6 , de modo especialmente preferente y es $= 6$.

15 Son ácidos dicarboxílicos apropiados de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ en especial ácido brasílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido hexadecanodicarboxílico y ácido octadecanodicarboxílico, empleándose de modo especialmente preferente ácido tetradecanodicarboxílico y ácido octadecanodicarboxílico. La proporción de estos ácidos dicarboxílicos, referida a la proporción total de ácidos policarboxílicos, asciende al menos a un 50 por ciento en moles, preferentemente al menos un 70 por ciento en moles, respecto a la totalidad de ácidos dicarboxílicos
20 empleados.

Además, el poliéster empleado según la invención puede contener otros ácidos di- o policarboxílicos. Los ácidos di-, o bien policarboxílicos, o bien sus derivados, son arbitrarios. Por una parte, son ejemplos de ácidos di- y/o policarboxílicos apropiados y sus derivados compuestos aromáticos, como tereftalato de dimetilo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalindicarboxílico y anhídrido de ácido ftálico. Otros ejemplos son ácidos dicarboxílicos
25 cíclicos y lineales alifáticos, como ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido acelaico, así como sus diésteres y anhídridos. También se pueden emplear ácidos policarboxílicos con más de dos grupos funcionales, como por ejemplo anhídrido de ácido trimelítico.

En el ámbito de la presente invención, también se entiende por ácidos di- o policarboxílicos sus derivados, a modo de ejemplo ésteres o anhídridos.

30 Son dioles de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ apropiados en especial hexanodiol, nonanodiol, decanodiol y dodecanodiol, empleados de modo especialmente preferente hexanodiol y nonanodiol.

La proporción de estos dioles, referida a la proporción total de polioles, asciende al menos a un 50 por ciento en moles, preferentemente al menos un 70 por ciento en moles.

35 Además, el poliéster empleado según la invención puede contener otros di- o polioles. Son ejemplos de di- y/o polioles apropiados y sus derivados dioles alifáticos, como por ejemplo monoetilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, metilpropanodiol, dicidol, ciclohexanodimetanol, butiletilpentanodiol, neopentilglicol. También se pueden emplear polioles con más de dos grupos funcionales, como por ejemplo trimetilolpropano, pentaeritritol o glicerina. Además se pueden emplear lactonas y ácidos hidroxicarboxílicos como di- o polioles.

40 Los poliésteres descritos permiten la puesta a disposición de pegamentos fusibles con valores de VOC y FOG reducidos, ya que los dímeros cíclicos, formados en caso dado a partir de los citados componentes, muestran una baja tendencia a la volatilidad.

45 La síntesis de poliésteres se efectúa preferentemente a través de su condensación en fusión. A tal efecto, los ácidos di- y/o policarboxílicos y di- y/o polioles citados anteriormente se disponen en proporción de equivalentes de grupos hidroxilo respecto a grupos carboxilo de 0,5 a 1,5, preferentemente 1,0 a 1,3, y se funden. La policondensación se efectúa en la fusión a temperaturas entre 150 y 280°C en el intervalo de 3 a 30 horas. En este caso, en primer lugar se destila a presión normal la mayor parte de la cantidad de agua liberada. En el transcurso posterior se disocia el agua de reacción restante, así como dioles muy volátiles, hasta que se ha alcanzado el peso molecular deseado. En caso dado, esto se puede facilitar mediante presión reducida, un aumento de la superficie o mediante paso de una corriente de gas inerte. La reacción se puede acelerar adicionalmente mediante adición de un agente de arrastre y/o
50 de un catalizador antes de o durante la reacción. A modo de ejemplo, son agentes de arrastre apropiados tolueno y

xiilenos. Son catalizadores típicos compuestos orgánicos de titanio o estaño, como titanato de tetrabutilo u óxido de dibutilestaño.

5 También son concebibles catalizadores que se basan en otros metales, como por ejemplo cinc o antimonio, así como catalizadores de esterificación exentos de metales. Además son posibles otros aditivos y agentes auxiliares de control, como antioxidantes o estabilizadores de color.

Los poliésteres empleados según la invención poseen al menos un grupo hidroxilo y/o carboxilo terminal, la funcionalidad se sitúa preferentemente entre 2,0 y 3,0.

La concentración de grupos hidroxilo terminales, determinada mediante titrimetría según la norma DIN 53240-2, se sitúa entre 0 y 200 mg de KOH /g, preferentemente entre 5 y 50 mg de KOH /g.

10 La concentración de grupos ácidos terminales, determinada según la norma DIN EN ISO 2114, se sitúa entre 0 y 50 mg de KOH/g, pero preferentemente por debajo de 2 mg de KOH/g.

