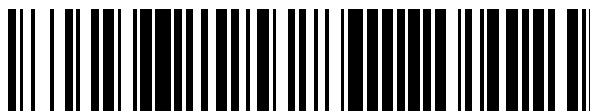


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 097**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014** **E 14001739 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019** **EP 2944661**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SLARK, ANDREW y
BERGERET, AURÉLIE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 755 097 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de fusión en caliente de poliuretano termoplástico

5 La invención se refiere a una composición de adhesivos de fusión en caliente basada en copolímeros de poliuretano termoplástico (TPU, por sus siglas en inglés) térmicamente estables que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos un poliol de poliéster específico y al menos un poliisocianato específico. El TPU tiene una relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a los grupos OH del poliol de poliéster de menos de 0,95:1 y una viscosidad de 1.000 a 100.000 mPas a 160 °C. Además, se refiere a un método de aplicación de una composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención y a usos específicos del mismo.

10 Un requisito clave para los adhesivos de fusión en caliente es su comportamiento durante la fusión, la aplicación y la adhesión después de la solidificación. Si la viscosidad del adhesivo es demasiado alta, entonces el proceso de aplicación es difícil. Si se aumenta la temperatura, la estabilidad del polímero se reduce durante la aplicación. En consecuencia, se reduce la resistencia de la unión formada.

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

20 También se sabe preparar poliuretanos no reactivos. En dicho caso, el polímero no contendrá grupos NCO reactivos, es decir, debe estar esencialmente libre de grupos NCO, por lo que los poliuretanos no reactivos pueden almacenarse sin ningún problema. Dichos poliuretanos termoplásticos se usan para fabricar artículos moldeados, tales como calzado, cables, mangueras, películas o piezas de máquinas. Dichos artículos de fabricación se usarán a temperatura ambiente, para que no proporcionen propiedades de un adhesivo.

25 Los adhesivos basados en copolímeros de poliuretano termoplástico son bien conocidos en la técnica. Estos adhesivos de fusión en caliente de poliuretano termoplástico (TPU) comprenden un poliol de poliéster o poliol de poliéter, que puede ser semicristalino, puede reaccionar con diisocianatos y, con frecuencia, es un prolongador de cadena. Como diisocianato, por lo general se usa MDI. El prolongador de cadena es normalmente un diol de peso molecular promedio en número bajo, por ejemplo, 1,4-butano diol. Con el fin de conseguir buenas propiedades mecánicas, el peso molecular promedio en número de estos TPU es alto y en general de más de 40.000 g/mol (Mn).

30 Por ejemplo, el documento US 3.538.055 A desvela un producto adhesivo de poliuretano termoplástico de componentes de poliéster que comprende 1,6-hexanodiol y un compuesto dicarboxílico alifático, un diol alifático y un diisocianato de difenilo en una proporción para proporcionar de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 105 por ciento de grupos isocianato para el número total de grupos hidroxilo y carboxilo presentes en la composición.

35 El documento US 2011/0245449 A desvela un artículo pelicular, de moldeo por inyección o extruido que comprende un poliuretano termoplástico que se obtiene a partir de un diisocianato alifático A esencialmente simétrico y al menos un compuesto B reactivo con isocianato que comprende grupos hidroxilo y/o grupos amino, como adhesivo de fusión en caliente, en el que el peso molecular promedio en número (M_n) del compuesto B es de al menos 2200 g/mol, a condición de que sea de al menos 950 g/mol si el compuesto B es un éster sebácico, se hacen reaccionar diisocianato A y compuesto B reactivo con isocianato en presencia de un catalizador para la reacción de poliadición, el TPU no comprende prolongador de cadena y el TPU tiene un índice IN inferior a 1000. Además, se desvela un método específico de unión adhesiva por fusión usando este poliuretano termoplástico.

40 El documento US 2002/120088 A desvela una composición adhesiva de fusión en caliente curable térmicamente, que comprende

45 (A) un prepolímero que tiene grupos isocianato, una masa molecular promedio en número M_n de 700 a 6000 y en la que del 50 al 100 % de los grupos isocianato reactivos del prepolímero están bloqueados, siendo dicho prepolímero el producto de reacción de

50 (1) al menos un poliéster de cadena lineal que es al menos semicristalino con
 55 (2) al menos un poliéster de cadena lineal seleccionado entre el grupo que consiste en poliésteres amorfos y poliésteres líquidos,
 60 (3) opcionalmente al menos un poliéter, y

(4) al menos un diisocianato; y

(B) al menos un componente reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en diaminas, aductos de epóxido de diaminas y polialcoholes.

