

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 667**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/72** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C09J 175/06** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/30** (2006.01)

**B29B 7/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2016 E 16196733 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021 EP 3315527**

54 Título: **Adhesivo termofusible curable por humedad con bajo contenido de monómeros de diisocianato, menor adhesividad en reposo y alta estabilidad térmica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.10.2021**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
Zugerstrasse 50  
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**JANKE, DOREEN;  
BIEN, KATHRIN y  
SCHMIDER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 870 667 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 termofusible curable por humedad con bajo contenido de monómeros de diisocianato, menor adhesividad en reposo y alta estabilidad térmica

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a adhesivos termofusibles curables por humedad que tienen un bajo contenido de monómeros de diisocianato y una menor adhesividad en reposo y al uso de tales adhesivos para prerrevestir láminas.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Los adhesivos termofusibles son adhesivos sin disolventes, que son sólidos a temperatura ambiente y que se aplican al sustrato que se debe unir en forma de una masa fundida. Después de enfriar, el adhesivo se solidifica y forma una unión adhesiva con el sustrato a través de la unión que se produce físicamente. Los adhesivos termofusibles convencionales son adhesivos no reactivos, que se ablandan de nuevo con el calentamiento y, por lo tanto, no son adecuados para su uso a temperaturas elevadas. Los adhesivos termofusibles reactivos contienen polímeros con grupos reactivos que permiten el curado del adhesivo entrecruzando químicamente los polímeros. Debido a la matriz polimérica curada, los productos termofusibles reactivos no se ablandan con el calentamiento y, por lo tanto, estos adhesivos son adecuados para su uso también a temperaturas elevadas. El curado de los polímeros se puede iniciar, por ejemplo, calentando o exponiendo la composición a la humedad atmosférica o al agua. Los adhesivos termofusibles curables por humedad contienen típicamente polímeros funcionalizados con grupos isocianato o silano, que permiten el entrecruzamiento de las cadenas de polímero al entrar en contacto con agua, tal como la humedad atmosférica.

20 Los adhesivos termofusibles reactivos de poliuretano (PU-RHM) consisten principalmente en prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato, que se han obtenido haciendo reaccionar polioles adecuados, típicamente dioles, con un exceso estequiométrico de poliisocianatos, típicamente diisocianatos. Cuando se ponen en contacto con agua, los grupos isocianato residuales de los prepolímeros de poliuretano forman ácido carbámico, que es inestable y se descompone en una amina y dióxido de carbono. La amina reacciona rápidamente con otros grupos isocianato para formar enlaces urea. Estos adhesivos desarrollan una alta fuerza adhesiva inicial inmediatamente después de la aplicación al enfriarse y adquieren sus propiedades finales, especialmente la estabilidad térmica y la resistencia a las influencias ambientales mediante el proceso de curado gradual.

30 Debido a la distribución de tamaños de oligómeros presente en una síntesis de poliuretano que comprende la reacción de polioles con un exceso estequiométrico de poliisocianatos, los adhesivos PU-RHM contienen típicamente cantidades significativas de isocianatos o poliisocianatos monoméricos que no han reaccionado ("monómeros"). La temperatura de aplicación de los adhesivos termofusibles, por ejemplo, de 85 a 200°C, en particular de 120 a 160°C, eleva la presión de vapor de los monómeros de isocianato que no han reaccionado y hace que se volatilicen. Debido a la toxicidad de ciertos monómeros de isocianato, a menudo se toman medidas adicionales para reducir su concentración atmosférica en zonas a las que el personal está expuesto. En algunos casos, se proporcionan estructuras ventiladas como "cabinas de tiro descendente" para minimizar la exposición del personal a los monómeros volatilizados. Sin embargo, proporcionar tales estructuras ventiladas puede resultar costoso y difícil. El legislador de la UE también exige que los productos se etiqueten como nocivos (Xn), si su contenido de diisocianato monomérico que no reacciona excede el límite de 0,1% en peso. Además, con una concentración de MDI monomérico > 1%, estos productos deben etiquetarse con una frase adicional: "H351 - Se sospecha que provoca cáncer". Por estas razones, se han realizado diversos esfuerzos para reducir el contenido de monómeros en los adhesivos PU-RHM.

40 Un enfoque obvio es la eliminación física de los monómeros residuales del producto de reacción del prepolímero mediante destilación o extracción, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 01/14443 A1 y WO 01/40340 A2 (destilación) y también en los documentos US 6133415, DE 19616046 A1, y EP 0337898 A1 (extracción). Estas técnicas implican aparatos complejos y, por tanto, son costosas; además, no son fácilmente aplicables a todos los tipos de monómeros. También se conoce la sustitución de al menos parte del contenido de poliisocianato monomérico por prepolímeros de poliuretano obtenidos por desorción, tales como Desmodur® LS 2397 (Bayer), en mezclas utilizadas para la preparación de composiciones adhesivas PU-RHM. Sin embargo, se ha descubierto que estos tipos de composiciones adhesivas adolecen de una estabilidad térmica reducida, una estabilidad de almacenamiento inadecuada y una disminución de la resistencia adhesiva inicial.

60 Además, se ha encontrado que los adhesivos PU-RHM del estado de la técnica preparados a partir de mezclas que contienen una baja cantidad de diisocianatos monoméricos adolecen de una alta adhesividad en reposo, es decir, la película adhesiva permanece pegajosa después del tiempo abierto. La alta adhesividad en reposo de una composición adhesiva causa serios problemas en aplicaciones en las que el adhesivo se aplica previamente a un

5 sustrato, tal como una lámina de plástico, que se almacena en rollos antes de laminarlo sobre otro sustrato. En un procedimiento moderno de laminación de alto rendimiento, dicha lámina prerrevestida debe enrollarse en rollos lo antes posible después del tiempo abierto del adhesivo aplicado para maximizar la velocidad de producción. Una lámina con una película adhesiva pegajosa no se puede enrollar en rollos, ya que la capa adhesiva se adheriría a la superficie superior de la lámina adyacente en el rollo y evitaría, o al menos dificultaría, el desenrollado del rollo en la siguiente etapa del procedimiento. Si tales láminas que tienen una capa pegajosa se utilizaran en un procedimiento de laminación, parte de la capa adhesiva permanecería como bloques en la superficie opuesta de la lámina después de desenrollar el rollo. Este denominado comportamiento de bloqueo de la composición adhesiva termofusible da como resultado típicamente interrupciones de producción no programadas e inconsistencias de calidad. Debido a la alta adhesividad en reposo, algunos adhesivos PU-RHM curable por humedad de última generación son prácticamente completamente inadecuados para su uso como adhesivos en procesos de laminación basados en el uso de láminas que tienen una capa de adhesivo aplicada como revestimiento previo.

15 Por tanto, existe la necesidad de un adhesivo PU-RHM con bajo contenido de monómeros de poliisocianato, en particular monómeros de diisocianato, cuyo adhesivo sea adecuado para su uso como adhesivo en un procedimiento de laminación de película fina.

### Compendio de la invención

20 El objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad, que supere las desventajas de los adhesivos de la técnica anterior como se discutió anteriormente.

25 En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad, que tenga un bajo contenido de monómeros de poliisocianato que no reaccionan, en particular monómeros de diisocianato, menor adhesividad en reposo y mayor estabilidad térmica.

El objetivo se puede lograr con la composición adhesiva termofusible curable por humedad como se define en la reivindicación 1.

30 Sorprendentemente, se descubrió que la adhesividad en reposo de un adhesivo termofusible de poliuretano curado con humedad de bajo contenido de monómeros convencional se puede reducir drásticamente mediante la adición de una cantidad relativamente pequeña de alcohol monofuncional cristalino a las mezclas a partir de las cuales se prepara la composición adhesiva. Además, se descubrió sorprendentemente que la adición de alcohol monofuncional cristalino no da como resultado un deterioro sustancial de las otras propiedades adhesivas tales como la fuerza de adhesión inicial, la estabilidad térmica y la velocidad de curado de la composición adhesiva termofusible. El resultado es inesperado, ya que un experto en la técnica esperaría que la adición de alcoholes monofuncionales cristalinos produjera al menos una menor velocidad de curado reducida y un deterioro de la estabilidad térmica de la composición adhesiva.

40 Una de las ventajas de la composición adhesiva termofusible curable por humedad de la presente invención es que, debido al bajo contenido de monómeros de diisocianato que no reaccionan, se puede comercializar sin el etiquetado H351. La composición adhesiva también se puede utilizar como adhesivo termofusible en aplicaciones de línea abierta sin exponer a los usuarios a emisiones de diisocianatos monoméricos.

45 Otra ventaja es que la composición termofusible curable por humedad de la presente invención tiene una menor adhesividad en reposo, lo que la hace adecuada para su uso en procedimientos de laminación basados en el uso de sustratos que tienen una capa adhesiva aplicada como revestimiento previo. Además, el adhesivo termofusible curable por humedad tiene una alta estabilidad térmica, una velocidad de curado rápida y una buena estabilidad de almacenamiento.

50 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporcionan un método para producir una composición adhesiva termofusible curable por humedad, un método para unir láminas de forma adhesiva entre sí y un artículo obtenido mediante el método de unión.

### 55 Descripción detallada de la invención

60 El prefijo "poli" en designaciones de sustancias tales como "poliol" o "poliisocianato" se refiere a sustancias que en términos formales contienen dos o más por molécula del grupo funcional que aparece en su designación. Un poliol, por ejemplo, es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y un poliisocianato es un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato.

El término "monómero" designa una molécula que tiene al menos un grupo polimerizable. Un diisocianato o poliisocianato monomérico no contiene en particular grupos uretano. Los oligómeros o productos poliméricos de monómeros de diisocianato tales como aductos de diisocianatos monoméricos no son diisocianatos monoméricos. El

di o poliisocianato monomérico tiene en particular un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferiblemente no más de 500 g/mol y más preferiblemente no más de 400 g/mol.

5 El término "prepolímero" designa un polímero, que contiene al menos uno, normalmente dos o más, grupos reactivos. Por ejemplo, el prepolímero de poliuretano contiene uno o más grupos isocianato que no reaccionan. A través de los grupos reactivos, el prepolímero puede prolongarse, entrecruzarse o curarse.

10 El término "(met)acrílico" designa metacrílico o acrílico. Un grupo (met)acrililo también se conoce como grupo (met)acril. Un compuesto (met)acrílico puede tener uno o más grupos (met)acril (compuestos (met)acrílicos mono-, di-, tri-, etc. funcionales) y puede ser un monómero, prepolímero, oligómero o polímero.

15 El término "peso molecular" se refiere a la masa molar (g/mol) de una molécula o parte de una molécula, también denominada "radical". El término "peso molecular medio" se refiere al peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de una mezcla oligomérica o polimérica de moléculas o radicales.

20 El término "punto de reblandecimiento" o "temperatura de reblandecimiento" designa una temperatura a la que el compuesto se ablanda en un estado similar al caucho, o una temperatura a la que se funde la parte cristalina dentro del compuesto. El punto de reblandecimiento se puede medir mediante un método de anillo y bola según DIN EN 1238.

25 La presente invención se refiere en un primer aspecto de la invención a una composición adhesiva termofusible curable por humedad que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, en donde la composición adhesiva tiene un contenido de diisocianato monomérico no superior a 1,0% en peso, preferiblemente no superior a 0,9% en peso, lo más preferiblemente no superior a 0,8% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.