El peso molecular promedio en peso de los poliésteres empleados según la invención asciende a 500 - 30 000 g/mol, preferentemente a 1000 - 20 000 g/mol. Éste se determina según la norma DIN 55672-1 por medio de cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno para el calibrado.

15 Los poliésteres según la invención poseen uno o varios puntos de fusión. Preferentemente, al menos un punto de fusión se sitúa por debajo de la temperatura ambiente de 23°C. La suma de entalpías de fusión individuales en la primera curva de calefacción asciende a 1 - 300 J/g, preferentemente 5 - 130J/g. Adicionalmente, el poliéster según la invención puede poseer una temperatura de transición vítrea en el intervalo de - 80°C a 100°C, preferentemente entre -60°C y 0°C. La determinación de las propiedades térmicas se efectúa según el método DSC según la norma
20 DIN 53765. Para la determinación de puntos de fusión se recurre a la primera curva de calefacción, para la determinación de la temperatura de transición vítrea se recurre a la 2ª curva de calefacción.

En los pegamentos fusibles según la invención se emplean preferentemente mezclas de diferentes poliesterpolioles, ya que se puede ajustar un perfil de propiedades adaptado a la aplicación, equilibrado, mediante una mezcla selectiva. En especial se combinan poliesterpolioles amorfos, no cristalinos, sólidos o líquidos a temperatura
25 ambiente, con poliesterpolioles sólidos, cristalinos. Mediante el empleo de componentes cristalinos se puede obtener, entre otras cosas, un endurecimiento físico rápido y, por consiguiente, una resistencia inicial elevada. Resistencias iniciales elevadas permiten un rápido procesamiento posterior del componente pegado y, por consiguiente, tiempos de ciclo cortos. Por lo tanto es necesaria una cierta proporción de poliesterpolioles cristalinos en la formulación de pegamento fusible.

30 En una forma preferente de realización de la presente invención, en el caso de los pegamentos fusibles se trata de pegamentos fusibles termoplásticos que se endurecen por vía puramente física. En otra forma especialmente preferente de realización de la presente invención, en el caso de los pegamentos fusibles se trata de pegamentos fusibles reactivos (Reactive Hot-melts, RHM), que reticulan químicamente de manera adicional, siendo especialmente preferente pegamentos fusibles que se endurecen con la humedad.

35 En la aplicación en pegamentos fusibles reactivos, el peso molecular promedio en peso de los poliésteres empleados según la invención asciende preferentemente a 500 - 10 000 g/mol, preferentemente 2000 - 8000 g/mol. La proporción de poliéster según la invención en la formulación asciende, referida a la formulación total, a un 1 - 99 por ciento en peso, preferentemente un 5 - 85 por ciento en peso, y de modo especialmente preferente un 10 - 70 por ciento en peso. De este modo se garantiza una velocidad de endurecimiento suficiente y, como resultado de la
40 misma, una solidez en el manejo suficiente del pegamento fusible inmediatamente tras la aplicación de pegamento.

En formas de realización preferentes, además de los poliésteres empleados según la invención, en los pegamentos fusibles también están presentes otros polioles, por los que se debe entender, a modo de ejemplo, poliesterpolioles, polieterpolioles y cualquier componente hidroxifuncional. La selección de estos polioles es arbitraria en sí. Sin embargo, los polioles empleados no deben aumentar esencialmente los valores de VOC y FOG de la formulación.
45 Los valores de VOC y FOG de los polioles individuales, respecto a su proporción en la formulación total, no deben sobrepasar los valores límite necesarios según la norma VDA 278.

Los poliesterpolioles añadidos pueden ser poliésteres líquidos o sólidos, amorfos o (parcialmente) cristalinos, con pesos moleculares con una media ponderal entre 500 g/mol y 30000 g/mol, preferentemente entre 2000 g/mol y 10000 g/mol (calculada a partir del índice de hidroxilo), empleándose preferentemente poliesterpolioles lineales. Los polieterpolioles añadidos son polieterdi- y -trioles. Son ejemplos a tal efecto homo y copolímeros de etilenglicol, propilenglicol y 1,4-butanodiol. El peso molecular (media numérica) de los polieterpolioles añadidos se debía situar
50

en un intervalo de 200 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente entre 400 g/mol y 6000 g/mol. Son ejemplos de componentes hidroxifuncionales arbitrarios poliuretanos (TPU) funcionalizados (H-ácidos) termoplásticos o poliacrilatos y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).