5 Aunque las propiedades mecánicas de estos materiales de TPU son buenas, los materiales son difíciles de procesar. Requieren temperaturas de procesamiento de más de 160 °C, normalmente de 180 a 220 °C y tienen una viscosidad de la masa fundida muy alta, normalmente de más de 100.000 a 500.000 mPas en este intervalo de temperatura alta. Con el fin de fundir estos materiales, de manera que sean lo suficientemente blandos como para poder fluir para su aplicación, se requieren tanto altas temperaturas como altas velocidades de cizalla. Por tanto, se usan extrusoras caras para procesar estos TPU, tanto en la fabricación de estos TPU como en el uso de estos TPU. Además, estos polímeros tienen baja estabilidad térmica, es decir, cuando se mantienen a altas temperaturas de procesamiento durante más tiempo, las cadenas poliméricas se degradan a un peso molecular más bajo, dando como resultado una reducción sustancial tanto de la viscosidad de la masa fundida como de las propiedades mecánicas. Como resultado de la viscosidad muy alta, las velocidades de cizalla altas en la fabricación y la mala estabilidad térmica, estos TPU no pueden usarse en equipos de aplicación convencionales para adhesivos de fusión en caliente termoplásticos típicos.

20 Se conocen materiales de TPU con viscosidad de la masa fundida más baja en el intervalo de 5.000 a 40.000 mPas a 140 °C para la laminación de láminas flexibles. Sin embargo, dichos materiales son muy blandos, tienen una cohesión relativamente baja, propiedades mecánicas relativamente bajas, bajas fuerzas de unión y baja resistencia al calor, lo que los hace inadecuados para muchas aplicaciones.

25 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un adhesivo de fusión en caliente mejorado basado en TPU, que proporcione una baja viscosidad de aplicación en combinación con una mayor estabilidad térmica del TPU fundido y una alta adhesión/cohesión. Además, es un objetivo proporcionar un adhesivo de fusión en caliente con mayor estabilidad térmica que esté esencialmente libre de monómeros de isocianato. Además, un objeto adicional de la presente invención es la provisión de un adhesivo de fusión en caliente basado en TPU que no requiera una extrusora para aplicar el TPU como adhesivo.

30 Los objetos se resuelven mediante un adhesivo de fusión en caliente que comprende un copolímero de poliuretano termoplástico (TPU) que tiene una relación NCO:OH de menos de 0,95:1 y una viscosidad de 1.000 a 100.000 mPas a 160 °C y es térmicamente estable. Además, cuando mejora la estabilidad térmica del TPU, el proceso de aplicación se facilita sorprendentemente. En este sentido, se ha descubierto sorprendentemente que los adhesivos de la presente invención pueden usarse en equipos de procesamiento convencionales sin la necesidad de alto calor y cizalla. En particular, estos materiales pueden usarse en equipos de procesamiento convencionales a bajas velocidades de cizalla utilizados para procesar otros adhesivos de fusión en caliente termoplásticos, tales como poliolefinas, cauchos, EVA, acrílicos. Además, puede usarse adhesivo fundido durante un período de tiempo más largo en comparación con los adhesivos de TPU comunes de la técnica anterior.

40 Un adhesivo de acuerdo con la invención es un adhesivo de fusión en caliente termoplástico. Es fundible pero está esencialmente libre de grupos funcionales reactivos que puedan reticularse después de la aplicación. El adhesivo consistirá en un poliuretano termoplástico (TPU) y aditivos adicionales que se definirán en detalle a continuación.

45 En la presente memoria descriptiva, las expresiones "un" y "una" y "al menos uno" son iguales a la expresión "uno o más" y pueden emplearse indistintamente.

50 La expresión "esencialmente libre" dentro del contexto de la presente invención ha de interpretarse como que el compuesto respectivo está contenido en la composición en una cantidad de menos del 5 % en peso, el 4 % en peso, el 3 % en peso, el 2 % en peso, el 1,5 % en peso, el 1 % en peso, el 0,75 % en peso, el 0,5 % en peso, el 0,25 % en peso o el 0,1 % en peso, basada en el peso total de la composición, en la que las cantidades son respectivamente más preferidas en orden descendente. Por ejemplo, el 4 % en peso es más preferido que el 5 % en peso y el 3 % en peso es más preferido que el 4 % en peso.

55 Ha de interpretarse que la abreviatura "TPU" significa "al menos un TPU" a menos que se indique explícitamente lo contrario.

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

65 En particular, la presente invención se refiere a una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende un copolímero de poliuretano termoplástico, en la que el copolímero de poliuretano termoplástico comprende un producto de reacción de al menos un poliol de poliéster obtenido mediante la condensación de uno o más alcoholes polihídricos con de 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono; y opcionalmente un prolongador de cadena; y

al menos un poliisocianato que se selecciona entre 4,4'-difenilmetanodiisocianato, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, diisocianato de tolueno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de di y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de dodecano, diisocianato de ácido graso dimérico, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 5 butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato, 1,12-diisocianato-dodecano, 4,4'-dicitlohexilmetanodiisocianato, diisocianato de 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano, MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, di y tetraalquildifenilmetano-diisocianato y combinaciones de los mismos;

10 en la que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a los grupos OH del polioli de poliéster es inferior a 0,95:1;

en la que la viscosidad del copolímero de poliuretano termoplástico es de 1.000 a 100.000 mPas a 160 °C;

en la que el copolímero de poliuretano termoplástico es térmicamente estable y

15 en la que la estabilidad térmica se define como un cambio de viscosidad de menos del $\pm 10\%$ en comparación con la viscosidad inicial del copolímero de poliuretano termoplástico después de 6 horas a 160 °C, en la que el al menos un polioli de poliéster comprende

a) al menos un polioli de poliéster semicristalino que tiene un punto de fusión (T_f) de 40 a 150 °C; y

20 b) al menos un polioli de poliéster no cristalino; y

en la que el punto de fusión (T_f) y la viscosidad se miden como se describe en la sección de ejemplos de la descripción.

