

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 909**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10	(2006.01)	C08G 18/66	(2006.01)
C09J 175/04	(2006.01)	C08G 18/48	(2006.01)
C09J 175/06	(2006.01)	C08G 18/40	(2006.01)
C09J 175/14	(2006.01)	C08G 18/62	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01)	C08G 18/20	(2006.01)
C08G 18/30	(2006.01)	C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/73	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2020 PCT/US2020/039616**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2020 WO20264159**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2020 E 20742567 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 3990510**

54 Título: **Composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad que tiene niveles bajos de monómero de diisocianato**

30 Prioridad:

25.06.2019 US 201962866142 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2024

73 Titular/es:

**H.B. FULLER COMPANY (100.0%)
1200 Willow Lake Boulevard P.O. Box 64683
St. Paul, Minnesota 55164-0683, US**

72 Inventor/es:

**CARLSON, BRIAN W.;
DAS, SUDIPTO;
VAN DYKE, DANIEL J.;
GURR, MATTHIAS E. y
PAUL, RITUPARNA**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 989 909 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad que tiene niveles bajos de monómero de diisocianato

5

Antecedentes

[0001] La invención se refiere a la reducción de la cantidad de contenido de diisocianato monomérico presente en composiciones adhesivas termofusibles de poliuretano curables por humedad.

10

[0002] Con frecuencia, las composiciones adhesivas termofusibles de poliuretano curables por humedad se basan en prepolímeros con terminación de isocianato (prepolímeros con terminación de NCO). El prepolímero con terminación de NCO reacciona en presencia de agua, por ejemplo, la humedad del aire, para formar uniones adhesivas basadas en urea, al tiempo que se elimina dióxido de carbono. Con frecuencia, los prepolímeros con terminación de NCO se derivan de polioles y un exceso molar de isocianato multifuncional tal como un diisocianato monomérico. En la composición del prepolímero con terminación de NCO frecuentemente quedan cantidades significativas de diisocianato monomérico. La presencia de diisocianato monomérico no es deseable. Por lo tanto, existe la necesidad de reducir a menos del 0.1 % en peso la cantidad residual de diisocianato monomérico en composiciones adhesivas termofusibles de poliuretano curables por humedad.

15

[0003] En intentos de retirar de las composiciones reactivas con isocianato el diisocianato monomérico residual se han usado varios planteamientos. Uno de los planteamientos implica extraer al vacío el diisocianato monomérico residual del sistema. La extracción constituye un paso de purificación adicional costoso y dilatado en el tiempo. En un planteamiento que se ha aplicado a espumas de poliuretano, se mezclaron entre sí un componente de isocianato, un propelente, un alcohol monofuncional, un catalizador, un estabilizante y polioles poliméricos para intentar producir una espuma con diisocianato monomérico residual reducido (véase, por ejemplo, el documento EP 2894181A). En otro planteamiento para disminuir el contenido de diisocianato monomérico, se hizo reaccionar con un poliol un diisocianato asimétrico, tal como difenil metano-2,4'-diisocianato (2,4'-MDI). Otros planteamientos implican hacer reaccionar 2,4'-MDI con un diol en una primera etapa y, opcionalmente, hacer reaccionar el poliuretano reactivo resultante en una segunda etapa con poliol de poliéster (véase, por ejemplo, el documento US 2004/0162385).

20

[0004] El documento WO 2017/165652 da a conocer una composición adhesiva termofusible reactiva que tiene un bajo contenido residual de diisocianato monomérico. El documento US 4,623,709 da a conocer adhesivos basados en prepolímeros de poliuretano que tienen un bajo contenido de monómeros residuales. El documento US 2005/0137377 da a conocer adhesivos de poliuretano monocomponente de color neutro.

25

[0005] La adición de un alcohol monofuncional a un prepolímero con terminación de isocianato puede reducir significativamente las propiedades adhesivas del prepolímero resultante con terminación de isocianato. La adición de un diol de bajo peso molecular puede hacer que aumente significativamente la viscosidad del prepolímero resultante con terminación de isocianato, convirtiendo la composición en inadecuada para su uso en equipos de aplicación de adhesivos comerciales.

30

[0006] Sigue existiendo la necesidad de hallar procesos más eficientes y convenientes para reducir a menos del 0.1 % la cantidad residual de diisocianato monomérico en composiciones adhesivas termofusibles de poliuretano curables por humedad, al tiempo que obteniendo también composiciones adhesivas termofusibles de poliuretano curables por humedad que resulten útiles para aplicaciones comerciales.

35

Sumario

[0007] En un aspecto, la invención presenta una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad que incluye un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que comprende el producto de reacción de un componente monomérico de diisocianato que incluye por lo menos un 20 % en peso de monómero de diisocianato asimétrico basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y un monómero de diisocianato simétrico, por lo menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que incluye un grupo reactivo con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, y un compuesto multifuncional que incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, incluyendo la composición adhesiva termofusible curable por humedad no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato según se determina usando HPLC de fase reversa, sobre la base del peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.

40

[0008] El monómero de diisocianato asimétrico puede comprender monómero de difenilmetano-2,4'-diisocianato y el monómero de diisocianato simétrico puede comprender monómero de difenilmetano-4,4'-diisocianato, y, en una de las realizaciones, el componente monomérico de diisocianato puede comprender por lo menos un 20 % en peso de monómero de difenilmetano-2,4'-diisocianato basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y por lo menos un

10 % en peso de monómero de difenilmetano-4,4'-diisocianato basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato.

5 [0009] En una realización, la relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a la suma de los grupos hidroxilo presentes en el polioli, el grupo reactivo con isocianato del primer compuesto monofuncional y los grupos reactivos con isocianato del compuesto multifuncional es de 1.15:1 a 1.35:1.

10 [0010] En algunas realizaciones, la relación del peso del compuesto monofuncional con respecto al peso del compuesto multifuncional es inferior a 0.5:1. En otras realizaciones, la relación del peso del compuesto monofuncional con respecto al peso del compuesto multifuncional es inferior a 0.49:1.