30 El "prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato" se refiere en la presente memoria a cualquier tipo de prepolímero de poliuretano que se puede obtener haciendo reaccionar un exceso de poliisocianatos, preferiblemente diisocianatos, con uno o más polioles. El término "prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino" se refiere en la presente memoria a un producto de reacción que se puede obtener haciendo reaccionar al menos un alcohol monofuncional cristalino con los grupos terminales poliisocianato de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato en condiciones típicas de reacción de prepolimerización, tales como como a temperaturas de 140°C, opcionalmente en presencia de un catalizador.

35 Según la invención, el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino es un producto de reacción de uno o más polioles, uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos y uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato. El prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato puede ser cualquier tipo de prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, que no se haya modificado con alcohol monofuncional cristalino. Según la invención, el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso.

40 Los polioles, alcoholes monofuncionales cristalinos, prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato y poliisocianatos monoméricos utilizados en la preparación del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino pueden ser los mismos que los aclarados a continuación como componente a), componente b), componente c) y componente d), respectivamente, incluyendo las realizaciones preferidas identificadas allí.

45 Los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados incluyen monalcoholes cristalinos, preferiblemente alcoholes alquílicos tales como monoalcoholes de polietileno lineales, que tienen 20 - 100, preferiblemente 25 - 50, lo más preferiblemente 30 - 50 átomos de carbono. Tales monoalcoholes cristalinos están disponibles, por ejemplo, como alcoholes Unilin® de Baker Hughes. En particular, los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados tienen un punto de fusión de al menos 60°C, preferiblemente al menos 70°C. Los alcoholes monofuncionales cristalinos pueden tener un punto de fusión en el intervalo de 60 a 130°C, preferiblemente de 70 a 120°C, lo más preferiblemente de 80 a 110°C.

50 Puede ser ventajoso que el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino sea sólido a una temperatura de 20°C. El prepolímero de poliuretano modificado puede ser cristalino, semicristalino o amorfo y puede tener una viscosidad a 20°C de más de 5000 Pa·s. Además, puede ser preferible que el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino tenga un peso molecular de más de 1000 g/mol, particularmente en el intervalo de 1200 - 50.000 g/mol, preferiblemente 2000 - 30.000 g/mol.

60

Preferiblemente, el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino tiene una funcionalidad isocianato promedio en el intervalo de 1,8 - 2,2. El término "funcionalidad isocianato" (funcionalidad NCO) se refiere en la presente memoria al número medio de grupos isocianato por molécula de un compuesto de poliisocianato. La funcionalidad isocianato se puede determinar a partir del peso molecular y el contenido de NCO del compuesto medido según DIN 53185.

La cantidad de prepolímero de poliuretano con isocianato funcional modificado con alcohol monofuncional cristalino en el adhesivo termofusible curable por humedad no está sujeta a ninguna restricción particular, excepto que su cantidad no debe ser tan alta que dé como resultado un deterioro sustancial de la adhesividad del adhesivo termofusible. Se entiende que un deterioro sustancial significa, en el contexto de la presente divulgación, que la adhesión de una composición adhesiva termofusible que contiene el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional al mismo sustrato es más de 50% menor que en el caso de una composición adhesiva termofusible que contiene, en lugar del prepolímero de poliuretano modificado, la misma cantidad de un prepolímero de poliuretano no modificado.

Preferiblemente, la composición termofusible curable por humedad comprende 10,0 - 70,0% en peso, más preferiblemente 15,0 - 60,0% en peso, lo más preferiblemente 20,0 - 50,0% en peso del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

Preferiblemente, la composición adhesiva termofusible curable por humedad tiene una adhesividad en reposo de menos de 60 s, más preferiblemente menos de 50 s, lo más preferiblemente menos de 40 s, determinada por medio del método para medir la adhesividad en reposo.

El término "adhesividad en reposo" se refiere a la duración del período de tiempo después del tiempo abierto durante el cual el adhesivo permanece pegajoso. En el contexto de la presente invención, la adhesividad en reposo de una composición de adhesivo termofusible se determina utilizando el método de medición que se describe a continuación. Se ha descubierto que las composiciones adhesivas termofusibles curables por humedad que tienen una adhesividad en reposo en los intervalos indicados anteriormente se han encontrado especialmente adecuadas para su uso en procedimientos de laminación de alto rendimiento, en los que el sustrato, como una lámina, se enrolla en un rollo poco después de la aplicación de el adhesivo al sustrato.

#### **Método para determinar la adhesividad en reposo**

La composición adhesiva probada se coloca en un tubo sellado y se precalienta en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Se aplica una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (blanco B700, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa calefactora. El papel de silicona tiene unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplica en forma de una película que tiene un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calientan a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retira de la placa calefactora y se coloca (con la película adhesiva hacia arriba) sobre una plancha de madera contrachapada a temperatura ambiente normal (23°C). Después del tiempo abierto del adhesivo, que se ha determinado previamente utilizando el método de medición que se describe a continuación, la adhesividad en reposo se determina de la siguiente manera: cada 10 segundos se coloca una tira corta de papel de silicona con dimensiones de 10 cm x 1 cm formada en un rollo (superficie no siliconada hacia afuera) sobre la película adhesiva y a continuación, se retira lentamente para separar la tira de papel de silicona de la película adhesiva. En caso de que la tira de papel de silicona no se pueda separar fácilmente de la película adhesiva, la película adhesiva se considera todavía pegajosa y el procedimiento se repite después de otro período de tiempo de 10 segundos. En el caso contrario, la película adhesiva se considera no pegajosa y la adhesividad en reposo es igual al tiempo entre el punto de inicio de la medición (final del tiempo abierto) y el momento de la última medición.

La composición adhesiva termofusible curable por humedad de la composición de la presente invención que tiene un contenido de diisocianato monomérico, de no más de 1,0% en peso, preferiblemente no más de 0,9% en peso, lo más preferiblemente no más de 0,8% en peso, se puede obtener haciendo reaccionar uno o más polioles, uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos y uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico de menos de 1,0% en peso, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla de reacción un valor en el intervalo de 1,5 - 2,5, lo más preferiblemente 1,2 - 2,2. La reacción se puede llevar a cabo en las condiciones típicas de la reacción de prepolimerización, tales como a temperaturas de 140°C, opcionalmente en presencia de un catalizador.

Preferiblemente, la composición adhesiva termofusible curable por humedad de la presente invención se puede obtener mediante un procedimiento que comprende:

A) proporcionar una mezcla que comprende uno o más polioles como componente a) y uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),

B) añadir un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato con un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c) a la mezcla obtenida en la etapa A), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor en el intervalo de 1,5 - 2,5,

C) llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, o

A) proporcionar una mezcla que comprende uno o más polioles como componente a) y un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0,

B) llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción intermedio, y

C) añadir al menos un alcohol monofuncional cristalino como componente b) al producto de reacción intermedio y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

Preferiblemente, la mezcla proporcionada en la etapa A) se obtiene mezclando los componentes respectivos a una temperatura elevada para proporcionar una mezcla homogénea, en particular a una temperatura, por ejemplo, de al menos 90°C, preferiblemente al menos 110°C, y más preferiblemente al menos 130°C.

Según una o más realizaciones, la mezcla proporcionada en la etapa A) comprende adicionalmente al menos un poli(met)acrilato.

Preferiblemente, la etapa A) comprende disolver al menos un polieterpoliol en el al menos un poli(met)acrilato seguido de la adición de uno o más polioles, preferiblemente poliesterpolioles, y uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b) a la mezcla así obtenida.

El al menos un poli(met)acrilato es un homopolímero o copolímero de al menos un éster de ácido (met)acrílico y opcionalmente uno o más comonómeros adicionales. Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados incluyen (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los ésteres de ácido acrílico y los ésteres de ácido metacrílico preferidos no contienen grupos funcionales adicionales tales como grupos hidroxilo y carboxilo. Sin embargo, los ésteres de ácido acrílico y los ésteres de ácido metacrílico que contienen grupos hidroxilo y/o carboxilo se pueden utilizar combinados con ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico sin otros grupos funcionales.

Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n-butilo. Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados con otros grupos funcionales incluyen ácido maleico, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de propilenglicol, monoacrilato de butanodiol y monometacrilato de butanodiol.

Ejemplos de comonómeros adicionales adecuados incluyen estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y cloruro de vinilo. Los ejemplos de comonómeros auxiliares adecuados, que se utilizan típicamente solo en pequeñas cantidades, incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico y amidas de los mismos.

Los poli(met)acrilatos preferidos incluyen copolímeros obtenidos por polimerización por radicales de uno o más ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico opcionalmente en combinación con uno o más ésteres de ácido acrílico con funcionalidad hidroxilo y/o ésteres de ácido metacrílico con funcionalidad hidroxilo.

Preferiblemente, el al menos un poli(met)acrilato es un homopolímero o copolímero de al menos un éster de ácido (met)acrílico, éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo o una combinación de los mismos y al menos un comonómero adicional, en el que al menos un éster de ácido (met)acrílico no contiene más grupos funcionales.

Preferiblemente, el al menos un poli(met)acrilato es un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo y al menos un comonómero adicional, tal como éster de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo.

Los poli(met)acrilatos adecuados están disponibles comercialmente como Dynacoll®AC de Evonik.

Preferiblemente, el al menos un poli(met)acrilato tiene un peso molecular medio de 10000 a 200000 g/mol, más preferiblemente de 20000 a 150000 g/mol. Preferiblemente, la cantidad de al menos un poli(met)acrilato, si está presente en la mezcla proporcionada en la etapa A), es 10,0 – 50,0% en peso, más preferiblemente 15,0 – 45,0% en peso, más preferiblemente 1,0 – 40,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c).

Preferiblemente, el procedimiento comprende adicionalmente:

D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) o al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción.

5 Se ha encontrado que la adición de uno o más poliisocianatos monoméricos como componente d) mejora la fuerza de adhesión inicial y la estabilidad térmica de la composición adhesiva termofusible curable con humedad.

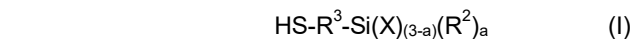
10 La cantidad de poliisocianatos monoméricos como componente d) no está sujeta a ninguna restricción particular excepto que la cantidad de los mismos debe ser suficientemente baja para obtener una composición adhesiva termofusible curable por humedad que contiene menos de 1,0% en peso de diisocianatos monoméricos. Según una o más realizaciones, la cantidad de poliisocianatos monoméricos, preferentemente diisocianatos, añadidos a la mezcla proporcionada en la etapa A) o al producto de reacción obtenido en la etapa C) como componente d) es inferior a 2,0% en peso, más preferentemente inferior a 1,5% en peso, lo más preferentemente menos de 1,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d).

15 La cantidad de diisocianatos monoméricos en la composición adhesiva termofusible curable por humedad se puede disminuir utilizando más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido de monómeros y menos diisocianatos monoméricos para la preparación de la composición adhesiva termofusible. Sin embargo, también se sabe que las composiciones adhesivas termofusibles preparadas a partir de mezclas que contienen cantidades muy bajas de diisocianatos monoméricos adolecen de una menor estabilidad térmica, una estabilidad de almacenamiento inadecuada y una menor resistencia de adhesión.

20 Se ha descubierto que una composición adhesiva termofusible curable por humedad que tiene bajo contenido de diisocianato monomérico, menor adhesividad en reposo, alta estabilidad térmica y buena estabilidad durante el almacenamiento se puede obtener mediante un procedimiento que comprende adicionalmente

25 D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) y llevar a cabo la reacción, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como componente d) es 5,0 - 20,0% en peso, preferentemente 7,5 - 15,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d), y en donde el procedimiento comprende adicionalmente

30 E) añadir al menos un mercaptosilano de fórmula (I) como componente e)



en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, R<sup>3</sup> es un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, X es un radical hidrolizable y a tiene un valor de 0, 1 o 2, preferentemente 0,

40 al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción modificado con el mercaptosilano.