Además, la invención se refiere a un método de aplicación de una composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención a un sustrato, que comprende las etapas de

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

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

30 3) aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente mediante una boquilla, rodillo o cabezal de pulverización sobre el sustrato.

Además, la presente invención también se refiere al uso de la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención en encuadernación de libros, unión de madera, laminación plana, embalaje flexible, envoltura de perfiles, bandas de borde, laminación textil, moldeo a baja presión y zapatos.

35 Se exponen realizaciones preferidas adicionales de la invención en las reivindicaciones.

40 El TPU de acuerdo con la presente invención tiene una relación NCO:OH de menos de 0,95:1. En realizaciones preferidas, la relación NCO:OH está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite superior seleccionado entre menos de 0,95:1, 0,9:1, 0,85:1, 0,8:1, 0,75:1 o 0,7:1 y que tiene un límite inferior seleccionado entre 0,65:1, 0,7:1, 0,75:1, 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1. En realizaciones más preferidas, la relación NCO:OH está en el intervalo de 0,7:1 a 0,9:1. En las realizaciones más preferidas, la relación NCO:OH es de 0,75:1 a 0,85:1.

45 El TPU de acuerdo con la presente invención tiene una viscosidad de 1.000 a 100.000 mPas a 160 °C. En realizaciones preferidas, la viscosidad está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 7.500, 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000 y 70.000 mPas y un límite superior seleccionado entre 100.000, 90.000, 80.000, 70.000, 60.000, 50.000, 45.000, 40.000, 35.000, 30.000, 25.000 y 20.000 mPas. En realizaciones más preferidas, la viscosidad está entre 2.000 y 70.000 mPas. En las realizaciones más preferidas, la viscosidad está entre 3.000 y 50.000 mPas.

50 El TPU de acuerdo con la presente invención es térmicamente estable. La estabilidad térmica se define como un cambio de viscosidad de menos del $\pm 10\%$ en comparación con la viscosidad inicial del TPU después de 6 horas a 160 °C. La viscosidad se mide como se expone en la sección de ejemplos a continuación.

55 Los componentes principales del TPU de acuerdo con la invención son polioles de poliéster. Estos incluirán polioles de poliéster cristalinos o semicristalinos que en la presente invención se denominan polioles de poliéster semicristalinos y polioles de poliéster no cristalinos que incluyen polioles de poliéster líquidos y polioles de poliéster sólidos amorfos. Los polioles de poliéster son bien conocidos por los expertos y pueden obtenerse mediante una reacción de ácidos policarboxílicos y polioles. De este modo, es posible incluir pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales o ácidos carboxílicos en las reacciones con el fin de incorporar la ramificación sin reticulación. Para obtener polioles de poliéster lineales se prefiere que la mayor parte de los monómeros sean componentes difuncionales. Las propiedades de los polioles de poliéster pueden ajustarse de acuerdo con el tipo de comonómeros. Los expertos en la materia saben bien cómo preparar polioles de poliéster semicristalinos y no cristalinos. El poliéster contendrá al menos dos grupos hidroxilo. Las propiedades del poliéster pueden ser diseñadas por los diferentes 60 componentes. Por ejemplo, un solo diol alifático lineal y un diácido alifático lineal tenderán a proporcionar polímeros semicristalinos. Puede obtenerse un punto de fusión creciente mediante el aumento de la longitud de la cadena de 65

carbono en el diácido o mediante el uso de diácidos aromáticos simétricos. Pueden obtenerse materiales más amorfos mediante el aumento del número de comonomeros o la incorporación de comonomeros alifáticos ramificados. Los polioles de poliéster pueden comprender grupos funcionales adicionales como NH o COOH que también pueden reaccionar con el uno o más isocianatos. Se describen monómeros adecuados para la preparación a continuación.

5 El al menos un poliol de poliéster de la presente invención se obtiene mediante la condensación de uno o más alcoholes polihídricos con 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono; y opcionalmente un prolongador de cadena.

10 Los componentes del TPU se seleccionan de una forma de manera que se obtengan preferentemente poliuretanos lineales. Con el fin de obtener un TPU que esté esencialmente libre de grupos NCO, la cantidad de los grupos NCO (equivalentes) en el uno o más isocianatos se selecciona para que sea inferior a la cantidad (equivalentes) de los grupos OH, NH, COOH de los polioles de poliéster.

15 El al menos un poliol de poliéster que está comprendido en el TPU de acuerdo con la invención comprende

a) al menos un poliol de poliéster semicristalino que tiene un punto de fusión (T_f) de 40 a 150 °C, preferentemente de 60 a 140 °C, más preferentemente de 80 a 140 °C (como se determina mediante CDB como se define a continuación), y

20 b) al menos un poliol de poliéster no cristalino.