15 [0011] En otras realizaciones, la composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, además, un polímero termoplástico. En otra realización, la composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, además, un agente reticulante multifuncional de curado por humedad.

20 [0012] En otro aspecto, la invención presenta un proceso para preparar una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad, donde el proceso incluye hacer reaccionar por lo menos un polioli que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que incluye un grupo reactivo con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, un compuesto multifuncional que incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, y un componente monomérico de diisocianato que incluye por lo menos un 20 % en peso de monómero de diisocianato asimétrico basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y un monómero de diisocianato simétrico, para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, incluyendo la composición adhesiva termofusible curable por humedad no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato. En una realización, el proceso incluye una primera etapa y una segunda etapa, en donde la primera etapa incluye la reacción y la segunda etapa incluye adicionar al prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato un agente reticulante de curado por humedad, multifuncional, un catalizador o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el proceso incluye, además, adicionar un polímero termoplástico. En una realización del proceso, el componente monomérico de diisocianato incluye por lo menos un 20 % en peso de diisocianato de 2,4'-metilendifenilo basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato.

35 [0013] En otro aspecto, la invención presenta una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad que incluye un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que incluye el producto de reacción de un componente monomérico de diisocianato que incluye por lo menos un 20 % en peso de monómero de diisocianato asimétrico basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y un monómero de diisocianato simétrico, por lo menos un polioli que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que comprende un grupo reactivo con isocianato y que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, y un compuesto multifuncional que incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, incluyendo la composición adhesiva termofusible curable por humedad no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato.

40 [0014] En otros aspectos, la invención presenta una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad que incluye un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que incluye el producto de reacción de un componente monomérico de diisocianato que incluye por lo menos un 20 % en peso de monómero de diisocianato asimétrico basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y un monómero de diisocianato simétrico, por lo menos un polioli que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que incluye un grupo reactivo con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, y un compuesto multifuncional que incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, siendo inferior a 0.5:1 la relación del peso del compuesto monofuncional con respecto al peso del compuesto multifuncional, y, basándose en el peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad, la suma del compuesto monofuncional y el compuesto multifuncional es del 0.1 % en peso al 10 % en peso.

[0015] A partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas y de las reivindicaciones se pondrán de manifiesto otras características y ventajas.

55 **Glosario**

[0016] En referencia a la invención, estos términos tienen los significados que se exponen a continuación: El término "grupo reactivo con isocianato" significa un grupo que reacciona con isocianato.

60 [0017] El término "compuesto multifuncional" significa un compuesto que incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y tiene un peso molecular que no es superior a 400 gramos por mol (g/mol).

Descripción detallada

5 **[0018]** La composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad incluye un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que es el producto de reacción de un diisocianato asimétrico, un diisocianato simétrico, por lo menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que incluye un grupo reactivo con isocianato y tiene un peso molecular de no más de 400 g/mol, y un compuesto multifuncional que incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol. La composición adhesiva termofusible incluye no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato según se determina usando HPLC de fase reversa, sobre la base del peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad (por ejemplo, monómero de diisocianato residual).

15 **[0019]** Opcionalmente, la composición adhesiva termofusible curable por humedad se formula con componentes distintos al prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato. Como resultado, cuando la composición adhesiva termofusible curable por humedad se formula con un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que incluye más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato basándose en el peso del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, la composición adhesiva termofusible curable por humedad resultante puede incluir no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato (basándose en el peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad) debido a la presencia de una cantidad de componentes distintos del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato suficiente para reducir en conjunto el porcentaje de monómero de diisocianato en la composición.

25 **[0020]** La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, preferentemente, por lo menos un 20 % en peso, por lo menos un 25 % en peso, por lo menos un 30 % en peso, por lo menos un 35 % en peso, no más de un 100 % en peso, no más de un 95 % en peso, no más de un 90 % en peso, no más de un 85 % en peso, o incluso de un 25 % en peso a un 100 % en peso del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato.

30 **[0021]** La relación de los equivalentes de grupos reactivos con isocianato con los que contribuye el compuesto multifuncional con respecto a los equivalentes de grupos reactivos con isocianato con los que contribuye el compuesto monofuncional es, preferentemente, por lo menos 0.5:1, por lo menos 1:1, o por lo menos 2:1.

35 **[0022]** La relación estequiométrica de grupos isocianato (NCO) con respecto a la suma de los grupos hidroxilo (OH) presentes en el(los) poliol(es), el grupo reactivo con isocianato del primer compuesto monofuncional y los grupos reactivos con isocianato del compuesto multifuncional preferentemente es no superior a 1.60:1, no superior a 1.50:1, no superior a 1.40:1, no superior a 1.35:1, no superior a 1.25:1, por lo menos 1.10:1, de 1.15:1 a 1.50:1, o incluso de 1.15:1 a 1.35:1. Para facilitar su consulta, a esta relación se le hace referencia como relación NCO:OH. Se entiende que los grupos funcionales reactivos con isocianato del compuesto monofuncional y del compuesto multifuncional pueden ser distintos de hidroxilo. Por lo tanto, el componente OH de la relación NCO:OH se refiere en un sentido amplio a grupos funcionales reactivos con isocianato y no únicamente a grupos OH.

40 **[0023]** La relación del peso del compuesto monofuncional (M) con respecto al peso del compuesto multifuncional (D) (M:D) utilizada para formar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato preferentemente es de 0.1:1 a menos de 10:1, de 0.1:1 a no más de 0.6:1, de 0.1:1 a menos de 0.5:1, de 0.2:1 a menos de 0.5:1, de 0.3:1 a menos de 0.5:1, de 0.4:1 a menos de 0.5:1 o incluso de 0.4:1 a menos de 0.49:1.

45 **[0024]** La composición adhesiva termofusible presenta, preferentemente, un aumento de viscosidad de no más de un 12 % por hora, no más de un 8 % por hora, o incluso no más de un 4 % por hora, a la temperatura de aplicación, a 120 °C, a 130 °C, a 140 °C, a 150 °C, o incluso a 160 °C.