45 El grupo tiol del mercaptosilano de fórmula (I) añadido al producto de reacción obtenido en la etapa C) reacciona con los grupos isocianato presentes en los compuestos del producto de reacción, en particular con los grupos isocianato de los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato y con los grupos isocianato de los poliisocianatos monoméricos no convertidos.

50 En la reacción de los grupos tiol del mercaptosilano con los grupos isocianato presentes en el producto de reacción, la reacción implicada es una reacción de adición comúnmente conocida, en donde se forman grupos tiouretano o tiolouretano. Sin desear estar ligados a ninguna teoría, se supone que el mercaptosilano reacciona preferentemente con los poliisocianatos monoméricos más reactivos, especialmente con diisocianatos, reduciendo así la fracción de poliisocianato monomérico en el producto de reacción. Sin embargo, también es posible una reacción del mercaptosilano con los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato y/o con los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato modificados con alcohol monofuncional cristalino presente en el producto de

55 reacción.  
La reacción del mercaptosilano con el producto de reacción para formar el producto de reacción modificado tiene lugar preferentemente a una temperatura elevada, como por ejemplo a una temperatura de al menos 60°C, preferentemente al menos 100°C, más preferentemente al menos 110°C o al menos 140°C. La duración de la reacción depende de la temperatura utilizada, pero puede ser, por ejemplo, de 0,5 a 2 horas, preferentemente de 45 minutos a 1,5 horas.

60 La reacción con el mercaptosilano se puede realizar en presencia de un catalizador. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen titanatos, compuestos de organoestaño, compuestos de bismuto, con ligandos orgánicos y/o

ligandos complejos, por ejemplo, y compuestos que contienen grupos amino.

#### Componente a)

5 Se pueden utilizar uno o más polioles como componente a). Los polioles preferidos son uno o más polieterpolioles, uno o más poliesterpolioles, uno o más policarbonato polioles y mezclas de los mismos. La preferencia dada a los diferentes polioles depende de los requisitos de la aplicación. Los polioles preferidos son, por ejemplo, dioles o trioles o mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente uno o más dioles, más particularmente uno o más poliéter dioles, uno o más poliesterdioles, uno o más policarbonatodioles y mezclas de los mismos. Los polioles particularmente preferidos son uno o más poliesterpolioles, por ejemplo, poliestertrioles y, en particular, poliesterdioles. Los poliesterpolioles adecuados son poliesterpolioles amorfos, semicristalinos o cristalinos que son líquidos a 25°C, tales como poliestertrioles y especialmente poliesterdioles, y mezclas de estos poliesterpolioles. Los polioles líquidos se refieren a polioles, que son líquidos a una temperatura de 25°C. Los poliesterpolioles líquidos preferidos tienen un punto de fusión de entre 0 y 25°C.

15 El poliol como componente a) puede ser una mezcla de un poliesterpoliol líquido, tal como un poliéster triol o, preferiblemente, un poliéster diol, con al menos un poliesterpoliol amorfo, semicristalino o cristalino, tal como un poliéster triol o más particularmente un poliéster diol. También se puede dar preferencia a mezclas de uno o más poliesterdioles líquidos con uno o más poliesterdioles amorfos, semicristalinos o cristalinos no líquidos. Los polioles preferidos también incluyen uno o más policarbonatodioles amorfos, y también mezclas de poliesterdioles y policarbonatodioles.

20 Los poliesterpolioles de adecuados, por ejemplo, poliestertrioles y especialmente poliesterdioles, tienen un peso molecular medio de 1000 a 15.000 g/mol, preferiblemente de 1.500 a 8.000 g/mol, y más preferiblemente de 1.700 a 5.500 g/mol.

Los poliesterpolioles de especialmente adecuados, preferiblemente poliestertrioles y especialmente poliesterdioles, son aquellos que se preparan a partir de alcoholes divalentes a trivalentes, preferiblemente divalentes, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, dímero de alcohol graso, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes antes mencionados, con ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos orgánicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, tales como ácido succínico, ácido glutárico, 3,3- ácido dimetilglutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido azelaico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, dímero de ácido graso, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos mencionados anteriormente, y también poliesterpolioles elaborados a partir de lactonas tales como  $\epsilon$ -caprolactona, por ejemplo, también denominadas policaprolactonas.

40 Los poliesterpolioles de particularmente adecuados son poliesterpolioles preparados a partir de ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodicarboxílico como ácido dicarboxílico y de hexanodiol o neopentilglicol como alcohol dihidroxilado. Otros ejemplos de poliesterpolioles adecuados son poliesterpolioles de origen oleoquímico. Los poliesterpolioles de este tipo se pueden preparar, por ejemplo, mediante la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que comprende al menos ácido graso parcialmente olefinicamente insaturado, con uno o más alcoholes que tienen de 1 a 12 átomos de C, y mediante la posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para proporcionar alquilesterpolioles que tienen de 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo.

50 Los poliesterpolioles cristalinos o semicristalinos particularmente adecuados son poliésteres de ácido adípico/hexanodiol y poliésteres de ácido dodecanodicarboxílico/hexanodiol. Los policarbonatopolioles adecuados son los que se pueden obtener por reacción, por ejemplo, de los alcoholes dihidroxilados o trihidroxilados mencionados anteriormente, los utilizados para sintetizar los poliesterpolioles, con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno. Son particularmente adecuados los policarbonatodioles, especialmente los policarbonatodioles amorfos. Otros polioles adecuados son el aceite de ricino y sus derivados o los polibutadienos con funcionalidad hidroxilo, que están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial "Poly-bd".

55 Los polieterpolioles adecuados, también denominados polioxialquilenpolioles, son aquellos que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados mediante una molécula iniciadora que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos, tal como, por ejemplo, agua, amoniaco o compuestos que tienen dos o más grupos OH- o NH- tales como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, octanodioles, nonodioles, decanodioles, undecanodioles isoméricos, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Se pueden utilizar tanto polioxialquilenpolioles que tienen un bajo grado de insaturación (medido según ASTM D-2849-

69 y expresado en miliequivalentes de insaturación por gramo de polioli (meq/g)), producidos por ejemplo por medio de catalizadores de complejo de cianuro de metal doble (catalizadores DMC) y de polioxialquilenpolioles con un grado de insaturación relativamente alto, producidos por ejemplo mediante catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH o alcóxidos de metales alcalinos.

Los poliéterpolioles particularmente adecuados son polioxialquilendiolos o polioxialquilentrioles, especialmente polioxietilendiolos o polioxietilentrioles. Son especialmente adecuados los polioxialquilendiolos o polioxialquilentrioles, más particularmente los polioxipropilendiolos y trioles, que tienen un peso molecular medio en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, así como los polioxipropilendiolos y trioles que tienen un peso molecular medio de 400 a 8000 g/mol. Los poliéterpolioles de este tipo se comercializan, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Acclaim® y Desmophene® por Bayer AG.

Del mismo modo, son particularmente adecuados los denominados polioxipropilendiolos o trioles "rematados con OE" (rematados con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropilen-polioxietilen polioles especiales, que se obtienen, por ejemplo, por alcoxilación de polioxipropilendiolos puros con óxido de etileno después de finalizado el procedimiento de polipropoxilación, y que por tanto tienen grupos hidroxilo primarios.

La cantidad de uno o más polioles como componente a) en la mezcla proporcionada en la etapa A) no está sujeta a ninguna restricción particular, excepto que la cantidad de polioles se debe seleccionar de manera que se cumple el requisito de la razón definida de grupos isocianato a hidroxilo grupos en la mezcla. La cantidad del uno o más polioles como componente a), en la mezcla proporcionada en la etapa A), puede ser de 20,0 al 70,0% en peso, preferiblemente de 30,0 al 70,0% en peso, más preferiblemente de 35,0 al 65,0% en peso, lo más preferiblemente 40,0 - 60,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c).

#### **Componente b)**

Se pueden utilizar uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b). Los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados incluyen monoalcoholes cristalinos, preferiblemente alcoholes alquílicos tales como monoalcoholes de polietileno lineales, que tienen 20 - 100, preferiblemente 25 - 50, lo más preferiblemente 30 - 50 átomos de carbono. Tales monoalcoholes cristalinos están disponibles, por ejemplo, como alcoholes Unilin® de Baker Hughes. En particular, los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados tienen un punto de fusión de al menos 60°C, preferiblemente al menos 70°C. Los alcoholes monofuncionales cristalinos pueden tener un punto de fusión en el intervalo de 60 a 130°C, preferiblemente de 70 a 120°C, lo más preferiblemente de 80 a 110°C.

Preferiblemente, la cantidad de alcohol monofuncional cristalino como componente b), en la mezcla proporcionada en la etapa A) o añadida al producto de reacción intermedio en la etapa C), es de 0,5 a 10,0% en peso, preferiblemente de 0,5 a 7,5% en peso, más preferiblemente 1,0 - 5,0% en peso, más preferiblemente 1,0 - 3,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c).

Se ha encontrado que las composiciones adhesivas termofusibles curables por humedad preparadas a partir de mezclas que comprenden alcohol monofuncional cristalino como componente b) en las cantidades dentro de los intervalos definidos anteriormente tienen una adhesividad en reposo particularmente baja. También se ha encontrado que tales composiciones adhesivas termofusibles curables por humedad proporcionan buena fuerza de adhesión, estabilidad térmica y velocidad de curado rápida.

#### **Componente c)**

Como componente c) se pueden utilizar uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso. Preferiblemente, los uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato tienen un contenido de diisocianato monomérico de no más de 0,5% en peso, más preferiblemente no más de 0,15% en peso. También puede estar sustancialmente libre de diisocianatos monoméricos. El prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato utilizado como componente c) se denomina a continuación "prepolímero de poliuretano con bajo contenido de monómeros".

El prepolímero de poliuretano con bajo contenido de monómeros se prepara de la forma habitual haciendo reaccionar uno o más polioles y uno o más poliisocianatos monoméricos en presencia de un catalizador. Como se discutió anteriormente, los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato preparados mediante procedimientos convencionales contienen cantidades significativas de poliisocianatos monoméricos sin convertir, siendo la cantidad en general más de 1,0% en peso del producto de reacción. El poliisocianato monomérico, que es un reactivo para el prepolímero de poliuretano con bajo contenido de monómeros y que puede estar presente en el producto de reacción, tiene en particular un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferiblemente no más de 500 g/mol, y más preferiblemente no más de 400 g/mol.

Como se señaló en la discusión de la técnica anterior, existen procedimientos conocidos para preparar prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido de monómeros, y se hace referencia a estos aquí. Se hace referencia en particular al uso de diisocianatos específicos que tienen grupos isocianato de diferentes reactividades, en los documentos WO 03/033562 A1, WO 03/006521 A1, y WO 03/055929 A1, por ejemplo; el uso de aductos u oligómeros de los poliisocianatos monoméricos, como se describe en los documentos WO 01/40342 A1 y DE 4429679 A1, por ejemplo; y el tratamiento posterior de los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato preparados mediante un procedimiento convencional mediante destilación o extracción con el fin de reducir el contenido de poliisocianato monomérico residual del producto de reacción, como se describe en los documentos WO 01/14443 A1, WO 01/40340 A2, US 6133415, DE 19616046 A1 o EP 0337898 A1, por ejemplo. Los prepolímeros de poliuretano con bajo contenido de monómeros obtenibles mediante estos procedimientos se pueden emplear en el procedimiento utilizado para la preparación de la composición adhesiva termofusible curable por humedad de la presente invención. También están disponibles comercialmente prepolímeros de poliuretano con un bajo contenido de monómeros de este tipo.