El al menos un poliol de poliéster semicristalino de acuerdo con el punto a) tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n , medido mediante CPG como se define a continuación) de más de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el M_n está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre más de 750, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000, 7.000, 8.000, 9.000 y 9.500 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9.000, 8.000, 7.000, 6.000, 5.000, 4.500, 4.000, 3.500, 3.000, 2.500, 2.000 y 1.000 g/mol. En realizaciones aún más preferidas, el intervalo es de 1.000 a 7.000 g/mol. En las realizaciones más preferidas, el intervalo es de 1.000 a 5.000 g/mol. La composición de este poliol de poliéster puede seleccionarse entre los monómeros de ácido y diol que se enumeran a continuación, que forman un poliéster cristalino. Preferentemente, se usan componentes de diol que incluyen dioles alifáticos, tales como 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

La composición adhesiva de fusión en caliente contiene en realizaciones preferidas el poliol de poliéster de acuerdo con el punto a) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del TPU. En realizaciones más preferidas, el poliol de poliéster de acuerdo con el punto a) está contenido del 10 al 40 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 15 al 30 % en peso.

La composición adhesiva de fusión en caliente contiene en realizaciones preferidas el poliol de poliéster de acuerdo con el punto b) del 10 al 90 % en peso, basado en el peso total del TPU. En realizaciones más preferidas, el poliol de poliéster de acuerdo con el punto b) está contenido del 20 al 80 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 30 al 60 % en peso. Estos polioles de poliéster no cristalinos tienen preferentemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 50 a -70 °C, más preferentemente de 30 a -60 °C, mucho más preferentemente de 20 a -50 °C. Los polioles de poliéster no cristalinos pueden ser preferentemente polioles de poliéster líquidos, que preferentemente tienen una viscosidad de 500 a 50.000 mPas a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

45 El al menos un poliol de poliéster no cristalino de acuerdo con el punto b) comprende preferentemente

c) un poliol de poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de menos de 750 g/mol; y

50 d) un poliol de poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 750 g/mol.

El al menos un poliol de poliéster no cristalino de acuerdo con el punto c) tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n , medido mediante CPG como se define a continuación) de menos de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el M_n está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 200, 300, 400, 500, 600 y 700 g/mol y un límite superior seleccionado entre 740, 700, 600, 500, 450, 400, 350, 300 y 250 g/mol. En realizaciones más preferidas, el intervalo es de 700 a 250 g/mol. En las realizaciones más preferidas, el intervalo es de 600 a 300 g/mol. La composición de este poliol de poliéster puede seleccionarse entre los monómeros de ácido y diol que se enumeran a continuación, que forman un poliéster no cristalino. Son componentes de diol empleados preferentemente etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

60 El al menos un poliol de poliéster no cristalino de acuerdo con el punto d) tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n , medido mediante CPG como se define a continuación) de más de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el M_n está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 760, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000, 7.000, 8.000, 9.000, 9.500 y 9.750 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9.000, 8.000, 7.000, 6.000, 5.000, 4.500, 4.000, 3.500, 3.000, 2.500, 2.000 y 1.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el intervalo es de 1.000 a 7.000 g/mol.

En las realizaciones más preferidas, el intervalo es de 1.000 a 5.000 g/mol. La composición de este poliol de poliéster puede seleccionarse entre los monómeros de ácido y diol que se enumeran a continuación, que forman un poliéster no cristalino. Preferentemente, se usan componentes de diol que incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

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

La composición adhesiva de fusión en caliente contiene en realizaciones preferidas el poliol de poliéster de acuerdo con el punto d) del 10 al 60 % en peso, basado en el peso total del TPU. En realizaciones más preferidas, el poliol de poliéster de acuerdo con el punto d) está contenido del 20 al 50 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 25 al 50 % en peso.

En realizaciones más preferidas, la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la invención comprende del 10 al 30 % en peso de compuesto a); del 10 al 35 % en peso de compuesto c); del 10 al 35 % en peso de compuesto d); y del 10 al 25 % en peso del al menos un poliisocianato, basado en el peso total del TPU.

Los polioles de poliéster de acuerdo con la presente invención se forman a través de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 30, preferentemente de 2 a 14, átomos de carbono. Los polioles adecuados incluyen alquilenoles, en particular alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de carbono, que presentan hasta cuatro, preferentemente dos, grupos OH; éteres de glicol; y polioles alicíclicos. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, tal como 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, glicerol monoalil éter, glicerol monoetil éter, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares. Los polioles pueden usarse por separado o en mezcla. Tienen preferentemente un peso molecular de 100 a 750 g/mol, su funcionalidad es preferentemente 2 o 3.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido orto-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido trimellítico, ácido tricarbálico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico y los anhídridos de ácido correspondientes, cloruros de ácido y ésteres de ácido tales como anhídrido ftálico, cloruro de ftaloilo y el éster dimetilico del ácido ftálico. También pueden usarse ácidos grasos diméricos, donde son el producto de dimerización de ácidos mono o poliinsaturados y/o ésteres de los mismos. Son ácidos grasos diméricos preferidos los dímeros de C10 a C30, más preferentemente ácidos de C14 a C22 carbonos. Los ácidos grasos diméricos adecuados incluyen los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico y ácido elaídico. Los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidas en la hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semilla de algodón y aceite de resina, también pueden usarse. Además de los ácidos grasos diméricos, la dimerización por lo general da como resultado cantidades variables de ácidos grasos oligoméricos y restos de ácidos grasos monoméricos. Los ácidos grasos diméricos adecuados tienen un contenido de ácido de dímero superior al 75 % en peso basado en el peso total del material de partida de ácido graso dimérico.