5 Los pegamentos fusibles que reticulan con la humedad se obtienen mediante la reacción de la mezcla de polioliol con poliisocianatos. La proporción OH:NCO de poliéster respecto a isocianato en los pegamentos asciende generalmente a 1:1,2 a 1:3, preferentemente de 1:1,5 a 1:2,5.

10 Los poliisocianatos pueden ser isocianatos di- y/o multifuncionales, aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, así como isocianatos modificados con carbodiimida o prepolímeros terminados en isocianato. Son especialmente preferentes los poliisocianatos aromáticos. Son ejemplos de poliisocianatos, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, isómeros de diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, y mezclas de los mismos. En especial se trata de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y de mezclas de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

15 Aparte de los poliésteres y poliisocianatos empleados según la invención, la formulación de pegamento puede contener hasta un 50 por ciento en peso, referido a la formulación total, de otros aditivos, que proporcionan, a modo de ejemplo, una estabilidad a la hidrólisis mejorada. También en este caso se debe asegurar que los valores de VOC y empañamiento de la formulación total no se eleven esencialmente. Estos aditivos pueden ser: polímeros no funcionalizados, por ejemplo poliuretanos termoplásticos (TPU) y/o poliacrilatos y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA); pigmentos, o bien cargas; por ejemplo talco, dióxido de silicio, dióxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, hollín o pigmentos colorantes; colas, como por ejemplo resinas de colofonia, resinas de hidrocarburo, resinas fenólicas, así como agentes antienviejecimiento y auxiliares.

25 En una forma de realización especial, además o en lugar de los poliisocianatos, los pegamentos fusibles que reticulan con la humedad contienen adicionalmente organosilanos. La funcionalización de los poliésteres empleados según la invención se puede efectuar mediante una reacción gradual con poliisocianatos para dar prepolímeros terminados en isocianato, y subsiguiente reacción con organosilanos, o mediante una reacción con un aducto de poliisocianatos y organosilanos. En el más sencillo de los casos, la reacción de poliésteres con un isocianatoalquilsilano se efectúa en una proporción OH/NCO de 1:1 a 1:1,5.

Son ejemplos de organosilanos aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, N-metilaminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptotriethoxisilano.

30 En lugar de poliésterpolioles, también se pueden emplear polímeros que portan grupos carbonato cíclicos. Éstos pueden reticular igualmente para dar poliuretanos en presencia de aminas. Además es concebible que el polímero terminado en carbonato se haga reaccionar con silanos que portan un grupo nucleófilo. Los polímeros terminados en silano resultantes se pueden hacer reaccionar igualmente en presencia de humedad. Preferentemente se emplean aminosilanos.

35 En el más sencillo de los casos, la producción del pegamento fusible según la invención se efectúa mediante mezclado de los componentes individuales en un depósito de agitación con o sin disolvente, preferentemente en la fusión. La temperatura de fusión se ajusta a la viscosidad de los componentes. Ésta se sitúa habitualmente en un intervalo de 100 a 180°C.

40 Dependiendo de la viscosidad de la respectiva formulación, los pegamentos fusibles que se endurecen con la humedad descritos anteriormente se pueden aplicar a temperaturas entre 50 y 200°C, preferentemente entre 80 y 150°C.

45 Son igualmente objeto de la presente invención pegamentos fusibles que contienen poliésteres a base de ácidos policarboxílicos y di- o polioles, que contienen ácidos dicarboxílicos de la fórmula HOOC-(CH₂)_x-COOH con $x > 10$ y dioles de la fórmula HO-(CH₂)_y-OH, con la condición de que al menos un 50 por ciento en moles de ácidos dicarboxílicos, referido a la cantidad total de componentes de ácido policarboxílico, y al menos un 50 por ciento en moles de dioles, referido a la cantidad total de di- o polioles, cumplan el requisito $x+y \geq 18$. Los pegamentos fusibles según la invención son especialmente apropiados para la producción de encolados de un gran número de sustratos, en especial para el encolado de sustratos metálicos, materiales textiles, y de modo muy especialmente preferente para el encolado de diversos materiales sintéticos. En este caso, el tipo y la extensión de encolado no están limitados. En el caso de los encolados se trata preferentemente de encolados en la industria maderera y del mueble (a modo de ejemplo encolado de montaje, así como el forrado y la laminación de láminas decorativas sobre placas de fibras), en el sector del automóvil (a modo de ejemplo forrados de láminas o materiales textiles en partes laterales de puertas, techos, asientos, así como encolados de retenedores), en la industria de la construcción, en la industria

del calzado y en la industria textil, así como en la construcción de ventanas (a modo de ejemplo para el recubrimiento de perfiles). Además, los pegamentos según la invención son apropiados en la industria del envasado, como sustancias de sellado, así como material de revestimiento.