50 **[0025]** Las composiciones adhesivas termofusibles se pueden formular para presentar cualquier viscosidad adecuada, incluidas no superior a 30,000 centipoise (cP), no superior a 20,000 cP, no superior a 15,000 cP, no superior a 10,000 cP, o incluso no superior a 5000 cP a la temperatura de aplicación, a 160 °C, a 150 °C, a 140 °C, a 130 °C, o incluso a 120 °C.

55 **[0026]** Los presentes inventores han llegado al sorprendente descubrimiento de que se puede formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato a partir de la reacción de diisocianato asimétrico, por lo menos un poliol que tiene un Mn superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que tiene un peso molecular de no más de 400 g/mol y un compuesto multifuncional que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol en una única etapa al tiempo que se mantiene un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que tiene reactividad suficiente para proporcionar una composición adhesiva termofusible curable por humedad con propiedades adhesivas útiles y una viscosidad adecuada para su uso en aplicadores comerciales. Aunque el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se puede formar en una única etapa (es decir, la reacción de diisocianato, poliol, compuesto monofuncional y compuesto multifuncional para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato), también se puede formar en múltiples etapas que incluyen, por ejemplo, la reacción de diisocianato y poliol en una primera etapa seguida por una reacción con el compuesto monofuncional y, a continuación, el compuesto multifuncional; la reacción de diisocianato y

poliol en una primera etapa seguida por una reacción con el compuesto multifuncional y, a continuación, el compuesto monofuncional para formar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato; la reacción de diisocianato y poliol en una primera etapa seguida por una reacción con una mezcla del compuesto multifuncional y el compuesto monofuncional para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato; la reacción de diisocianato, poliol y el compuesto monofuncional, en una primera etapa seguida por una reacción con el compuesto multifuncional para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato; la reacción de diisocianato, poliol y el compuesto multifuncional en una primera etapa, seguida por una reacción con el compuesto monofuncional para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato; la reacción de diisocianato con el compuesto monofuncional en una primera etapa seguida por una reacción con poliol y el compuesto multifuncional para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato; la reacción de diisocianato con el compuesto multifuncional seguida por una reacción con poliol y el compuesto monofuncional para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato; la reacción de diisocianato con el compuesto monofuncional y el compuesto multifuncional seguida por poliol para formar un prepolímero de poliuretano; y combinaciones de las mismas. En cada una de las reacciones antes mencionadas, se pueden adicionar uno o varios de los diversos componentes. Por ejemplo, el poliol puede ser más de un poliol, se puede adicionar por lo menos un poliol en cada etapa y combinaciones de los mismos.

[0027] La reacción de diisocianato, poliol, compuesto monofuncional y compuesto multifuncional en cualquier secuencia y combinación se puede producir bajo una variedad de condiciones que incluyen, por ejemplo, temperaturas que oscilan de 60 °C a 160 °C.

20 **Compuesto monofuncional**

[0028] El compuesto monofuncional incluye un grupo funcional reactivo con isocianato, por ejemplo, hidroxilo (por ejemplo, un hidroxilo primario, secundario o terciario), amina (por ejemplo, una amina primaria o una amina secundaria), tiol (por ejemplo, un tiol primario, secundario o terciario) y un grupo ácido carboxílico. El compuesto monofuncional puede ser ramificado, no ramificado, aromático, alifático y combinaciones de los mismos. El compuesto monofuncional opcionalmente termina con un grupo silano en el extremo opuesto al grupo funcional reactivo con isocianato o una oxazolidina en el extremo opuesto al grupo funcional reactivo con isocianato.

[0029] Un ejemplo de una clase útil de compuestos monofuncionales son los alcoholes que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, incluidos, por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, icosanol y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos monofuncionales que incluyen un grupo silano incluyen amino propil trimetoxi silano, amino propil trietoxi silano, N-fenil amino propil trimetoxi silano, bis-(trimetoxi silil propil)amina, 4-amino-3,3-dimetilbutildimetoximetilsilano, versiones etoxi y metoxi/etoxi de los mismos, y combinaciones de los mismos.

[0030] El compuesto monofuncional tiene un peso molecular que es no superior a 400 gramos por mol (g/mol), no superior a 300 g/mol, o incluso no superior a 200 g/mol.

40 **Compuesto multifuncional**

[0031] El compuesto multifuncional incluye por lo menos dos grupos reactivos con isocianato. Los grupos funcionales reactivos con isocianato se seleccionan independientemente de hidroxilo (por ejemplo, un hidroxilo primario, secundario o terciario, y combinaciones de los mismos), amina (por ejemplo, una amina primaria, una amina secundaria, y combinaciones de las mismas), tiol (por ejemplo, tioles primarios, secundarios o terciarios y combinaciones de los mismos), grupos ácido carboxílico, y combinaciones de los mismos. El compuesto multifuncional puede ser ramificado, no ramificado, aromático, alifático y combinaciones de los mismos. Los compuestos multifuncionales útiles incluyen, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil propanodiol, 1,4-butano diol, 1,3-butano diol, 2,3-butano diol, 1,6-hexanodiol, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, hexametildiamina, etilendiamina, 4,4'-metilenbis[N-sec-butilanilina], etanolamina, isosorbida, productos de alcoxilación de bisfenol A, productos de alcoxilación de bisfenol F, productos de alcoxilación de dihidroxiantracenos isoméricos, productos de alcoxilación de dihidroxi-naftalenos isoméricos, productos de alcoxilación de catecol, productos de alcoxilación de resorcinol, productos de alcoxilación de hidroquinona que no tienen más de 8 unidades alcoxi por grupo hidroxilo aromático, y combinaciones de los mismos.

[0032] El compuesto multifuncional incluye, opcionalmente, por lo menos un grupo silano. Los ejemplos de compuestos multifuncionales que incluyen por lo menos un grupo silano incluyen [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxi silano, [3-(2-aminoetilamino)propil]metildimetoxi silano, ureido propil trimetoxi silano, tris[3-(trimetoxisilil) propil] isocianurato, versiones etoxi y metoxi/etoxi de los mismos, y combinaciones de los mismos.