Son polioles de poliéster adecuados adicionales los polioles de policarbonato. Los polioles de policarbonato pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de dioles, como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o mezclas de dos o más de ellos con diarilcarbonatos. Los poliésteres a base de ϵ -caprolactona también son adecuados. También son adecuados los polioles de poliéster, que contienen uno o más grupos uretano en la cadena polimérica.

Otros polioles de poliéster útiles incluyen, por ejemplo, polioles derivados de oleoquímicos y la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasa que contiene ácido graso insaturado al menos parcialmente olefínico y al menos un alcohol que contiene de 1 átomo de carbono a 12 átomos de carbono, seguida de transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para formar polioles de éster alquílico que tienen de 1 átomo de carbono a 12 átomos de carbono en la cadena alquílica.

Los polioles de poliéster disponibles en el mercado que pueden usarse en la práctica de la invención incluyen poliésteres semicristalinos o no cristalinos. Para la presente invención se entenderá que la expresión poliol de poliéster incluirá también poliéster, que comprende al final de la cadena polimérica grupos amino o grupos carboxílicos. Pero el grupo preferido de dicho poliéster son los dioles de poliéster.

Los ácidos policarboxílicos preferidos son los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos que no contienen más de

14 átomos de carbono y los ácidos dicarboxílicos aromáticos que no contienen más de 14 átomos. En realizaciones más preferidas, el al menos un polioliol de poliéster comprende un orto-ftalato. Debe entenderse que "que comprende orto-ftalato" en este contexto ha de interpretarse como que el término "orto-ftalato" también incluye derivados del mismo, es decir, el polioliol de poliéster se obtiene haciendo reaccionar una mezcla que incluye, al menos uno de entre

5 orto-ftalato, anhídrido ftálico o derivados de los mismos, o combinaciones de los mismos. En realizaciones aún más preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el polioliol de poliéster de acuerdo con el punto b). En las realizaciones más preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el polioliol de poliéster de acuerdo con el punto c).

El al menos un poliisocianato se selecciona entre 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), diisocianato de 2,2'-difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), tolueno-diisocianato (TDI), diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de di y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de dodecano, diisocianato de ácido graso dimérico, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato, 1,12-diisocianato-dodecano, 4,4-dicitlohexilmetanodiisocianato, diisocianato de 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado ([H]12MDI (hidrogenado) o [H]6MDI (parcialmente hidrogenado)), xililendiisocianato (XDI), tetrametil-xililendiisocianato (TMXDI), di y tetraalquildifenilmetano-diisocianato y combinaciones de los mismos.

20 Pueden usarse mezclas de isocianatos alifáticos o aromáticos. Más preferentemente se usan diisocianatos aromáticos.

La composición adhesiva de fusión en caliente contiene, en realizaciones preferidas, el isocianato del 5 al 40 % en peso, basado en el peso total del TPU. En las realizaciones más preferidas, el isocianato está contenido del 10 al 30 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 10 al 25 % en peso.

25 El TPU de acuerdo con la presente invención puede comprender opcionalmente un prolongador de cadena. Un prolongador de cadena de acuerdo con la invención es una molécula orgánica de cadena corta con un peso molecular definido único, específico, que tiene un peso molecular de menos de 250 g/mol y es bien conocido por el experto. Se desvelan compuestos de ejemplo, por ejemplo, en el apéndice 1, página 448, del "*The Polyurethanes Handbook*", editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons 2002. Son compuestos de ejemplo alcanos dioles, por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol o dioles similares, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo, cicloalquilo, fenilo o éter. Estos prolongadores de cadena no son oligoméricos ni poliméricos. En una realización preferida adicional, el TPU está esencialmente libre de prolongador de cadena.

35 El TPU puede comprender adicionalmente un polioliol de poliéter tal como poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) o poli(tetrametilenglicol). El experto conoce los polioles de poliéter y, por ejemplo, se desvelan compuestos de ejemplo en "*The Polyurethanes Handbook*", Capítulo 6, editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons 2002.

40 En una realización preferida adicional, el TPU está esencialmente libre de poliéterpolioliol. Además, en una realización preferida, el TPU está esencialmente libre de poliéterpolioliol y prolongador de cadena.

45 La fabricación del TPU es bien conocida en la técnica y puede realizarse en cualquier recipiente de reacción que pueda calentarse. En un proceso típico, los componentes de polioliol se mezclan entre sí como una masa fundida secándose opcionalmente la composición resultante, y aplicándose opcionalmente un vacío hasta que el contenido de humedad sea inferior a 250 ppm. Posteriormente, los isocianatos se añaden a la mezcla de polioliol y esta mezcla se hace reaccionar. El experto en la materia sabe cómo determinar la temperatura y el tiempo para completar la reacción. El TPU puede fabricarse en disolventes, pero esto no se prefiere porque el disolvente debe retirarse antes de usar el TPU como masa fundida en caliente.