- 5 Los pegamentos fusibles según la invención son apropiados para el empleo en sistemas tanto de un componente, como también de dos componentes. En el caso de pegamentos de un componente, la producción de la mezcla se efectúa independientemente de la aplicación de pegamento en el tiempo, en especial en un momento claramente más temprano. Tras la aplicación del pegamento de poliuretano según la invención, el endurecimiento se efectúa, a modo de ejemplo, mediante reacción inducida térmicamente o por humedad del reactivo contenido en el pegamento.
- 10 En el caso de pegamentos de dos componentes, la mezcla se produce inmediatamente antes de la aplicación de pegamento. El inconveniente de una aplicación de dos componentes frente a una aplicación de un componente es el elevado gasto técnico, así como una mayor propensión a errores, a modo de ejemplo en el mezclado.

También sin otras explicaciones se parte de que un especialista puede utilizar la anterior descripción en el sentido más amplio. Por lo tanto, las formas de realización y ejemplos preferentes se deben entender únicamente como divulgación descriptiva, en ningún caso limitante de ningún modo.

- 15 La presente invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos. De modo análogo son obtenibles formas alternativas de realización de la presente invención.

Ejemplos:

Ejemplo 1: poliéster P1 (según la invención)

- 20 Se funden 3,57 kg de 1,6-hexanodiol (30,3 mol) y 0,47 kg de monoetilenglicol (7,5 mol) junto con 1,98 kg de ácido tereftálico (11,9 mol) y 5,62 kg de diácido octadecanoico (17,9 mol) en un matraz con pieza de destilación bajo nitrógeno. A una temperatura de 240°C se destila la mayor parte de agua de reacción producida en el intervalo de cuatro a ocho horas. A continuación se añade 1 g (0,01 por ciento en peso) de un catalizador de titanio, la temperatura se baja a 230°C, y la presión en el aparato se reduce gradualmente a 10 mbar. La reacción ha concluido La reacción ha concluido al no presentarse ya grupos ácidos terminales (índice de ácido < 1 mg de KOH/g) y al alcanzarse una concentración de grupos hidroxilo terminales de 30 mg de KOH/g. El poliéster posee un punto de fusión de 72°C con una entalpía de fusión de 83 J/g.
- 25

Producción de pegamentos fusibles que se endurecen con la humedad (RHM)

Ejemplo de RHM 1

- 30 En un matraz esmerilado plano de 500 ml se funden 250 g de poliéster P1 y se secan a 130°C en vacío. Después se añaden 37 g de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), lo que corresponde a una proporción OH/NCO de 1/2, 2, y se homogeneiza rápidamente. Para la reacción completa de los reactivos se agita 45 minutos a 130°C bajo atmósfera de gas de protección. A continuación se envasa el pegamento fusible endurecible con la humedad.

Producción de muestras para la medición según la norma VDA 278:

- 35 Se funde el RHM y se extiende para dar una película delgada sobre una lámina soporte de aluminio por medio de una rasqueta en forma de caja. La película de RHM se endurece siete días a 20°C y en un 65 % de humedad relativa del aire en una cámara climática, y se prepara para la medición según las prescripciones de la norma VDA 278. El pegamento presenta un valor de VOC de 15 µg y un valor de FOG de 93 µg/g, medido según la norma VDA 278.

Ejemplo 2: poliéster 2 (no según la invención)

- 40 Se funden 3,10 kg de ácido sebácico (15,3 moles) junto con 1,99 kg de 1,6-hexanodiol (16,9 moles) y un 0,01 por ciento en peso de un catalizador de titanio en un matraz con pieza de destilación bajo nitrógeno. A una temperatura de 230°C se destila la mayor parte de agua de reacción producida en el intervalo de aproximadamente cuatro a seis horas. A continuación se reduce la presión gradualmente a 10 mbar en el aparato. La reacción ha concluido al no presentarse ya grupos ácidos terminales (índice de ácido < 1 mg de KOH/g) y al alcanzarse una concentración de grupos hidroxilo terminales de 30 mg de KOH/g. El poliéster posee un punto de fusión de 65°C con una entalpía de fusión de 110 J/g.
- 45

Ejemplo de RHM RHM2

La producción de RHM2 y de las muestras para la medición de VOC/FOG se efectúa análogamente al ejemplo RHM1 con poliéster P2 en lugar de poliéster P1.