[0033] El compuesto multifuncional tiene un peso molecular que es no superior a 400 gramos por mol (g/mol), no superior a 300 g/mol, no superior a 200 g/mol o incluso no superior a 150 g/mol.

[0034] La suma de la cantidad de compuesto monofuncional y compuesto multifuncional es del 0.1 % en peso al 10 % en peso, del 0.25 % en peso al 5 % en peso, del 0.5 % en peso al 4 % en peso, o incluso del 0.75 % en peso al 3 % en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.

5 **Componente monomérico de diisocianato**

[0035] El componente monomérico de diisocianato incluye un monómero de diisocianato asimétrico y un monómero simétrico. Los monómeros de diisocianato asimétricos adecuados incluyen monómeros de diisocianato asimétricos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos. El componente monomérico de diisocianato incluye por lo menos un 20 % en peso, por lo menos un 25 % en peso, por lo menos un 30 % en peso, por lo menos un 40 % en peso, por lo menos un 45 % en peso, de un 20 % en peso a un 80 % en peso, de un 25 % en peso a un 70 % en peso, de un 30 % en peso a un 65 % en peso, o incluso de un 45 % en peso a un 60 % en peso de un monómero de diisocianato asimétrico basándose en la cantidad total de monómero de diisocianato utilizado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato. El componente monomérico de diisocianato incluye, preferentemente, no más de un 80 % en peso, no más de un 75 % en peso, no más de un 70 % en peso, no más de un 60 % en peso, o incluso no más de un 55 % en peso, de un 40 % en peso a un 75 % en peso, de un 45 % en peso a un 70 % en peso, o incluso de un 45 % en peso a un 60 % en peso de monómero de diisocianato simétrico basándose en la cantidad total de monómero de diisocianato utilizada para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato.

[0036] Los monómeros de diisocianato aromáticos asimétricos adecuados incluyen, por ejemplo, difenilmetano-2,4'-diisocianato (es decir, 2,4'-MDI), diisocianatos de tolueno (TDI) (por ejemplo, 2,4-TDI) y mezclas de los mismos. Los diisocianatos cicloalifáticos asimétricos adecuados incluyen, por ejemplo, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), productos de hidrogenación de los diisocianatos aromáticos antes mencionados (por ejemplo, 2,4'-MDI hidrogenado) y combinaciones de los mismos. Los diisocianatos alifáticos asimétricos adecuados incluyen, por ejemplo, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de lisina y combinaciones de los mismos.

[0037] Ejemplos útiles de monómeros de diisocianato simétricos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (es decir, 4,4'-MDI), 4,4'-MDI hidrogenado, 2,6-TDI, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), naftaleno-1,4-diisocianato (NDI) y mezclas de los mismos.

[0038] Las fuentes comercialmente disponibles de 2,4'-MDI incluyen con frecuencia una mezcla de 2,4'-MDI, 4,4'-MDI y difenilmetano-2,2'-diisocianato (es decir, 2,2'-MDI). Fuentes particularmente útiles de 2,4'-MDI incluyen por lo menos un 20 % en peso, por lo menos un 25 % en peso o incluso por lo menos un 30 % en peso de 2,4'-MDI, no más de un 80 %, no más de un 70 %, o incluso no más de un 60 %, de 4,4'-MDI, opcionalmente 2,2'-MDI, y combinaciones de los mismos, basándose en el peso del monómero de diisocianato, una mezcla 50/50 de 2,4'-MDI/4,4'-MDI, una mezcla 30/70 de 2,4'-MDI/4,4'MDI, o incluso una mezcla 35/65 de 2,4'-MDI/4,4'MDI.

[0039] Hay disponibles comercialmente monómeros de diisocianato útiles bajo una variedad de denominaciones comerciales incluyendo, por ejemplo, bajo la serie de denominaciones comerciales DESMODUR de COVESTRO LLC (Pittsburgh, Pensilvania) que incluye, por ejemplo, el diisocianato de difenilmetano monomérico DESMODUR 2460 M que incluye por lo menos un 50 % de 2,4'-MDI, por lo menos un 39.2 % de 4,4'-MDI y no más de un 0.8 % de 2,2'-MDI, según notifica el fabricante.

Poliol

[0040] El poliol utilizado en la formación del prepolímero con terminación de isocianato incluye una funcionalidad hidroxilo promedio de por lo menos aproximadamente 2 y un peso molecular promedio en número de por lo menos 1000 g/mol, por lo menos 1500 g/mol, de 1000 g/mol a 10,000 g/mol, o incluso de 1,000 g/mol a 5,000 g/mol. El poliol puede ser cualquier poliol o combinación de polioles adecuados para lograr una composición adhesiva curable por humedad y un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato deseados. Las clases útiles de polioles incluyen, por ejemplo, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato, polioles de polibutadieno, poliacetales y combinaciones de los mismos.

[0041] Los polioles de poliéster útiles incluyen, por ejemplo, polioles de poliéster cristalinos, polioles de poliéster amorfos y polioles de poliéster líquidos. Los polioles de poliéster adecuados incluyen, por ejemplo, polioles de poliéster derivados de ácidos dicarboxílicos (ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos), derivados de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, anhídridos, ésteres y cloruros de ácido), dioles alifáticos, dioles cicloalifáticos, dioles lineales, dioles ramificados y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de anhídridos y ácidos dicarboxílicos útiles a partir de los cuales se puede derivar el poliol de poliéster incluyen ácido adípico, ácido succínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, diácido dodecanodioico, diácido de ciclohexano, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido tetrachloroftálico, anhídrido endometilentetrahydroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido

5 fumárico, ácidos grasos diméricos, ácido graso trimérico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de dioles alifáticos útiles a partir de los cuales se puede derivar el poliol de poliéster incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butinodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, hexenodiol, hexinodiol, 1,7-heptanodiol, heptenodiol, heptinodiol, 1,8-octanodiol, octenodiol, octinodiol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y glucosa, y combinaciones de los mismos.