50 El TPU tiene preferentemente un peso molecular (M_n) de 5.000 a 40.000 g/mol, más preferentemente de 10.000 a 30.000 g/mol.

55 El adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención contendrá al menos un TPU como se ha desvelado anteriormente. Una composición adhesiva de acuerdo con la invención comprende preferentemente del 50 al 99,9 % en peso de un TPU de acuerdo con la invención. Más preferentemente, la composición comprende del 60 al 95 % en peso de un TPU, mucho más preferentemente del 75 al 90 % en peso.

60 Puede contener otros aditivos que son conocidos en la técnica. El término "aditivo" incluye colorantes, cargas (por ejemplo, silicatos, talco, carbonatos de calcio, arcillas o negro de carbón), agentes tixotrópicos (por ejemplo, bentonas, ácidos silícicos pirógenos, derivados de urea, fibras cortas de lámina o de pulpa), pastas de color y/o pigmentos, aditivos de conductividad (por ejemplo, negros de humo de conductividad o perclorato de litio), plastificantes, adherentes, otros polímeros termoplásticos, que son diferentes del TPU de acuerdo con la invención, estabilizantes, promotores de la adhesión, aditivos reológicos, ceras y cualquier combinación de los mismos.

65 La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de aditivos, basado en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas están

contenidos del 5 al 40 % en peso, mucho más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

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

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

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

20 La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de al menos otro polímero termoplástico, que es diferente del TPU de acuerdo con la presente invención, basado en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas están contenidos del 5 al 40 % en peso, mucho más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

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

30 Las composiciones adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención pueden contener plastificantes, a condición de que estos plastificantes no interfieran con la capacidad de fusión en caliente del adhesivo, tales como ftalatos, benzoatos, ésteres de sacarosa y sulfonamidas. A modo de ejemplo, pueden mencionarse los plastificantes de ftalato líquidos, plastificantes a base de ésteres aromáticos, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico o también plastificantes sólidos tales como ftalato de dicitclohexilo, dibenzoato de ciclohexano dimetanol y similares. También son adecuados otros plastificantes tales como isobutirato de acetato de sacarosa, orto/para-toluenosulfonamida o N-etil-orto-toluenosulfonamida.

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

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

50 La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 10 % en peso de estabilizante, basado en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas están contenidos del 0,2 al 5 % en peso, mucho más preferentemente del 0,5 al 3 % en peso.

55 Como promotores de adhesión, pueden usarse preferentemente silanos organofuncionales, ya sea en forma monomérica, oligomérica o polimérica. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 10 % en peso de promotor de adhesión, basado en el peso total de la composición. En realizaciones más preferidas, están contenidos del 0,2 al 5 % en peso, mucho más preferentemente del 0,5 al 3 % en peso.

60 La fabricación de la composición adhesiva puede realizarse como se sabe en la técnica. El TPU de acuerdo con la invención se fabrica y después se mezcla con los diferentes componentes y aditivos. Esto puede hacerse en cualquier dispositivo conocido, por ejemplo, reactor discontinuo, extrusora, mezcladora, amasadora o máquinas similares. También es posible añadir algunos ingredientes al polioliol de poliéster antes de la reacción con el isocianato, a condición de que los materiales funcionales en los aditivos no interfieran con la reacción entre el polioliol y el isocianato.

65 El adhesivo de acuerdo con la invención es una masa fundida no reactiva termoplástica. La composición se hace con un exceso de componentes de polioliol, el TPU está esencialmente libre de isocianatos monoméricos y sin reaccionar. Por tanto, se reduce el riesgo de usar adhesivos peligrosos. Tras enfriarse, la capa adhesiva formará las fuerzas cohesivas y adhesivas. Como no se requiere reticulación química para desarrollar la unión adhesiva completa, esto

mejora la facilidad de procesamiento de los productos unidos con dicho adhesivo de fusión en caliente.

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

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

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

15 La temperatura de fusión en la etapa 1) es preferentemente inferior a 160 °C, más preferentemente por debajo de 150 °C.

20 El adhesivo de la presente invención puede usarse en todas las áreas en las que se aplican adhesivos de fusión en caliente comunes. Debido a sus propiedades, el adhesivo de la presente invención es particularmente útil en la industria de la encuadernación, unión de madera, laminación plana, embalaje flexible, envoltura de perfiles, bandas de borde, laminación textil, moldeo a baja presión y zapatos.

Sección de ejemplo

25 Los siguientes métodos de medición se emplean en la presente invención.

Preparación de TPU

30 Se pesaron polioles de poliéster Irganox 1010 en un matraz de vidrio y se calentaron a 120 °C con agitación mecánica. El matraz se selló y se aplicó vacío durante 1 hora (presión 2-5 mbar (2-5 hPa)) a través de una bomba de vacío para retirar el agua. Se añadió MDI en escamas y se dejó reaccionar con los grupos hidroxilo a 130 °C. A la reacción le siguió espectroscopía infrarroja hasta que desapareció la absorción de NCO a 2200 cm⁻¹.