Los polioles y poliisocianatos que se pueden utilizar para preparar los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido de monómeros pueden ser los mismos que los descritos como componente a) y componente d), incluidas las realizaciones preferidas identificadas allí, con la condición de que la selección se limita a este respecto considerando las técnicas mencionadas anteriormente que utilizan poliisocianatos específicos. Los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato preferidos con bajo contenido de monómeros son aquellos en los que el contenido en monómeros se ha reducido mediante extracción o, en particular, destilación. La destilación puede tener lugar, por ejemplo, mediante desorción en un evaporador de película fina.

Como prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido de monómero como componente c) es particularmente preferido un producto de reacción de al menos un poliol y al menos un diisocianato monomérico, habiéndose eliminado el diisocianato monomérico residual mediante destilación o extracción hasta un contenido residual inferior a 1,0 % en peso, preferiblemente no más de 0,5% en peso, más preferiblemente no más de 0,15% en peso, basándose en el peso total del producto de reacción.

El prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso se obtiene preferiblemente como un producto de reacción de al menos un poliol y al menos un diisocianato monomérico, en donde el poliol es un polieterpoliol, preferiblemente un polipropilenglicol, o un poliesterpoliol líquido, y el diisocianato monomérico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en MDI, TDI, HDI e IPDI, más preferiblemente 4,4'-MDI e IPDI, y en donde el contenido de diisocianato monomérico del producto de reacción ha sido posteriormente reducido o eliminado en gran medida del producto de reacción mediante extracción o, en particular, destilación.

En particular, se da preferencia al uso de prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso obtenido por reacción de un polieterpoliol, tal como polipropileno glicol, y MDI con posterior eliminación del MDI no convertido del producto de reacción. El prepolímero de poliuretano con bajo contenido de monómeros de este tipo está disponible comercialmente como Desmodur® LS 2397 de Bayer Material Science. Desmodur® LS 2397 tiene un contenido de monómero de MDI no superior a 0,15% en peso y un peso molecular medio de 1100-1500 g/mol.

Preferiblemente, la cantidad del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico de menos de 1,0% en peso como componente c), añadida a la mezcla en la etapa B) o presente en la mezcla proporcionada en la etapa A), es de 10,0 a 70,0. % en peso, preferiblemente 25,0 - 70,0% en peso, más preferiblemente 35,0 - 65,0% en peso, lo más preferiblemente 40,0 - 60,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c). Se ha encontrado que las composiciones adhesivas termofusibles curables por humedad preparadas a partir de mezclas que comprenden prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido de monómero como componente c) en las cantidades definidas anteriormente tienen un contenido de diisocianato monomérico de no más de 1,0% en peso.

#### **Componente d)**

Como componente d) se pueden utilizar uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos. Los poliisocianatos monoméricos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en particular diisocianatos. Es posible utilizar los poliisocianatos o diisocianatos monoméricos habituales que están disponibles comercialmente.

Ejemplos de diisocianatos monoméricos adecuados incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpenta-metileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI) y mezclas de estos isómeros, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina y diisocianato de éster de lisina, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano y mezclas de estos isómeros, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y mezclas de estos isómeros (HTDI o H6TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-

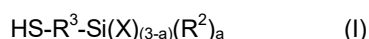
isocianatometilciclohexano (es decir, diisocianato de isoforona o IPDI), diisocianato de perhidro-2,4'- y -4,4'- difenilmetano (HMDI o H12MDI) y mezclas de estos isómeros, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de m- y p-xilileno (m- y p-XDI) y mezclas de estos isómeros, diisocianato de m- y p-tetrametil-1,3- y -1,4-xilileno (m- y p-TMXDI) y mezclas de estos isómeros, bis(1-isocianato-1-metiletil)naftaleno, diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y mezclas de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y mezclas de estos isómeros (MDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno y mezclas de estos isómeros, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatobifenilo (TODI), diisocianato de dianisidina (DADI), y también mezclas de los isocianatos antes mencionados. Para la formulación de composiciones estables a la luz, se da preferencia al uso de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

Los diisocianatos monoméricos preferidos incluyen MDI, TDI, HDI e IPDI, MDI y en particular, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI) e IPDI siendo especialmente preferidos.

Preferiblemente, el poliisocianato monomérico, preferiblemente el diisocianato monomérico, tiene un peso molecular de no más de 500 g/mol, más preferiblemente no más de 400 g/mol.

**Componente e)**

Se pueden utilizar uno o más mercaptosilanos de fórmula (I) como componente e):

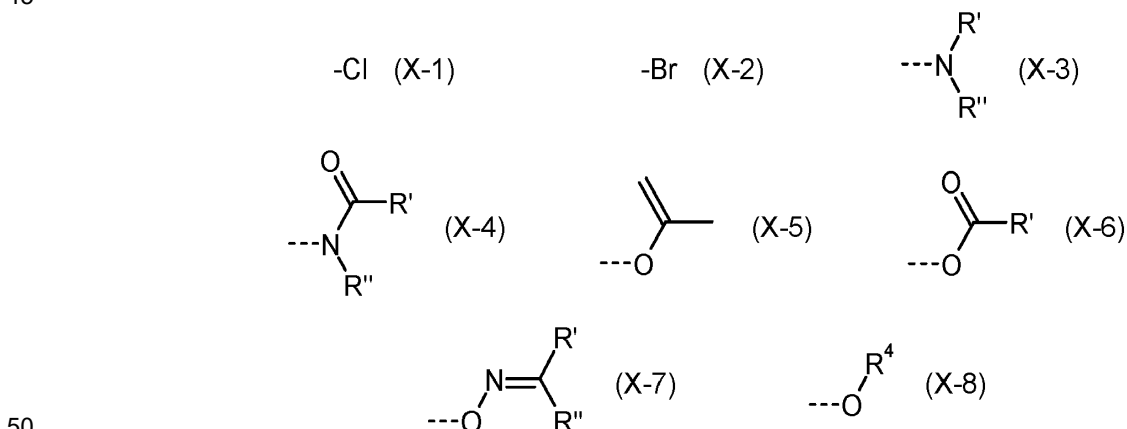


en donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, R<sup>3</sup> es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, X es un radical hidrolizable y a tiene un valor de 0, 1 o 2, preferiblemente 0.

En la fórmula (I), R<sup>2</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C, por ejemplo, metilo o etilo. Como ya se indicó, a es preferiblemente 0, y en ese caso no hay sustituyente R<sup>2</sup>, y el mercaptosilano tiene tres grupos X hidrolizables.

En la fórmula (I), R<sup>3</sup> es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de C, tal como metileno, etileno, propileno, 2-metilpropileno o 3,3-dimetilbutileno, por ejemplo. R<sup>3</sup> es más preferiblemente metileno o propileno. Los radicales hidrolizables X pueden ser iguales o diferentes. Tales radicales hidrolizables son bien conocidos en la química del silano. Los radicales hidrolizables son grupos en un átomo de silicio que pueden hidrolizarse con agua, opcionalmente en presencia de catalizadores. En la reacción de hidrólisis, el grupo hidrolizable se desplaza del átomo de silicio y se reemplaza formalmente por un grupo hidroxilo (Si X + H<sub>2</sub>O → Si-OH + HX). Los grupos silanol formados en la hidrólisis son reactivos y generalmente experimentan una condensación espontánea para formar puentes de siloxano.

Los radicales hidrolizables X en el mercaptosilano de fórmula (I) pueden ser los habituales en la química de las siliconas. Ejemplos de radicales X hidrolizables adecuados tienen las fórmulas (X-1), (X-2), (X-3), (X-4), (X-5), (X-6), (X-7) y (X-8) siguientes, en cada una de los cuales la línea discontinua simboliza el enlace con el átomo de Si.



donde R' y R'' independientemente entre sí son alquilo o arilo y R<sup>4</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de C, que opcionalmente contiene 1 o 2 oxígenos etéricos, más particularmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de C, especialmente metilo, etilo o isopropilo.

En una versión específica, dos grupos alcoxi  $-OR^4$  juntos pueden ser un grupo alquilendioxi  $-OR^5O-$ , que forman un anillo de cinco o seis miembros con el átomo de silicio, donde  $R^5$  es un grupo alquileo que tiene de 2 a 10, más particularmente 2 ó 3 átomos de C. Más preferiblemente, el radical hidrolizable X es un grupo alcoxi  $-OR^4$ , más particularmente metoxi, etoxi o isopropoxi, siendo particularmente preferido metoxi.

Los ejemplos de mercaptosilanos adecuados de la fórmula (I) son mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltrietoxisilano, mercaptometildimetoximetilsilano, mercaptometildietoximetilsilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-mercaptopropiltriisopropoxisilano, 3-mercaptopropylmetoxi(1,2-etilendioxi)silano, 3-mercaptopropilmetoxi(1,2-propilendioxi)silano, 3-mercaptopropiletoxi(1,2-propilendioxi)silano, 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, 3-mercaptopropildietoximetilsilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 4-mercaptopropil-3,3-dimetilsilano.

Los mercaptosilanos preferidos de fórmula (I) son 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano y mercaptometiltrietoxisilano, siendo particularmente preferidos 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y mercaptometiltrimetoxisilano.

La cantidad de al menos un mercaptosilano de fórmula (I) como componente e), añadido al producto de reacción obtenido en la etapa C), es preferiblemente de 0,5 a 3,5% en peso, más preferiblemente de 1 a 3,3% en peso, incluso más preferiblemente 1,3 - 3,0% en peso, y lo más preferiblemente 1,6 - 2,8% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a e).

Se prefiere adicionalmente que el al menos un mercaptosilano de fórmula (I) se añada al producto de reacción obtenido en la etapa C) como componente e) en una cantidad no superior a 3,0% en peso, más preferentemente no superior a 2,8% en peso, y lo más preferiblemente no superior a 2,5% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) y e). Se prefiere adicionalmente que el al menos un mercaptosilano de fórmula (I) se añada al producto de reacción obtenido en la etapa C) como componente e) en una cantidad de al menos 1,0% en peso, más preferiblemente al menos 1,8% en peso y lo más preferiblemente al menos 2,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) y e).

Las preferencias dadas anteriormente para los componentes a) a e) y sus cantidades se aplican igualmente a todos los aspectos de la invención.

### Composición adhesiva termofusible curable por humedad

El adhesivo termofusible curable por humedad de la invención tiene buena trabajabilidad en condiciones de aplicación habituales, en particular a temperaturas de 100 a 170°C, lo que significa que a la temperatura de aplicación el adhesivo tiene una viscosidad suficientemente baja para permitir la aplicación a un sustrato en estado fundido. El adhesivo también desarrolla una alta resistencia inicial inmediatamente después de la aplicación a un sustrato al enfriarse incluso antes del inicio de la reacción de entrecruzamiento con la humedad atmosférica. Además, la composición adhesiva termofusible cura rápidamente en presencia de humedad sin producir olor y sin formar burbujas durante el procedimiento de curado.