10 **[0042]** Ejemplos específicos de polioles de poliéster cristalinos adecuados incluyen poliol de poli(adipato de hexanodiol), poliol de poli(adipato de hexanodiol neopentilglicol), poliol de poli(adipato de butanodiol), poliol de poli-épsilon-caprolactona, poliol de poli(dodecanodioato de hexanodiol), poliol de poli(tereftalato de ácido adípico de hexanodiol) y combinaciones de los mismos.

15 **[0043]** Ejemplos específicos de polioles de poliéster amorfos útiles incluyen poliol de poli(ftalato de hexanodiol), poliol de poli(adipato de neopentilglicol), poliol de poli(ftalato de neopentilglicol), poliol de poli(ftalato de hexanodiol de neopentilglicol), poliol de poli(ftalato de dietilenglicol), poliol de poli(tereftalato de ácido adípico de etilenglicol), polioles de tereftalato de polietileno, dioles copoliméricos aleatorios de etilenglicol, hexanodiol, neopentilglicol, ácido adípico y ácido tereftálico, y combinaciones de los mismos.

20 **[0044]** Hay disponibles polioles de poliéster útiles comercialmente a disposición bajo una variedad de denominaciones comerciales que incluyen, por ejemplo, la serie de denominaciones comerciales DYNACOLL de Evonik (Parsippany, New Jersey) incluidos, por ejemplo, los polioles de poliéster amorfos DYNACOLL 7110, 7111, 7130, 7131, 7140 y 7150, los polioles de poliéster líquidos DYNACOLL 7210, 7230, 7231, 7500 y 7255, y los polioles de poliéster cristalinos DYNACOLL 7362, 7360, 7363, 7361, 7381, 7380, 7330, 7320, 7340, 7331, 7390, 7321 y 7490.

25 **[0045]** Los polioles de poliéster adecuados incluyen, por ejemplo, homopolímeros de óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno, copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno, copolímeros de óxido de propileno y óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno y óxido de etileno, y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de polioles de poliéster adecuados incluyen, por ejemplo, polietilenglicol, politetrametilenglicol, polipropilenglicol y combinaciones de los mismos. Los copolímeros de poliol de poliéster pueden tener una variedad de configuraciones, incluidas, por ejemplo, configuraciones aleatorias y en bloque.

30 **[0046]** Hay disponibles polioles de poliéster adecuados comercialmente a disposición bajo una variedad de denominaciones comerciales que incluyen, por ejemplo, poliol de poliéster VORANOL 220-056 de Dow Chemical (Midland, Michigan), poliol de éter de polipropileno DESMOPHEN 2061 BD, propilenglicoles ARCOL PPG-2000, propilenglicol ARCOL PPG-1000 y el poliol ACCLAIM 703 de Covestro LLC (Pittsburgh, Pensilvania), el poliéster glicol TERATHANE 1000 de Invista North America (Wichita, Kansas) y polipropilenglicoles PolyG de Monument Chemical Kentucky LLC (Brandenburg, Kentucky).

40 **Agente reticulante**

[0047] La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, un agente reticulante multifuncional. Los agentes reticulantes útiles incluyen compuestos multifuncionales que tienen una funcionalidad promedio de más de dos (por ejemplo, más de dos grupos funcionales, por lo menos tres grupos funcionales, por lo menos cuatro grupos funcionales y mezclas de los mismos) incluyendo, por ejemplo, más de di-isocianatos, tri-isocianatos, tetra-isocianatos y mezclas de los mismos. Hay disponibles comercialmente agentes reticulantes adecuados bajo una variedad de denominaciones comerciales incluyendo, por ejemplo, la serie de denominaciones comerciales DESMODUR de COVESTRO LLC (Pittsburgh, Pensilvania), que incluye, por ejemplo, el trímero de diisocianato de hexano (HDI) DESMODUR N 3300, el HDI-biuret DESMODUR N 3200A, el trímero de diisocianato de pentametileno (PDI) DESMODUR ECO N 7300, la HDI-uretdiona DESMODUR N 3400 y el poliisocianato de isoforona DESMODUR Z2470.

50 **[0048]** La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, de un 0 % en peso a un 10 % en peso o incluso de un 0.1 % en peso a un 10 % en peso de agente reticulante.

55 **Componentes adicionales**

[0049] La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, una variedad de componentes adicionales que incluyen, por ejemplo, un catalizador, un polímero termoplástico, un agente comunicador de pegajosidad, un plastificante, cera, un estabilizante, un antioxidante, sustancias de carga (talcos, arcillas, sílices y versiones tratadas de los mismos, negros de carbón y micas, micropartículas que incluyen, por ejemplo, microesferas (por ejemplo, microesferas de vidrio, microesferas poliméricas y combinaciones de las mismas), captadores y absorbentes de luz ultravioleta (UV), pigmentos (por ejemplo, óxidos reactivos o no reactivos), agentes fluorescentes, enmascaradores de olores, promotores de adherencia (es decir, promotores de adherencia basados en silano), tensioactivos, desespumantes y combinaciones de los mismos.

[0050] Los catalizadores opcionales útiles facilitan el curado e incluyen grupos funcionales éter y morfolina (por ejemplo, 2,2'-dimorfolinoetiléter, di(2,6-dimetilmorfolinoetil)éter y 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis-morfolina), compuestos organometálicos basados en estaño, hierro, cinc, titanio, bismuto y potasio que incluyen, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos (por ejemplo, acetato de estaño (II)), y hexanoato de etilo y dietilhexanoato, carboxilatos de dialquilestaño (IV). Los ácidos carboxílicos utilizados para formar los catalizadores organometálicos pueden incluir un número indefinido de átomos de carbono, incluidos, por ejemplo, de 2 a 32 átomos de carbono, y pueden ser ácidos dicarboxílicos. Los ácidos útiles incluyen, por ejemplo, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido tereftálico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido acético, ácido propiónico y también ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico. Los ejemplos de catalizadores incluyen diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, maleato de dioctilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetato de tributilestaño, dilaurato de bis(β -metoxicarboniletil)estaño y dilaurato de bis(β -acetiletil)estaño.