Punto de fusión y Tv

35 Esto se determinó usando una microbáscula capaz de medir hasta ±0,01 mg y una unidad de CDB Mettler Toledo TA Instruments Q100/Q1000. La CDB se calibró usando un patrón de indio. Se pesaron de 10 a 15 mg de muestra en un recipiente de CDB de aluminio y la tapa se fijó de forma segura. La temperatura de la cámara de CDB se ajustó a 40 °C antes de su uso. El recipiente de muestra y el recipiente de referencia (blanco) se colocaron en la cámara de célula de CDB. La temperatura se redujo a -50 °C a una velocidad de enfriamiento de 15 °C por minuto. La temperatura se mantuvo a -50 °C y después se aumentó a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto. La Tv se obtuvo de una inflexión en el flujo de calor, mientras que la Tf se obtuvo de un pico en el flujo de calor.

Determinación del peso molecular

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

55 Viscosidad de la masa fundida

60 La viscosidad de la masa fundida se midió usando un viscosímetro Brookfield modelo RVDV-1+ con un controlador de temperatura Modelo 106 y una unidad Thermosel, calibrado con aceite patrón de viscosidad. Se pesaron de 10 a 12 g de adhesivo en un tubo de viscosímetro de aluminio desechable. El tubo se insertó en el viscosímetro y se dejó equilibrar durante 30 minutos a 160 °C. El husillo precalentado n.º 27 se insertó en el adhesivo y se dejó rotar durante 30 minutos a 160 °C; la velocidad de rotación se cambió de acuerdo con el intervalo de viscosidad medido. Después se midió la viscosidad inicial V1 a 160 °C.

Estabilidad térmica

65 La muestra se mantuvo en el viscosímetro a una temperatura constante de 160 °C (± 1 °C) durante 6 horas. Después

ES 2 755 097 T3

se midió la viscosidad V2 a 160 °C y se calculó el cambio en la viscosidad durante el período de 6 horas como:

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

5 Tiempo de abertura

El adhesivo se precalentó a 160 °C y se aplicó una película de 150 µm de espesor a MDF (tablero de fibra de densidad media, por sus siglas en inglés) usando un bloque de recubrimiento metálico precalentado. El tiempo se estableció en t = 0. A intervalos de 5 a 10 segundos, se aplicó una tira de papel al adhesivo con la presión del dedo sobre la superficie del papel en contacto con el adhesivo. Después de unos minutos, se retiró el papel. El límite de tiempo de abertura se produce cuando no hay rasgadura del papel como resultado de la falta de humectación adecuada del papel por el adhesivo.

Adhesión

El TPU se calentó durante 30 minutos en un horno a 160 °C y se hizo una película con un bloque de recubrimiento de metal (25 mm de ancho, x 0,25 mm de espesor). Después, las películas se acondicionaron a temperatura ambiente durante tres días. Después de tres días, se colocó una tira adhesiva (10 cm de largo) entre dos tiras de papel de las mismas dimensiones. Se precalentó un tablero de madera a 180 °C durante 2 minutos y las muestras se colocaron sobre el tablero en el horno a 180 °C durante 1 minuto. El tablero y las muestras se retiraron del horno y se aplicó un rodillo de 2 kg sobre la muestra. Las muestras se dejaron durante tres días a temperatura ambiente y los dos trozos de papel se separaron para exponer la tira adhesiva. Se obtiene el 100 % de adhesión si la tira adhesiva está completamente cubierta por el papel restante (promedio de 3 mediciones). El papel era de 130 g/m² de grano cruzado, recubierto e impreso.

Poliéster semicristalino A1, copolímero de hexano diol y ácido adípico, M_n = 4065 g por mol, T_f = 55 °C

Poliéster semicristalino A2, copolímero de dietilenglicol y ácido tetradecanoico, M_n = 3740 g por mol, T_f = 90 °C

Poliéster semicristalino A3, copolímero de hexano diol, ácido adípico y ácido tereftálico, M_n = 3815 g por mol, T_f = 110 °C

Poliéster no cristalino B1, copolímero de dietilenglicol, ácido adípico y ácido isoftálico M_n = 1910 g por mol, T_v = -25 °C

Poliéster no cristalino B2, copolímero de etilenglicol, neopentil glicol, ácido sebácico y ácido isoftálico, M_n = 1875 g por mol, T_v = -25 °C

Poliéster no cristalino B3, copolímero de dietilenglicol y anhídrido ftálico, M_n = 568 g por mol

1,4-butanodiol

1,12-dodecanodiol

4,4' MDI

Irganox® 1010 (antioxidante)

En los ejemplos, % se refiere al % en peso basado en la composición total.