Preferiblemente, la composición adhesiva termofusible curable por humedad tiene un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola de acuerdo con DIN EN 1238 en el intervalo de 60 a 130°C, preferiblemente de 60 a 110°C, más preferiblemente de 70 a 100°C. El bajo punto de reblandecimiento del adhesivo permite el uso de bajas temperaturas de reactivación, que se requieren si el adhesivo se utiliza para laminar sustratos, tales como películas poliméricas, que tienen baja estabilidad térmica. La baja temperatura de reactivación también significa que se reduce la cantidad de energía utilizada en la reactivación, lo que se traduce en una mejora en la economía del procedimiento.

La composición adhesiva termofusible curable por humedad tiene una viscosidad a una temperatura de 130°C de menos de 100.000 mPa·s, preferiblemente de menos de 50.000 mPa·s, lo más preferiblemente de menos de 30.000 mPa·s.

El adhesivo termofusible curable por humedad de la invención contiene bajas cantidades de diisocianatos monoméricos tales como MDI y, por lo tanto, solo se liberan potencialmente del adhesivo pequeñas cantidades de vapores de diisocianato dañinos a temperaturas de aplicación típicas de adhesivos termofusibles. El bajo contenido de diisocianato permite comercializar la composición adhesiva termofusible curable por humedad como composición adhesiva sin etiqueta H351. Además, la composición adhesiva termofusible curable por humedad tiene baja adhesividad en reposo, velocidad de curado rápida, buena fuerza adhesiva inicial y buena estabilidad térmica.

### Componentes opcionales

La composición adhesiva termofusible curable por humedad puede contener eventualmente componentes

adicionales (elementos auxiliares) habituales para tales adhesivos termofusibles. Los elementos auxiliares se pueden añadir en cualquier momento deseado a las mezclas y/o productos de reacción obtenidos en las respectivas etapas del procedimiento A) a E). En general, es útil que los agentes auxiliares o elementos auxiliares opcionales se añadan a una temperatura elevada, con el fin de obtener una mezcla homogénea, tal como a una temperatura de al menos 60°C, preferiblemente al menos 100°C, y más preferiblemente al menos 110°C.

Los elementos auxiliares opcionales, si se utilizan, preferiblemente constituyen no más de 60% en peso, más preferiblemente no más de 50% en peso, basándose en el peso total de la composición de adhesivo termofusible curable por humedad.

Los ejemplos de elementos auxiliares opcionales adecuados son uno o más polímeros termoplásticos y/o uno o más aditivos, seleccionados más particularmente entre cargas, catalizadores, plastificantes, promotores de adhesión, absorbentes de UV, estabilizadores de UV y estabilizadores de calor, antioxidantes, retardadores de llama, abrillantadores ópticos, pigmentos, tintes y secantes.

Los polímeros termoplásticos son preferiblemente polímeros termoplásticos no reactivos. Los ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen homopolímeros y copolímeros de monómeros insaturados, en particular monómeros seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, (met)acrilatos, (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo, glicoleter(met)acrilatos, oligo(met)acrilatos de glicol, (met)acrilatos de polímeros de glicol, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, fumaratos, maleatos, estireno, alquilestireno, butadieno, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Son especialmente adecuados como catalizadores aquellos que aceleran la reacción de los grupos isocianato. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en metales tales como complejos de dialquilestaño, particularmente carboxilatos o acetoacetatos de dibutilestaño (IV) o dioctilestaño (IV), tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), diacetilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTDL), más complejos de bismuto tales como (III) octoato de bismuto o neodecanoato de bismuto, complejos de cinc (II), tales como octoato de cinc o neodecanoato de cinc, y complejos de circonio (IV), tales como octoato de circonio o neodecanoato de circonio.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen compuestos que contienen grupos amina tales como dimorfolinodialquileteres y/o polialquilenglicoles sustituidos con dimorfolino, por ejemplo 2,2'-dimorfolinodietiléter y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano. También se pueden utilizar combinaciones de catalizador, preferiblemente una combinación de uno o más catalizadores metálicos con uno o más compuestos de morfolinoamina.

La cantidad de catalizador está preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 2,00% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 1,00% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una composición adhesiva termofusible curable por humedad, comprendiendo el método:

A) proporcionar una mezcla que comprende uno o más polioles como componente a) y uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),

B) añadir un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato con un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c) a la mezcla, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor en el intervalo de 1,5 - 2,5,

C) llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, o

A) proporcionar una mezcla que comprende uno o más polioles como componente a) y un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0,

B) llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción intermedio, y

C) añadir al menos un alcohol monofuncional cristalino como componente b) al producto de reacción intermedio y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción entre los componentes a) y c) corresponde a las temperaturas de reacción típicas utilizadas en la producción de prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato a partir de uno o más polioles con el exceso de poliisocianatos. Preferiblemente, la reacción entre los componentes a) y c) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 60 a 160°C, preferiblemente de 80 a 140°C. La duración de la reacción depende de la temperatura de reacción, pero puede estar en el intervalo de 30 minutos a 3 horas, preferiblemente de 1 hora a 1,5 horas.

5 Preferiblemente, la cantidad de uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico de menos de 1,0% en peso como componente c), añadida a la mezcla en la etapa B) o presente en la mezcla proporcionada en la etapa A), es 20,0 - 70,0% en peso, preferiblemente 30,0 - 70,0% en peso, más preferiblemente 35,0 - 65,0% en peso, lo más preferiblemente 40,0 - 60,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c).

Según una o más realizaciones, la mezcla proporcionada en la etapa A) comprende adicionalmente al menos un poli(met)acrilato.

10 Preferiblemente, la etapa A) comprende disolver al menos un polieterepoliol en el al menos un poli(met)acrilato seguido de la adición de uno o más polioles, preferiblemente poliesterpolioles, y uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b) a la mezcla así obtenida.

15 El al menos un poli(met)acrilato es un homopolímero o copolímero de al menos un éster de ácido (met)acrílico y opcionalmente uno o más comonómeros adicionales. Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados incluyen (met)acrilatos de alquilo C1-C12, preferiblemente (met)acrilatos de alquilo C1-C4. Los ésteres de ácido acrílico y los ésteres de ácido metacrílico preferidos no contienen grupos funcionales adicionales tales como grupos hidroxilo y carboxilo. Sin embargo, se pueden utilizar ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico que contienen grupos hidroxilo y/o carboxilo combinados con ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico sin otros grupos funcionales.

20 Preferiblemente, la cantidad del al menos un poli(met)acrilato, si está presente en la mezcla proporcionada en la etapa A), es 10,0 - 50,0% en peso, más preferiblemente 15,0 - 45,0% en peso, más preferiblemente 15,0 - 40,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c).

25 Preferiblemente, el método comprende adicionalmente D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) o al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción.

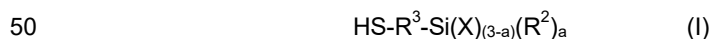
30 Se ha encontrado que la adición de uno o más poliisocianatos monoméricos como componente d) mejora la fuerza de adhesión inicial y la estabilidad térmica del adhesivo termofusible curable por humedad.

35 La cantidad de poliisocianatos monoméricos como componente d) no está sujeta a ninguna restricción particular excepto que la cantidad de los mismos debe ser suficientemente baja para obtener una composición adhesiva termofusible curable por humedad que contiene menos de 1,0% en peso de diisocianatos monoméricos. Según una o más realizaciones, la cantidad de poliisocianatos monoméricos como componente d), preferiblemente diisocianatos, añadida a la mezcla proporcionada en la etapa A) o al producto de reacción obtenido en la etapa C), es menos de 2,0% en peso, más preferiblemente menos de 1,5% en peso, lo más preferiblemente menos de 1,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d).

40 Según una o más realizaciones preferidas, el método comprende adicionalmente:

45 D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) y llevar a cabo la reacción, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como componente d) es 5,0 - 20,0% en peso, preferiblemente 7,5 - 15,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d), y en donde el método comprende adicionalmente

E) añadir al menos un mercaptosilano de fórmula (I) como componente e)



55 en el que  $\text{R}^2$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C,  $\text{R}^3$  es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, X es un radical hidrolizable y a tiene un valor de 0, 1 o 2, preferiblemente 0,

al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción modificado con el mercaptosilano.

60 La reacción del mercaptosilano con el producto de reacción para formar el producto de reacción modificado tiene lugar preferiblemente a una temperatura elevada, como por ejemplo a una temperatura de al menos 60°C, preferiblemente al menos 100°C, más preferiblemente al menos 110°C o al menos 140°C. La duración de la reacción depende de la temperatura utilizada, pero puede ser, por ejemplo, de 0,5 a 2 horas, preferiblemente de 45 minutos a 1,5 horas.

La reacción con el mercaptosilano se puede realizar en presencia de un catalizador. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen titanatos, compuestos de organoestaño, compuestos de bismuto, con ligandos orgánicos y/o ligandos complejos, por ejemplo, y compuestos que contienen grupos amino.

5 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para unir adhesivamente una primera lámina F1 a una segunda lámina F2, comprendiendo el método las etapas de:

- i) calentar una composición adhesiva termofusible curable por humedad de la presente invención a una temperatura de entre 60 y 200°C, preferiblemente 70 y 150°C,
- 10 ii) aplicar la composición adhesiva termofusible calentada a la primera lámina F1 para formar una película adhesiva sobre la superficie de la primera lámina F1,
- iii) enrollar la primera lámina F1 en un rollo,
- iv) desenrollar la primera lámina del rollo y reactivar la película adhesiva por calentamiento,
- v) poner en contacto la película adhesiva reactivada con la superficie de la segunda lámina F2, y
- 15 vi) curar químicamente la composición adhesiva termofusible con agua, en particular con humedad atmosférica.

Preferiblemente, el intervalo de tiempo entre las etapas ii) y iii) no es mayor de 60 segundos, preferiblemente no mayor de 50 segundos, lo más preferiblemente no mayor de 40 segundos.

20 En el método, la composición adhesiva termofusible se calienta a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento de la composición adhesiva y se aplica sobre la superficie de la primera lámina F1 en estado fundido utilizando cualquier técnica convencional, por ejemplo, mediante revestimiento de matriz de ranura, revestimiento con rodillo, revestimiento por extrusión, revestimiento por calandrado o revestimiento por pulverización.

25 La composición adhesiva termofusible se puede aplicar a la lámina F1 para que tenga un espesor de capa de 50 - 150 g/m<sup>2</sup>.

La composición adhesiva aplicada se reactiva preferiblemente calentando a una temperatura de entre 60 y 200°C, más preferiblemente 70 y 150°C, lo más preferiblemente 70 y 120°C. El calentamiento de la película adhesiva aplicada se puede realizar utilizando cualquier técnica convencional, tal como calentamiento en un horno, calentamiento por corriente de aire o calentamiento con radiación infrarroja (IR). La composición adhesiva reactivada se pone en contacto preferiblemente con la segunda lámina poco después de que se alcanza la temperatura de reactivación, en cualquier caso, dentro del tiempo abierto de la composición adhesiva termofusible.

35 La composición adhesiva termofusible curable por humedad de la presente invención es adecuada para su uso como adhesivo en laminado de película delgada, tal como laminado por embutición profunda a vacío o técnica de laminado IMG. Preferiblemente, en la etapa v) del método, la primera lámina F1 se estira hacia la segunda lámina F2 utilizando la técnica de laminación por embutición profunda al vacío o la técnica de laminación IMG.