[0051] Hay disponibles comercialmente catalizadores adecuados bajo una variedad de denominaciones comerciales que incluyen, por ejemplo, la 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis-morfolina JEFFCAT DMDEE, la cual está disponible en Huntsman Corp. (Houston, Texas).

[0052] La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, de un 0.01 % en peso a un 2 % en peso o incluso de un 0.05 % en peso a un 1 % en peso de catalizador.

[0053] Los polímeros termoplásticos útiles incluyen, por ejemplo, acetatos de polivinilo (por ejemplo, copolímero de etileno acetato de vinilo), copolímeros de etileno acetato de vinilo/alcohol vinílico, acetales polivinilo, butirales de polivinilo, copolímero de etileno butirato de vinilo, copolímero de etileno ácido acrílico, copolímero de etileno ácido metacrílico, copolímero de etileno acrilamida, copolímero de etileno metacrilamida, poli(met)acrilatos (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, metoxietilmetacrilato, metoxietilacrilato, etileno acrilato de etilo, etileno acrilato de n-butilo y etileno acrilato de hidroxietilo), terpolímero de etileno acrilato de n-butilo monóxido de carbono, poliacrilonitrilos, poliolefinas (por ejemplo, polipropileno y polietileno), poliuretano termoplástico, ftalato de butileno/poli(éter de alquileno), poliéster termoplástico (por ejemplo, copolímeros de poliéter/poliéster termoplástico), terpolímeros de etileno-propileno-dieno, caucho natural y otros poliisoprenos, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, polibutadienos, poliisobutilenos, policloroprenos, copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno y estireno-etilenobutileno-estireno, poliestireno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, cloruros de polivinilo, cloruros de polivinilideno, politetrafluoroetilenos, polihexafluoropropilenos, policlorotrifluoroetilenos, fluoruros de polivinilo, fluoruros de polivinilideno, poliamidas, polietilentereftalatos, polioximetilenos, policarbonatos, polisulfuros, polifenilensulfuros, polisulfonas, polietersulfonas, celulósicos, epoxis, poliésteres, fenólicos, poliuretanos y combinaciones de los mismos.

[0054] Los polímeros termoplásticos comercialmente disponibles útiles incluyen, por ejemplo, polímeros termoplásticos disponibles bajo la serie de denominaciones comerciales DYNACOLL de EVONIK Industries AG (Alemania) que incluyen, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de n-butilo DYNACOLL AC 1920 que presenta una transición vítrea de 85 °C y un peso molecular promedio en peso de 27,000 g/mol, y el copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de n-butilo DYNACOLL AC 1630 que presenta una transición vítrea de 60 °C y un peso molecular promedio en peso de 55,000 g/mol, elastómeros de poliéster termoplástico bajo la serie de denominaciones comerciales HYTREL de DuPont de Nemours, Inc. (Wilmington, Delaware) y elastómeros de poliéster termoplástico bajo la serie de denominaciones comerciales RITEFLEX de Ticona GmbH (Alemania).

[0055] La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, de un 0 % en peso a no más de un 60 % en peso, por lo menos un 5 % en peso, por lo menos un 10 % en peso, de un 5 % en peso a un 50 % en peso, de un 10 % en peso a un 40 % en peso, o incluso de un 10 % en peso a un 30 % en peso de polímero termoplástico.

[0056] Los agentes comunicadores de pegajosidad útiles incluyen, por ejemplo, resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, resinas modificadas aromáticas y alifáticas mixtas, resinas de hidrocarburos modificadas aromáticas y versiones hidrogenadas de las mismas; terpenos, terpenos modificados y versiones hidrogenadas de los mismos; ésteres de colofonia (por ejemplo, éster de colofonia con glicerol, éster de colofonia con pentaeritritol y versiones hidrogenadas de los mismos); y combinaciones de los mismos. Las resinas aromáticas útiles incluyen, por ejemplo, resinas de hidrocarburos modificados aromáticos, resina de alfa-metilestireno, resinas de cumarona-indeno y resina de terpeno estirenado, polifenoles, politerpenos y combinaciones de los mismos. Las resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos y cicloalifáticos útiles incluyen, por ejemplo, resinas C5 a C9 ramificadas y no ramificadas y los derivados hidrogenados de las mismas. Las resinas de politerpeno útiles incluyen copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales (por ejemplo, estireno-terpeno, alfa-metilestireno-terpeno y viniltolueno-terpeno). La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, de un 0 % en peso a no más de un 60 % en peso, por lo menos un 0.1 % en peso, de un 0.1 % en peso a un 55 % en peso, de un 1 % en peso a un 50 % en peso, o incluso de un 1 % en peso a un 45 % en peso de agente comunicador de pegajosidad.

[0057] La suma del polímero termoplástico opcional y el agente comunicador de pegajosidad opcional en la composición adhesiva termofusible curable por humedad puede ser de un 0 % en peso a no más de un 80 % en peso, por lo menos un 5 % en peso, por lo menos un 10 % en peso, de un 5 % en peso a un 75 % en peso, de un 10 % en peso a un 70 % en peso, de un 10 % en peso a un 60 % en peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.

5

[0058] Una de las clases útiles de estabilizantes incluye estabilizantes de carbodiimida (por ejemplo, STABAXOL 7000 de Lanxess (Alemania)).

[0059] Los ejemplos de antioxidantes comercialmente disponibles útiles incluyen los antioxidantes fenólicos impedidos IRGANOX 565, 1010 y 1076 disponibles en BASF (Alemania) y el antioxidante fenólico impedido ANOX 20 de Great Lakes Chemicals (West Lafayette, Indiana). Estos antioxidantes pueden actuar como captadores de radicales libres y pueden usarse de manera individual o en combinación con otros antioxidantes que incluyen, por ejemplo, antioxidantes de fosfito (por ejemplo, IRGAFOS 168 disponible en BASF). Otros antioxidantes incluyen el antioxidante de tioéter CYANOX LTDP disponible en Cytec Industries (Stamford, Conn.) y ETHANOX 330, un antioxidante fenólico impedido disponible en Albemarle (Baton Rouge, Luisiana).