El pegamento presenta un valor de VOC de 135 µg/g y un valor de FOG de >260 µg/g, medido según la norma VDA 278.

5 **Ejemplo 3: poliéster 3 (no según la invención)**

Se funden 4,00 kg de diácido dodecanoico (17,4 mol) junto con 1,2 kg de monoetilenglicol (19,4 mol) y un 0,01 por ciento en peso de un catalizador de titanio en un matraz con pieza de destilación bajo nitrógeno. A una temperatura de 230°C se destila la mayor parte de agua de reacción producida en el intervalo de aproximadamente cuatro a seis horas. A continuación se reduce la presión gradualmente a 10 mbar en el aparato. La reacción ha concluido al no presentarse ya grupos ácidos terminales (índice de ácido < 1 mg de KOH/g) y al alcanzarse una concentración de grupos hidroxilo terminales de 30 mg de KOH/g. El poliéster posee un punto de fusión de 83°C con una entalpía de fusión de 73 J/g.

Ejemplo de RHM RHM3

La producción de RHM3 y de las muestras para la medición de VOC/FOG se efectúa análogamente al ejemplo RHM1 con poliéster P3 en lugar de poliéster P1.

El pegamento presenta un valor de VOC de 270 µg/g y un valor de FOG de 860 µg/g, medido según la norma VDA 278.

Ejemplo 4: poliéster 4 (no según la invención)

Se funden 3,2 kg de diácido dodecanoico (13,9 mol) junto con 1,8 kg de 1,6-hexanodiol (15,3 mol) y un 0,01 por ciento en peso de un catalizador de titanio en un matraz con pieza de destilación bajo nitrógeno. A una temperatura de 230°C se destila la mayor parte de agua de reacción producida en el intervalo de aproximadamente cuatro a seis horas. A continuación se reduce la presión gradualmente a 10 mbar en el aparato. La reacción ha concluido al no presentarse ya grupos ácidos terminales (índice de ácido < 1 mg de KOH/g) y al alcanzarse una concentración de grupos hidroxilo terminales de 30 mg de KOH/g. El poliéster posee un punto de fusión de 71°C con una entalpía de fusión de 126 J/g.

Ejemplo de RHM RHM4

La producción de RHM4 y de las muestras para la medición de VOC/FOG se efectúa análogamente al ejemplo RHM1 con poliéster P4 en lugar de poliéster P1.

El pegamento presenta un valor de VOC de 15 µg/g y un valor de FOG de 598 µg/g, medido según la norma VDA 278.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Empleo de poliésteres a base de ácidos policarboxílicos y di- o polioles, que contienen ácidos dicarboxílicos de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ con $x > 10$, y dioles de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$, con la condición de que al menos un 50 por ciento en moles de ácidos dicarboxílicos, referido a la cantidad total de componentes de ácido policarboxílico, y al menos un 50 por ciento en moles de dioles, referido a la cantidad total de di- o polioles, cumplan el requisito $x+y \geq 18$, en pegamentos fusibles.
- 2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplean ácido brasílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido hexadecanodicarboxílico y ácido octadecanodicarboxílico como ácidos dicarboxílicos de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ con $x > 10$.
- 10 3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se emplean hexanodiol, nonanodiol, decanodiol y dodecanodiol como dioles de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$.
- 4.- Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, en el caso de los pegamentos fusibles, se trata de pegamentos fusibles termoplásticos.
- 15 5.- Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, en el caso de los pegamentos fusibles, se trata de pegamentos fusibles reactivos.
- 20 6.- Pegamentos fusibles que contienen poliésteres a base de ácidos policarboxílicos y di- o polioles, que contienen ácidos dicarboxílicos de la fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ con $x > 10$ y dioles de la fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$, con la condición de que al menos un 50 por ciento en moles de ácidos dicarboxílicos, referido a la cantidad total de componentes de ácido policarboxílico, y al menos un 50 por ciento en moles de dioles, referido a la cantidad total de di- o polioles, cumplan el requisito $x+y \geq 18$.
- 7.- Empleo de pegamentos fusibles según la reivindicación 6 para la producción de encolados.
- 8.- Empleo según la reivindicación 7, caracterizado por que, en el caso de los encolados, se trata de encolados en la industria maderera y del mueble, en el sector del automóvil, en la industria de la construcción, en la industria del calzado y la industria textil, así como en la construcción de ventanas.
- 25 9.- Empleo de pegamentos fusibles según la reivindicación 6 como sustancias de sellado, así como a modo de material de revestimiento.
- 10.- Empleo según una o varias de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que los pegamentos fusibles se emplean en sistemas de un componente o de dos componentes.