40 El método para unir adhesivamente una primera lámina F1 a una segunda lámina F2 puede comprender una etapa adicional iv'), en donde la segunda lámina F2 se precalienta antes de que entre en contacto con la película adhesiva reactivada en la etapa v). La temperatura a la que se calienta la segunda lámina F2 depende del material de la segunda lámina. En caso de que el segundo sustrato esté compuesto de material ABS, preferiblemente se calienta a una temperatura de no más de 100°C. Preferiblemente, la segunda lámina se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, más preferiblemente de 50 a 80°C.

Después de que la película adhesiva se ha puesto en contacto con la segunda lámina F2, el adhesivo desarrolla una cierta resistencia adhesiva inicial por enfriamiento. Dependiendo del sistema adhesivo utilizado, la temperatura de aplicación y la reactividad del adhesivo, las reacciones de entrecruzamiento en presencia de agua pueden comenzar ya durante la aplicación de la composición adhesiva. Normalmente, sin embargo, la mayor parte del entrecruzamiento químico se produce después de la aplicación, en particular, después de que la película adhesiva aplicada haya entrado en contacto con la segunda lámina F2.

55 Los espesores típicos de las uniones adhesivas son de 10 micrómetros o más. El espesor de la unión está preferiblemente en el intervalo de 10 micrómetros a 1000 micrómetros, especialmente de 80 micrómetros a 500 micrómetros.

60 Cuando sea necesario, las láminas F1 y/o F2 se pueden pretratar antes de la aplicación de la composición adhesiva termofusible. Tales pretratamientos incluyen, en particular, procedimientos de limpieza y activación físicos y/o químicos, por ejemplo, abrasión, arenado, cepillado, tratamiento por corona, tratamiento con plasma, tratamiento con llama, grabado parcial o similares, o tratamiento con limpiadores o disolventes, o la aplicación de un promotor de la adhesividad, una solución de promotor de la adhesividad o un imprimador.

Al menos una de las láminas F1 o F2 es preferiblemente una película polimérica. La película polimérica puede ser una película plana flexible compuesta de material poliolefínico, en particular material poliolefínico termoplástico (TPO, TPE-O). El espesor de la película polimérica puede ser de 0,05 a 5,0 mm, preferiblemente de 0,05 a 1,0 mm. La película polimérica puede estar compuesta por una sola capa o por varias capas de diferentes materiales. La capa o las capas pueden contener, además del material TPO, otros polímeros y/o aditivos tales como cargas, plastificantes, retardadores de llama, estabilizadores térmicos, antioxidantes, pigmentos, tintes y biocidas.

La segunda lámina F2 es preferiblemente un soporte, en particular un artículo de forma tridimensional. El portador o la superficie superior del portador pueden estar compuestos de cualquier material convencional incluyendo material polimérico, en particular material poliolefínico, metal, metal pintado, madera, materiales derivados de la madera tales como polipropileno de fibra natural (NFPP) y materiales de fibra.

Los materiales poliméricos adecuados para el portador incluyen polietileno (PE), en particular polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), polipropileno reforzado con fibra de vidrio, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliestireno (PS), policarbonato. (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamida (PA) y combinaciones de los mismos.

El término "material de fibra" se refiere a un material compuesto de fibras. Las fibras comprenden o consisten en material orgánico, inorgánico o sintético. Los ejemplos de fibras adecuadas incluyen fibras de celulosa, fibras de algodón, fibras de proteína, fibras de vidrio y fibras sintéticas preparadas a partir de poliéster u homopolímero o copolímero de etileno y/o propileno, viscosa o mezclas de los mismos. Las fibras pueden ser fibras cortas o fibras largas, fibras o filamentos hilados, tejidos o no tejidos. Además, las fibras pueden ser fibras alineadas o estiradas. Además, puede resultar ventajoso utilizar juntas diferentes fibras, tanto en términos de geometría como de composición. Se pueden mencionar el fieltro y el vellón como materiales de fibra particularmente preferidos.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo obtenido utilizando el método para unir adhesivamente una primera lámina F1 a una segunda lámina F2.

### Ejemplos

En los ejemplos se utilizaron los siguientes compuestos y productos que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Fineplus® HM 1853	Poliesterpoliol amorfo, temperatura de transición vítrea 30°C	DIC Performance Resins GmbH
Fineplus® HM 1805	Poliesterpoliol amorfo, temperatura de transición vítrea 50°C	DIC Performance Resins GmbH
Fineplus® HM 2686	Poliesterpoliol líquido, temperatura de transición vítrea -30°C	DIC Performance Resins GmbH
Dynacoll® 7380	Poliesterpoliol cristalino, punto de fusión 70°C	Evonik Industries
Dynacoll® 7360	Poliesterpoliol cristalino, punto de fusión 55°C	Evonik Industries
Dynacoll® 7150	Poliesterpoliol amorfo, punto de reblandecimiento 95°C	Evonik Industries
Hoopol® F-810	Poliesterpoliol líquido	Danquinsa GmbH
Pearlbond® 501	Poliuretano de policaprolactona-copolíéster, punto de fusión 65°C	Lubrizol Advanced Materials
Desmophen 3600Z MX	Poliéter poliol líquido	Bayer
Dynacoll AC 1920	Poliacrilato, punto de reblandecimiento 160°C	Evonik Industries
Unilin® 350	Monoalcohol, punto de fusión 67,8-87.8	Baker Hughes
Unilin® 550	Monoalcohol, punto de fusión 93,1-104.7	Baker Hughes
Unilin® 700	Monoalcohol, punto de fusión 101,7-110	Baker Hughes

Jeffcat® DMDLS	Catalizador de dimorfolinodietileter	Huntsman
Lupranat® ME	4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI)	BASF
Desmodur® LS 2397	Prepolímero de poliuretano con funcionalidad NCO a base de polipropilen éter glicol y MDI, contenido de monómero de MDI $\leq 0,15\%$ en peso, $M_n$ 1100-1500 g/mol	Bayer
Silanil® 442	G-mercaptopropiltrimetoxisilano, líquido	BRB International BV

### Composiciones adhesivas termofusibles probadas

5 Las composiciones de Ej. 1-Ej. 6 y Ej. 10 son formulaciones ilustrativas mientras que Ej. C. 7, Ej. C. 8, Ej. C. 9 y Ej. C. 11 son formulaciones comparativas correspondientes a las composiciones adhesivas termofusibles del estado de la técnica con alta adhesividad en reposo.

10 Las composiciones adhesivas termofusibles presentadas en la Tabla 2 se prepararon de acuerdo con los procedimientos que se presentan a continuación.

#### Preparación de composiciones adhesivas de Ej. 1 a Ej. C. 7

15 Se cargó una mezcla del componente poliólico y el componente de alcohol cristalino en las cantidades que se presentan en la Tabla 2 en un tarro de estaño de 200 g de un reactor de laboratorio convencional equipado con un revestimiento antiadherente y una tapa de cuatro bocas con juntas de vidrio esmerilado. Esta carga inicial se fundió y se mantuvo a una temperatura controlada de 140°C durante 2 horas.

20 La mezcla fundida así obtenida se deshidrató a alto vacío con agitación (~80 rpm) durante una hora, mientras se mantenía la temperatura a 140°C. A continuación, se añadió el componente prepolimérico de poliuretano al reactor y la mezcla resultante se hizo reaccionar con agitación durante 1 hora a una temperatura de 140°C. Después de esta etapa, se añadió al reactor el componente diisocianato monomérico (MDI) y se mezcló al vacío y se agitó durante 20 minutos a una temperatura de 140°C. El producto de reacción obtenido se llenó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

#### 25 Preparación de composiciones adhesivas Ej. C. 8 y Ej. C. 9

30 Se cargó una mezcla de los componentes poliacrilato y poliéter en las cantidades presentadas en la Tabla 2 en un tarro de 200 g de un reactor de laboratorio convencional equipado con un revestimiento antiadherente y una tapa de cuatro bocas con juntas de vidrio esmerilado. La mezcla se mantuvo al vacío con agitación (~80 rpm) a una temperatura de 160°C durante 1 hora hasta que se disolvieron los poliacrilatos (en poliéter). Después de que se disolvieron los poliacrilatos, la temperatura del reactor se redujo a 140°C. A continuación, se añadieron al reactor el poliéster y el componente alcohol cristalino y la mezcla resultante se deshidrató a alto vacío con agitación (~80 rpm) durante una hora, manteniendo la temperatura a 140°C.

35 A continuación, se añadió al reactor el componente diisocianato monomérico (MDI) y la mezcla resultante se hizo reaccionar con agitación durante 1 hora a una temperatura de 140°C. Después de la etapa de reacción, se añadió el catalizador al reactor y se mezcló al vacío con agitación durante 20 minutos a una temperatura de 140°C. El producto de reacción obtenido se cargó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

#### 40 Preparación de composiciones adhesivas de Ej. 10 y Ej. C. 11

45 Se cargó una mezcla del componente polioliol y el componente alcohol cristalino en las cantidades que se presentan en la Tabla 2 en un tarro de estaño de 200 g de un reactor de laboratorio convencional equipado con un revestimiento antiadherente y una tapa de cuatro bocas con juntas de vidrio esmerilado. Esta carga inicial se fundió y se mantuvo a una temperatura controlada de 140°C durante 2 horas.

50 La mezcla líquida así obtenida se deshidrató a alto vacío con agitación (~80 rpm) durante una hora, mientras se mantenía la temperatura a 140°C. A continuación, se añadió al reactor el componente diisocianato monomérico (MDI) y la mezcla resultante se hizo reaccionar con agitación durante 1 hora a una temperatura de 140°C. Después de esta etapa, el componente prepolimérico de poliuretano se añadió al reactor y se mezcló al vacío y se agitó durante 30 minutos a una temperatura de 140°C. A continuación, se añadió el componente silano al reactor y la mezcla resultante se agitó sin vacío durante 45 minutos a una temperatura de 140°C seguido de agitación durante 15 minutos a vacío a la misma temperatura. El producto de reacción obtenido se cargó en tubos y se almacenó a

temperatura ambiente en ausencia de humedad.

**Métodos de medición**

Los adhesivos termofusibles curables por humedad se caracterizaron utilizando los siguientes métodos de medición.

5

**Viscosidad a 130°C**

La muestra de composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se pesó una muestra de 12,3 g de la composición adhesiva y se colocó en un manguito desechable en un viscosímetro. La viscosidad se midió a una temperatura de 130°C a 5 revoluciones por minuto utilizando un viscosímetro Brookfield DV-2 Thermosel con un husillo Núm. 27. Los valores obtenidos 20 minutos de atemperación a la temperatura de medición y cinco minutos de medición se registraron como viscosidades representativas.

15 **Tiempo abierto**

La composición de adhesivo de muestra proporcionada en un tubo sellado se precalentó primero en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa calefactora. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película con un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

25 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa calefactora y se colocó (con la película adhesiva hacia arriba) sobre una plancha de madera contrachapada a temperatura ambiente (23°C) y se registró el tiempo como el punto de partida de la medida. Cada 10 segundos se colocó sobre la película adhesiva una tira corta de papel recubierto de silicona con dimensiones de 10 cm x 1 cm y formada en un rollo (superficie no siliconizada hacia afuera) y a continuación, se retiró lentamente para separar la tira de la película adhesiva. El procedimiento se repitió hasta que la tira de papel se pudo retirar de la película adhesiva sin dañar la tira de papel o la película adhesiva. El intervalo de tiempo entre el punto de inicio de la medición y el último punto de muestreo se registró como el tiempo abierto (en segundos) de la composición adhesiva.

35 Los valores de tiempo abierto presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de tres mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo termofusible.

**Adhesividad en reposo**

40 La adhesividad en reposo se midió de acuerdo con el "método para determinar la adhesividad en reposo", como se describió anteriormente.