[0060] Los ejemplos de pigmentos útiles incluyen pigmentos inorgánicos, orgánicos, reactivos y no reactivos, y combinaciones de los mismos.

[0061] La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, un promotor de adherencia de silano organofuncional. Los promotores de adherencia de silano organofuncionales preferidos incluyen grupos sililo tales como alcoxisililos, ariloxisililos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grupos alcoxisililo útiles incluyen grupos reactivos metoxisililo, etoxisililo, propoxisililo, butoxisililo y aciloxisililo que incluyen, por ejemplo, éster silílico de diversos ácidos incluidos, por ejemplo, ácido acético, ácido 2-etilhexanoico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico.

25

[0062] Los promotores de adherencia basados en silano adecuados incluyen, por ejemplo, epoxi glicidoxi propil trimetoxi silano, octiltriatoxisilano, metiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxi ciclohexil)etil trimetoxi silano, metacriloxipropil trimetoxi silano, alquiloxiiminosilanos, vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, vinil metil dimetoxi silano y versiones etoxi y metoxi/etoxi de los mismos, mercaptopropil trimetoxisilano y mezclas de los mismos.

30

[0063] Hay disponibles promotores de adherencia adecuados comercialmente a disposición bajo una variedad de denominaciones comerciales que incluyen, por ejemplo, SILQUEST A-187, A-174, A-186, A-171, A-172, A-137 y A-162, estando todos ellos disponibles en Momentive Performance Materials (Waterford, Nueva York).

[0064] La composición adhesiva termofusible curable por humedad incluye, opcionalmente, de un 0.1 % en peso a un 3 % en peso, de un 0.1 % a un 2 % en peso, o incluso de un 0.2 % a un 1.5 % en peso de promotor de adherencia.

Uso

[0065] La composición adhesiva termofusible curable por humedad se puede aplicar utilizando cualquier método de aplicación adecuado incluidos, por ejemplo, dispensación automática de línea fina, dispensación a chorro, recubrimiento con matriz de ranura, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento por transferencia, recubrimiento con patrones, serigrafía, recubrimiento por pulverización, recubrimiento sobre filamentos, mediante extrusión, cuchilla de aire, rasqueta [*trailing blade*], con brocha, inmersión, espátula, recubrimiento por huecogrado *offset*, recubrimiento por rotogrado y combinaciones de los mismos. La composición adhesiva curable por humedad se puede aplicar en forma de recubrimiento continuo o discontinuo, en una capa única o en múltiples, y combinaciones de los mismos.

[0066] La composición adhesiva termofusible curable por humedad se puede formular para su aplicación a una variedad de temperaturas que incluyen, por ejemplo, de 60 °C a aproximadamente 200 °C, de 80 °C a 175 °C, de 90 °C a 120 °C o incluso de 120 °C a 160 °C.

[0067] Opcionalmente, la superficie del sustrato en el que se aplica la composición adhesiva termofusible curable por humedad se trata superficialmente para potenciar la adherencia utilizando cualquier método adecuado con el fin de potenciar la adherencia a la superficie del sustrato, incluidos, por ejemplo, tratamientos corona, tratamientos químicos (por ejemplo, ataque químico), tratamientos con llama, abrasión y combinaciones de los mismos.

[0068] La composición adhesiva termofusible curable por humedad se puede formular de manera que resulte adecuada para usarse en la unión de una variedad de sustratos que incluyen, por ejemplo, sustratos rígidos (es decir, el sustrato no puede ser doblado por una persona usando dos manos o se romperá si se hace un intento de doblar el sustrato con dos manos), sustratos flexibles (por ejemplo, sustratos flexibles (es decir, el sustrato se puede doblar usando una fuerza no superior a la de dos manos), sustratos porosos, sustratos conductores, sustratos aislantes y combinaciones de los mismos, y sustratos en una variedad de formas que incluyen, por ejemplo, fibras, hebras, hilos, tejidos, no tejidos, películas (por ejemplo, película polimérica, película polimérica metalizada, películas continuas, películas discontinuas y

60

combinaciones de las mismas), hojas (por ejemplo, hoja metálica), láminas (por ejemplo, chapa, lámina polimérica, láminas continuas, láminas discontinuas y combinaciones de las mismas), y combinaciones de los mismos.

[0069] Los sustratos útiles incluyen, por ejemplo, polímero (por ejemplo, policarbonato, poliolefina (por ejemplo, polipropileno, polietileno, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno y polipropileno orientado, copolímeros de poliolefinas y otros comonómeros), poliéter tereftalato, etilenoacetato de vinilo, ionómeros de etileno-ácido metacrílico, etileno-vinilo-alcoholes, poliésteres, por ejemplo, polietileno tereftalato, policarbonatos, poliamidas, por ejemplo, Nailon-6 y Nailon-6,6, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, celulósicos, poliestireno y epoxi), compuestos poliméricos (por ejemplo, compuestos de un polímero y metal, celulosa, vidrio, polímero y combinaciones de los mismos), metal (aluminio, cobre, cinc, plomo, oro, plata, platino y magnesio, y aleaciones metálicas tales como acero, estaño, latón y aleaciones de magnesio y aluminio), compuesto de fibra de carbono, otros compuestos basados en fibras, grafeno, sustancias de carga, vidrio (por ejemplo, vidrio templado con álcali-aluminosilicato y vidrio de borosilicato), cuarzo, nitruro de boro, nitruro de galio, zafiro, silicio, carburo, cerámica y combinaciones de los mismos.

[0070] Se describirá a continuación la invención por medio de los siguientes ejemplos. Todas las partes, relaciones, porcentajes y cantidades mencionados en los ejemplos son en peso, a no ser que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Procedimientos de prueba

[0071] Los procedimientos de prueba utilizados en los ejemplos incluyen los siguientes. Todas las relaciones y porcentajes son en peso a no ser que se indique lo contrario. Los procedimientos se efectúan a la temperatura del interior (es decir, una temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 25 °C) a no ser que se especifique lo contrario.

Determinación del % de NCO

[0072] El contenido de isocianato se determina según la norma ASTM D2572 titulada "Standard Test Method for Isocyanate Groups In Urethane Materials or Prepolymers" ["Método de prueba estándar para grupos isocianato en materiales o prepolímeros de uretano"].