TPU 1 (inventivo)	NCO/OH = 0,83
A1	24,9 %
B1	29,6 %
B3	29,6 %
MDI	15,4 %
Irganox 1010	0,5 %

TPU 2 (inventivo)	NCO/OH = 0,91
B1	48,9 %
B3	32,0 %
MDI	18,6 %
Irganox 1010	0,5 %

ES 2 755 097 T3

TPU 3 (inventivo) NCO/OH = 0,83
 A2 25,0
 B1 9,9 %
 B2 19,8 %
 B3 29,7 %
 MDI 15,1 %
 Irganox 1010 0,5 %

TPU 4 (inventivo) NCO/OH = 0,83
 A3 25,0
 B1 9,9 %
 B2 19,8 %
 B3 29,7 %
 MDI 15,1 %
 Irganox 1010 0,5 %

TPU 5 (inventivo) NCO/OH = 0,87
 A1 24,9 %
 B1 29,5 %
 B3 29,5 %
 MDI 15,6 %
 Irganox 1010 0,5 %

- 5 TPU C1 (comparativo), Pearlbond® D12C75, Lubrizol
 TPU C2 (comparativo), Sheenthan® AH-780L, Taiwan Sheen Soon

Material	Viscosidad de la masa fundida (mPas)	Cambio de viscosidad (+/- %)
TPU 1	24.275	-2,2
TPU 2	74.500	-1,5
TPU 3	17.500	-2,9
TPU 4	20.550	-1,8
TPU 5	13.835	-6,8
TPU C1	281.000	-84
TPU C2	102.000	-74

Material	Tiempo de abertura (s)	Adhesión (%)
TPU 5	90	100
TPU C2	10	35

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende un copolímero de poliuretano termoplástico, en la que el copolímero de poliuretano termoplástico comprende un producto de reacción de al menos un polioliol de poliéster obtenido por la condensación de uno o más alcoholes polihídricos con 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono; y opcionalmente un prolongador de cadena; y al menos un poliisocianato que se selecciona entre 4,4'-difenilmetanodiiisocianato, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, diisocianato de tolueno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de di y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de dodecano, diisocianato de ácido graso dimérico, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, dicitclohexilmetanodiiisocianato, 1,12-diisocianato-dodecano, 4,4-dicitclohexilmetanodiiisocianato, diisocianato de 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano, MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, di y tetraalquildifenilmetano-diisocianato y combinaciones de los mismos;
- 5 en la que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a los grupos OH del polioliol de poliéster es inferior a 0,95:1;
- 10 en la que la viscosidad del copolímero de poliuretano termoplástico es de 1.000 a 100.000 mPas a 160 °C;
- 15 en la que el copolímero de poliuretano termoplástico es térmicamente estable; y
- 20 en la que la estabilidad térmica se define como un cambio de viscosidad de menos del $\pm 10\%$ en comparación con la viscosidad inicial del copolímero de poliuretano termoplástico después de 6 horas a 160 °C, en la que el al menos un polioliol de poliéster comprende
- 25 a) al menos un polioliol de poliéster semicristalino que tiene un punto de fusión (T_f) de 40 a 150 °C; y
b) al menos un polioliol de poliéster no cristalino, y
- en la que el punto de fusión (T_f) y la viscosidad se miden como se describe en la sección de ejemplos de la descripción.
2. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- 30 el al menos un polioliol de poliéster no cristalino b) comprende
- 35 c) un polioliol de poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de menos de 750 g/mol; y
d) un polioliol de poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 750 g/mol.
3. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el al menos un polioliol de poliéster comprende un orto-ftalato.
4. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de poliuretano termoplástico tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 5.000 a 40.000 g/mol.
- 40 5. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición contiene el compuesto a) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del copolímero de poliuretano termoplástico.
- 45 6. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que la composición contiene el compuesto c) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del copolímero de poliuretano termoplástico.
- 50 7. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que la composición contiene el compuesto d) del 10 al 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de poliuretano termoplástico.
- 55 8. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el copolímero de poliuretano termoplástico comprende
del 10 al 30 % en peso de compuesto a);
del 10 al 40 % en peso de compuesto c);
del 10 al 40 % en peso de compuesto d); y
60 del 10 al 25 % en peso del al menos un poliisocianato, basado en el peso total del copolímero termoplástico.
9. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende del 50 al 99,9 % en peso del copolímero de poliuretano termoplástico, basado en el peso total de la composición.
- 65 10. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la

que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende del 0,1 al 50 % en peso de aditivos, basado en el peso total de la composición.

- 5 11. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende del 0,1 al 50 % en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un compuesto seleccionado entre adherentes, cargas, plastificantes y polímeros termoplásticos adicionales, que son diferentes del copolímero de poliuretano termoplástico o una combinación de los mismos.
- 10 12. La composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende del 0,1 al 10 % en peso de al menos un compuesto seleccionado entre estabilizantes y promotores de adhesión o una combinación de los mismos, basado en el peso total de la composición.
- 15 13. Un método de aplicación de una composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a un sustrato, que comprende las etapas de
- 20 1) fundir la composición adhesiva de fusión en caliente en un recipiente calentado sin agitación o cizalla;
2) bombear la composición adhesiva de fusión en caliente fundida de la etapa 1) mediante una bomba de engranajes o pistones a través de una manguera calentada; y
3) aplicar la composición adhesiva de fusión en caliente mediante una boquilla, rodillo o cabezal de pulverización sobre el sustrato.
- 25 14. Uso de la composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en encuadernación de libros, unión de madera, laminación plana, embalaje flexible, envoltura de perfiles, bandas de borde, laminación textil, moldeo a baja presión y zapatos.