Los valores de adhesividad en reposo presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de tres mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo termofusible.

45 **Tiempo de curado**

La muestra de composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa calefactora. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película con un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

55 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa calefactora y se almacenó en condiciones climáticas convencionales (23°C, 55% de humedad relativa). El momento en el que se solidificó la película adhesiva se registró como punto de partida de la medición. En tiempos de muestreo definidos, se cortó una tira de prueba que tenía unas dimensiones de 10 cm x 1 cm de la tira de papel de silicona y se colocó sobre una placa calefactora que tenía una temperatura de 150°C. El procedimiento continuó hasta que la película adhesiva de la tira reactiva dejó de fundirse en la placa calefactora. El intervalo de tiempo entre el punto de partida y el último punto de muestreo se registró como el tiempo de curado (en horas) de la composición adhesiva.

60 Los valores de tiempo de curado presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de 3 mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo termofusible.

**Resistencia en verde**

5 La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra del adhesivo fundido sobre la superficie de un espécimen de madera (pino) que tenía unas dimensiones de 9 cm x 2 cm x 5 mm. El adhesivo se aplicó como una película que tenía unas dimensiones de 2 cm x 2 cm y un espesor de 1 mm.

10 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó un segundo espécimen de madera que tenía las mismas dimensiones que el primer espécimen de madera (pino) sobre el primer espécimen de madera a lo largo del borde de la película adhesiva. El segundo espécimen de madera se presionó firmemente contra el primer espécimen de madera para eliminar el aire de la unión adhesiva. Se colocó un peso de 150 g sobre la superficie superior del segundo espécimen de madera. Cualquier adhesivo extraído de la junta se cortó con un cuchillo. Los especímenes de prueba que consistían en especímenes de madera unidos se almacenaron durante 30 minutos en condiciones climáticas convencionales (23°C, 55% de humedad relativa) antes de medir la resistencia al cizallamiento por tracción.

15 La resistencia a la tracción de cada espécimen de prueba se determinó utilizando un aparato de prueba de materiales (Zwick Z 020) que cumplía los requisitos de la norma DIN 51221 y utilizaba una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min. La resistencia a la tracción medida corresponde a la tensión de tracción máxima sostenida por el espécimen de prueba durante la medición y los valores medidos se redondearon al siguiente 0,1 N/mm<sup>2</sup>.

20 Los valores de resistencia en verde presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de 3 mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo termofusible.

**Punto de reblandecimiento**

25 El punto de reblandecimiento de las composiciones adhesivas termofusibles ilustrativas se midió mediante el método de Anillo y Bola según EN DIN 1238.

**Estabilidad térmica bajo carga estática (madera-madera)**

30 La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de adhesivo fundido sobre la superficie de un espécimen de madera (pino) que tenía unas dimensiones de 9 cm x 2 cm x 5 mm y que tenía un hilo de cobre de 1 mm en su superficie como espaciador. El adhesivo se aplicó en forma de una película que tenía unas dimensiones de 2 cm x 2 cm y un espesor de 1 mm.

35 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó un segundo espécimen de madera (pino) que tenía las mismas dimensiones que el primer espécimen de madera sobre el primer espécimen de madera a lo largo del borde de la película adhesiva. El segundo espécimen de madera se presionó firmemente contra el primer espécimen de madera para eliminar el aire de la unión adhesiva. Se colocó un peso de 150 en la superficie superior del segundo espécimen de madera. Cualquier adhesivo extraído de la junta se cortó con un cuchillo. Los especímenes de prueba que consistían en especímenes de madera adherida se almacenaron a continuación, durante 14 días en condiciones ambientales convencionales controladas (23°C, 40-60% de humedad relativa).

40 Los especímenes de prueba se suspendieron verticalmente de un extremo del primer espécimen de madera en un gancho de metal y se colocaron en un horno. Se colocó un peso de metal correspondiente a una carga estática de 1 kg en el extremo inferior del segundo espécimen de madera de cada espécimen de prueba. Se colocaron tres especímenes de prueba a la vez en el horno para la medición de la estabilidad térmica.

45 En la medición de la estabilidad térmica, el horno se calentó primero a una temperatura que es 40°C por debajo de la temperatura de fallo de unión prevista. Los especímenes de prueba se mantuvieron a esta temperatura inicial durante 60 minutos. En caso de que no ocurriera ningún fallo de unión, la temperatura del horno se incrementó en 10°C y la medición continuó durante otros 60 minutos. La temperatura del horno se aumentó en etapas de 10°C siguiendo el procedimiento descrito anteriormente hasta que se produjo un fallo de unión. La última temperatura medida antes de que ocurriera el fallo de unión se registró como temperatura de estabilidad térmica.

50 Los valores de estabilidad térmica presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de las mediciones realizadas con tres especímenes de prueba idénticos preparados con muestras de la misma composición de adhesivo termofusible.

**SAFT (temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento, madera-madera)**

Para medir la SAFT se utilizaron especímenes de prueba que constaban de dos especímenes de prueba de madera unidos como se ha descrito anteriormente para la medición de la estabilidad térmica. Los especímenes de prueba se suspendieron verticalmente de un extremo del primer espécimen de prueba de madera en un gancho de metal y se colocaron en un horno, que se precalentó a una temperatura de 40°C. Se colocó un peso de metal correspondiente a una carga estática de 1 kg en el extremo inferior del segundo espécimen de madera. Se colocaron tres especímenes de prueba a la vez en el horno para la medición de la SAFT.

Al comienzo de la medición, los especímenes de prueba se mantuvieron en el horno a una temperatura de 40°C durante un período de tiempo de 30 minutos. A continuación, se aumentó la temperatura del horno a una velocidad de 0,37% por minuto. Se aumentó la temperatura hasta que fallaron las uniones adhesivas de todos los especímenes de prueba en el horno. En caso de que la desviación típica calculada a partir de las temperaturas de fallo de adhesión medidas de las tres muestras de prueba fuera superior a 5,0°C, la prueba se repitió con tres nuevas muestras de prueba. La temperatura del horno en el momento del fallo de adhesión se registró como el valor de SAFT respectivo.

Los valores de SAFT presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de las mediciones realizadas con tres especímenes de prueba idénticos preparados con muestras de la misma composición de adhesivo termofusible.

**Estabilidad de almacenamiento, 16 horas a 140°C**

La estabilidad al almacenamiento de las composiciones adhesivas probadas se investigó midiendo el aumento de viscosidad a temperatura elevada durante un período de tiempo de 16 horas.

La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se colocó una muestra de 12,3 g de la composición adhesiva en un manguito desechable en un viscosímetro. El manguito se mantuvo sellado contra la humedad atmosférica con una película de aceite dispuesta en la superficie del adhesivo.

La viscosidad se midió a una temperatura de 140°C a 1 revolución por minuto utilizando un viscosímetro Brookfield DV-2 Thermosel con un husillo Núm. 27. Los valores de viscosidad medidos se registraron con un intervalo de muestreo de 30 minutos durante un período de tiempo de 16 horas. El porcentaje de aumento de la viscosidad durante se calculó basándose en los valores de viscosidad registrados.

Los valores de estabilidad al almacenamiento presentados en las Tablas 3 y 4 se obtienen como un promedio de 3 mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo termofusible.

**Contenido de diisocianato monomérico residual**

La cantidad de diisocianatos monoméricos no convertidos en la composición adhesiva termofusible se determinó mediante HPLC (detección mediante matriz de fotodiodos) y los valores medidos se expresan en % en peso, basándose en el peso total de la masa adhesiva termofusible.

**Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura**

La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 40 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa calefactora. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 60 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película con un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 60 cm x 6 cm. Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa calefactora y se almacenó en condiciones climáticas convencionales (23°C, 55% de humedad relativa).

En un método basado en DIN 53504, se cortaron cinco especímenes de prueba rectangulares con dimensiones de 2,0 cm x 8,0 cm de una película adhesiva curada con un espesor de 500 µm (curado durante 14 días a 23°C/50% de humedad relativa) de la muestra. Estas muestras se sujetaron en la máquina de ensayo de tracción (Zwick Z 020) y se separaron con una velocidad de 100 mm/min (condiciones de ensayo 23°C/50% de humedad relativa). El parámetro medido fue la tensión máxima de tracción sostenida por el espécimen de prueba durante la medición, que se utilizó para determinar la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura.

Los valores de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de cinco mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo termofusible.

**Comportamiento de bloqueo después de almacenar 20 minutos a 40°C**

La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa calefactora. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película con un espesor de 100 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa calefactora y la película adhesiva se transfirió por reactivación a una primera lámina de TPO que tenía unas dimensiones de 6,5 cm x 5,0 cm. La primera lámina de TPO se almacenó a temperatura ambiente (23°C) hasta el final del tiempo abierto, que se había determinado previamente utilizando el método de medición descrito anteriormente. A continuación, la película adhesiva se puso en contacto con el lado decorativo de una segunda lámina de TPO que tenía las mismas dimensiones que la primera lámina de TPO para formar una lámina de material compuesto. Se colocó un peso de 0,5 kg/1,0 kg sobre la segunda lámina de TPO y la lámina de material compuesto con el peso se colocó en un horno de calentamiento que tenía una temperatura de 40°C. El material compuesto se almacenó en el horno durante un período de 20 minutos, después de lo cual las láminas de TPO se separaron entre sí a mano. Dependiendo de la facilidad de separación de las láminas de TPO, la película adhesiva se consideró ligeramente pegajosa (separación muy fácil de las láminas), poco pegajosa (separación fácil de las láminas), pegajosa (separación ligeramente difícil de las láminas) o muy pegajosa. (separación difícil de láminas). A continuación, se repitió la prueba utilizando un peso de carga de 1,0 kg.

Los valores de comportamiento de bloqueo después de 20 minutos de almacenamiento a 40°C presentados en las Tablas 5 y 6 se han obtenido a partir de tres mediciones realizadas con las mismas composiciones adhesivas termofusibles.

**Comportamiento de bloqueo de la película adhesiva después del enfriamiento.**

La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa calefactora. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película con un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calientan a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa calefactora y se almacenó a temperatura ambiente (23°C) hasta el final del tiempo abierto, que se registró como punto de partida para medir el comportamiento de bloqueo. Después de un tiempo de espera predefinido (máx. 60 segundos), el lado decorativo de una lámina de TPO con dimensiones de 6,5 cm x 5,0 cm se puso en contacto con la película adhesiva y se presionó contra la tira de papel de silicona durante un período de tiempo de 60 segundos utilizando un peso de 1 kilogramo. A continuación, se retiró el peso y la lámina de TPO se separó de la capa adhesiva. A continuación, se repitió la medición utilizando un tiempo de espera más largo.

Dependiendo de la facilidad de separación de la lámina de TPO, la película adhesiva se consideró ligeramente pegajosa (separación muy fácil de las láminas), poco pegajosa (separación fácil de las láminas), pegajosa (separación ligeramente difícil de las láminas) o muy pegajosa. (separación difícil de láminas). A continuación, se repitió la medición utilizando un tiempo de espera más largo.

Los valores de comportamiento de bloqueo después del enfriamiento presentados en las Tablas 5 y 6 se han obtenido a partir de tres mediciones realizadas con las mismas composiciones adhesivas termofusibles.

Tabla 2

Composición peso]	[% en	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. C. 7	Ej. C. 8	Ej. C. 9	Ej. 10	Ej. C. 11
Fineplus HM 1853		12,36	12,79	11,78	10,6	11,95	12,53	13,25			16,78	17,25
Fineplus HM 1805		18,54	19,18	17,68	15,90	17,93	18,79	19,87				
Fineplus HM 2686											4,00	4,11
Dynacoll 7380		9,27	9,59	8,84	7,95	8,96	9,40	9,93			27,97	28,75

ES 2 870 667 T3

Composición [% en peso]	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. C. 7	Ej. C. 8	Ej. C. 9	Ej. 10	Ej. C. 11
Pearlbond 501	3,80	3,93	3,63	3,26	3,68	3,86	4,08				
Dynacoll 7360	3,56	3,69	3,40	3,06	3,45	3,61	3,82	21,42	22,03		
Dynacoll 7150										12,79	13,14
Desmophen 3600Z MX								36,42	37,44		
Dynacoll AC 1920								27,85	28,63		
Silanil 442										1,96	2,01
Hoopol F-810										11,99	12,32
Unilin 550	2,00	1,03	3,29	5,95				2,01		2,0	
Unilin 350					2,00						
Unilin 700						2,00					
Jeffcat DMDLS								0,02	0,02		
Lupranat ME	0,95	0,98	0,91	0,82	0,92	0,96	1,02	12,25	11,86	12,75	12,37
Desmodur LS 2397	49,51	48,79	50,47	52,46	51,11	48,83	48,02			9,75	10,02

Tabla 3

Ejemplo	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. C. 7
Viscosidad medida a 130°C [MPa·s]	21300	21100	11400	6000	15400	21700	35000
Tiempo abierto, 500 µm [segundos]	20-25	50	30	20	40	40	50
Adhesividad en reposo después del tiempo abierto [segundos]	20	25	20	20	20	10-20	60
Tiempo de curado [horas]	25-30	25-30	-26	28-30	51-52	22-24	28
Fuerza en verde después de 30 minutos [N/mm <sup>2</sup> ]	0,61	0,58	0,56	0,68	0,42	0,61	0,5
Punto de reblandecimiento [°C]	81	78,7	85,5	91,1	68,3	81,8	77
Estabilidad térmica bajo carga estática [°C]	140	140	140	140	130	140	150
SAFT [°C]	156	161	158	150	152	158	162
Estabilidad térmica a 140°C, 16 horas [%]	330	280	300	95	292	131	65
Contenido de monómero de diisocianato residual [% en peso]	0,59	0,97	0,63	0,62	0,71	0,64	0,6
Resistencia a la tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	23,9	26,5	25,3	21	13,2	26,3	20
Alargamiento a la rotura [%]	395	390	415	410	390	406	350

Tabla 4

Ejemplo	Ej. C. 8	Ej. C. 9	Ej. 10	Ej. C. 11
Viscosidad medida a 130°C [MPa·s]	3000	5000	19500	30000
Tiempo abierto, 500 µm [segundos]	60	180	20	40
Adhesividad en reposo después del tiempo abierto [segundos]	120	"más prolongada"	No pegajoso	15
Tiempo de curado [horas]	5-8	6-8	27-30	30
Fuerza en verde después de 30 minutos [N/mm <sup>2</sup> ]	0.72	0.7	1.0	0.9
Punto de reblandecimiento [°C]	85.6	75.0	79	75
Estabilidad térmica bajo carga estática [°C]	140	150	170	180

ES 2 870 667 T3

Ejemplo	Ej. C. 8	Ej. C. 9	Ej. 10	Ej. C. 11
SAFT [°C]	164	163	175	182
Estabilidad térmica a 140°C, 16 horas [%]	0	0	360	80
Contenido de monómero de diisocianato residual [% en peso]	1.69	1.65	0.85	0.9
Resistencia a la tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	10.5	13.2	17	15
Alargamiento a la rotura [%]	630	675	400	350

Tabla 5

Ejemplo	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. C. 7
<b>Comportamiento de bloqueo después de almacenar a 40°C</b>							
0.5 kg, 20 min	-	o	-	-	o+	o	o+
1.0 kg, 20 min	-	o(+)	o	-	+	o	o+
<b>Comportamiento de bloqueo después del enfriamiento</b>							
Tiempo abierto + 10 segundos	-o	-	-	-	o	-	+
Tiempo abierto + 20 segundos	-o	-	-	-	o	-	+
Tiempo abierto + 30 segundos	-o	-	-	-	o	-	++
Tiempo abierto + 40 segundos	-o	-	-	-	o	-	++
Tiempo abierto + 50 segundos	-	-	--	--	o	-	++
Tiempo abierto + 60 segundos	-	-	--	--	o	-	++
- = ligeramente pegajoso, o = poco pegajoso, + = pegajoso, ++ muy pegajoso							

Tabla 6

Ejemplo	Ej. 8	Ej. C. 9	Ej. 10	Ej. C. 11
<b>Comportamiento de bloqueo después de almacenar a 40°C</b>				
0.5 kg, 20 min	-	+	-	-
1.0 kg, 20 min	-	+	-	o
<b>Comportamiento de bloqueo después del enfriamiento</b>				
Tiempo abierto + 10 segundos	-o	++	-	o
Tiempo abierto + 20 segundos	-o	++	-	o
Tiempo abierto + 30 segundos	-o	++	-	o
Tiempo abierto + 40 segundos	-o	++	-	o
Tiempo abierto + 50 segundos	-o	++	-	o
Tiempo abierto + 60 segundos	-o	++	-	o
- = ligeramente pegajoso, o = poco pegajoso, + = pegajoso, ++ muy pegajoso				

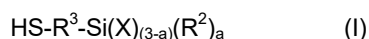
## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva termofusible curable por humedad que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, en donde la composición adhesiva tiene un contenido de diisocianato monomérico de no más de 1,0% en peso, preferiblemente no más de 0,9% en peso, lo más preferiblemente no más de 0,8% en peso, en donde la composición adhesiva termofusible curable por humedad se puede obtener haciendo reaccionar uno o más polioles, uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos y uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico de menos de 1,0% en peso, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla de reacción un valor en el intervalo de 1,2 - 2,5.
2. Una composición adhesiva termofusible curable por humedad según la reivindicación 1, en donde la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla de reacción tiene un valor en el intervalo de 1,5 - 2,5.
3. La composición adhesiva termofusible curable por humedad según la reivindicación 1 ó 2, en donde el alcohol monofuncional cristalino tiene un punto de fusión de no menos de 60°C, preferiblemente de no menos de 70°C.
4. La composición adhesiva termofusible curable por humedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende 10,0 - 70,0% en peso, preferiblemente 15,0 - 60,0% en peso, más preferiblemente 20,0 - 50,0% en peso del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.
5. La composición adhesiva termofusible curable por humedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una adhesividad en reposo, determinada mediante el método citado en la descripción, de menos de 60 s, preferiblemente menos de 50 s, lo más preferiblemente menos de 40 s.
6. La composición adhesiva termofusible curable por humedad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende:
- A) proporcionar una mezcla que comprende uno o más polioles como componente a) y uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),  
 B) añadir a la mezcla un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c) a la mezcla, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor en el intervalo de 1,5 - 2,5,  
 C) llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.
7. La composición adhesiva termofusible curable por humedad según la reivindicación 6, en donde la mezcla proporcionada en la etapa A) comprende adicionalmente al menos un poli(met)acrilato.
8. La composición adhesiva termofusible curable por humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso se obtiene como producto de reacción de al menos un polieterpoliol, preferiblemente polipropilenglicol y al menos un diisocianato monomérico seleccionado del grupo que consiste en MDI, TDI, HDI e IPDI, y en donde el contenido de diisocianato monomérico del producto de reacción se ha reducido posteriormente o eliminado en gran medida del producto de reacción mediante extracción o, en particular, destilación.
9. La composición adhesiva termofusible curable por humedad según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde la cantidad de uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b) en la mezcla proporcionada en la etapa A) es de 0,5 a 10,0% en peso, preferiblemente del 0,5 - 7,5% en peso, más preferiblemente 1,0 - 5,0% en peso, lo más preferiblemente 1,0 - 3,0% en peso, y/o la cantidad de uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico de menos de 1,0% en peso como componente c) añadida a la mezcla en la etapa B) es 20,0 - 70,0% en peso, preferiblemente 30,0 - 70,0% en peso, más preferiblemente 35,0 - 65,0% en peso, lo más preferiblemente 40,0 - 60,0% en peso, basándose todas las proporciones en el peso total de los componentes a) a c).
10. La composición adhesiva termofusible curable por humedad según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el procedimiento comprende adicionalmente:
- D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) o al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como el componente d) es inferior a 2,0% en peso, preferiblemente inferior a 1,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d).

11. La composición adhesiva termofusible curable por humedad según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el procedimiento comprende adicionalmente:

D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) y llevar a cabo la reacción, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como componente d) es 5,0 - 20,0% en peso, preferiblemente 7.5 - 15.0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d), y en donde el procedimiento comprende adicionalmente

E) añadir al menos un mercaptosilano de fórmula (I) como componente e)



en el que R<sup>2</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, X es un radical hidrolizable y a tiene un valor de 0, 1 o 2, preferiblemente 0,

al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción modificado con el mercaptosilano.

12. Un método para producir una composición adhesiva termofusible curable por humedad que comprende:

A) proporcionar una mezcla que comprende uno o más polioles como componente a) y uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),

B) añadir a la mezcla un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c) a la mezcla, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor en el intervalo de 1,5 -2,5,

C) llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

13. Método según la reivindicación 12, en el que la cantidad de uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato que tienen un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0% en peso como componente c) añadido a la mezcla es 20,0 - 70,0% en peso, preferiblemente 30,0 - 70,0% en peso, más preferiblemente 35,0 - 65,0% en peso, lo más preferiblemente 40,0 - 60,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a c).

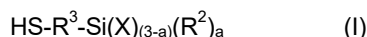
14. El método de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el método comprende adicionalmente

D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) o al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como el componente d) es inferior a 2,0% en peso, preferiblemente inferior a 1,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d).

15. El método de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el método comprende adicionalmente

D) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como componente d) a la mezcla proporcionada en la etapa A) y llevar a cabo la reacción, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como componente d) es 5,0 - 20,0% en peso, preferiblemente 7,5 - 15,0% en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a d), y en donde el método comprende adicionalmente

E) añadir al menos un mercaptosilano de fórmula (I) como componente e)



en el que R<sup>2</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, X es un radical hidrolizable y a tiene un valor de 0, 1 o 2, preferiblemente 0,

al producto de reacción obtenido en la etapa C) y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción modificado con el mercaptosilano.

16. Un método para unir adhesivamente una primera lámina F1 a una segunda lámina F2, que comprende las etapas de:

i) calentar una composición adhesiva termofusible curable por humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 a una temperatura de entre 60 y 200°C,

ii) aplicar la composición adhesiva termofusible calentada a la primera lámina F1 para formar una película adhesiva sobre la superficie de la primera lámina F1,

- iii) enrollar la primera lámina F1 en un rollo,
- iv) desenrollar la primera lámina del rollo y reactivar la película adhesiva por calentamiento,
- v) poner en contacto la película adhesiva reactivada con la superficie de la segunda lámina F2, y
- vi) curar químicamente la composición adhesiva termofusible curable por humedad con agua, en particular con humedad atmosférica,

5

en donde el intervalo de tiempo entre las etapas ii) y iii) no es más de 60 segundos, preferiblemente no más de 50 segundos, lo más preferiblemente no más de 40 segundos.

10

17. Un artículo obtenido utilizando el método de acuerdo con la reivindicación 16.