Determinación del % en peso de monómero de diisocianato residual

[0073] El % en peso de monómero de diisocianato se determina utilizando HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) de fase reversa equipada con una columna RESTEK ULTRA C18 de 5 µm, 150 x 4.6 mm (o equivalente) y un detector fijado a una longitud de onda de 254 nm. La fase móvil utilizada durante la elución en gradiente es un tampón de acetonitrilo y acetato de amonio acuoso (20 mM, pH 6.0). Se preparan patrones según el Método 47 de OSHA, Analytical Methods Manual (1985), con las siguientes excepciones: se utilizan 1.4 g de 1-(2-piridil)piperazina ("1-2PP") en lugar de 0.7 g en el paso de derivatización inicial y el volumen de cloruro de metileno no se reduce con una corriente de nitrógeno seco. Se preparan muestras de prueba adicionando 1-2PP en exceso a la muestra que se va a someter a prueba (aproximadamente 0.5 g pesados con una precisión de 0.0001 g), disolviendo la muestra en tetrahidrofurano (THF) seco y diluyendo la muestra a 50 ml en un matraz volumétrico con THF seco. La concentración se ajusta de manera que encaje dentro del intervalo de trabajo de la curva patrón por dilución con la solución de fase móvil.

Método de la prueba de viscosidad

[0074] Se determina la viscosidad del fundido a una temperatura utilizando un viscosímetro Brookfield Thermosel modelo DX2TRVKBO DV2T Extra con la ayuda de un husillo número 27 y una velocidad de rotación suficiente para alcanzar un par del 20 % al 80 %.

Método de prueba del % de aumento de viscosidad por hora

[0075] Se determina el % de aumento de la viscosidad por hora midiendo la viscosidad de la composición a una temperatura (T) según el Método de la Prueba de Viscosidad durante un periodo de hora(s) (t). La lectura de viscosidad más baja se registra como V_i y la lectura de viscosidad más alta durante el periodo de horas (t) se registra como V_t . El porcentaje de aumento de la viscosidad por hora se calcula según la siguiente fórmula: % de aumento de la viscosidad por hora = $[(V_t - V_i) / V_i] * 100 / t$.

Ejemplo 1

[0076] Se preparó en tres etapas una composición adhesiva termofusible curable por humedad. Las cantidades de cada componente utilizadas fueron según se expone en la tabla 1. En la primera etapa, se combinó un polioli de polipropilenglicol que tenía un M_n de aproximadamente 2000 con el copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo DYNACOLL

ES 2 989 909 T3

AC 1630 bajo nitrógeno y la temperatura se incrementó a 130 °C. Después de que el DYNACOLL AC 1630 se fundiese por completo, se aplicó un vacío durante aproximadamente 1 hora para secar la mezcla. A continuación se adicionaron a la mezcla el polioli de poliéster cristalino PIOTHANE 3500HA que tiene un Mn de aproximadamente 3500 y el polioli de poliéster cristalino PIOTHANE 3500HD que tiene un Mn de aproximadamente 3500, la temperatura se redujo a 100 °C y se volvió a aplicar vacío durante aproximadamente 1 hora para secar la mezcla. A continuación, se adicionó a la mezcla el MDI monomérico DESMODUR 2460M, que contenía por lo menos un 50 % en peso de 2,4'-MDI, y la reacción se dejó avanzar durante una hora.

[0077] En la segunda etapa, se adicionaron a la mezcla dietilenglicol y 1-hexanol. La mezcla se mantuvo bajo nitrógeno y se dejó que reaccionase durante dos horas.

[0078] En la tercera etapa se adicionaron poliisocianato alifático DESMODUR N3300A, poliisocianato alifático DESMODUR ECO N 7300 y dimorfolinodietiléter JEFFCAT DMDEE con agitación hasta homogeneidad y se aplicó un vacío durante aproximadamente 20 minutos.

[0079] Se determinaron la viscosidad, el % de NCO después de la segunda y tercera etapa, y el % de monómero de diisocianato residual después de la tercera etapa según los métodos de prueba respectivos antes expuestos. La viscosidad se determinó a 130 °C. El % de aumento de la viscosidad por hora para la composición adhesiva termofusible del ejemplo 1 se determinó durante un periodo de 4 horas a una temperatura de 130 °C. Los resultados se exponen en la tabla 1. Se calculó la relación NCO:OH para las etapas 1 y 2 y los valores se notifican en la tabla 1.

Tabla 1

	1
Polipropilenglicol	42.69
Dinacol AC 1630	31.64
PIOTHANE 3500HA	10.11
PIOTHANE 3500HD	3.29
Desmodur 2460M	9.52
Dietilenglicol	0.44
1-Hexanol	0.21
Desmodur N3300A	1.00
DESMODUR ECO N 7300	1.00
DMDEE	0.10
Etapa 1	
NCO:OH	1.54:1
Etapa 2	
% NCO	0.70
NCO:OH	1.27:1
Etapa 3	
% NCO	1.12
% monómero de diisocianato	0.069
Viscosidad (cP) a 130 °C	12,050
% aumento viscosidad por hora durante un periodo de 4 horas	4.1

25 Comparativa 1

[0080] Se preparó un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se adicionaron a un reactor un 37.51 % en peso de politetrametilen éter glicol que tenía un Mn de aproximadamente 2000 y un 37.51 % en peso del polioli de poliéster cristalino PIOTHANE 3500HD que tenía un Mn de aproximadamente 3500, se aplicó un calentamiento a 120 °C y se aplicó un vacío durante aproximadamente una hora para secar la mezcla. A continuación, la temperatura se redujo a 100 °C. A continuación, se adicionó a la mezcla un 19.23 % en peso de LUPRANATE M (4,4'-MDI) y la reacción se dejó avanzar durante una hora.

[0081] En la segunda etapa, se adicionaron a la mezcla un 1.95 % en peso de dietilenglicol y un 3.75 % en peso de 1-hexanol. La mezcla se mantuvo bajo nitrógeno y se dejó reaccionar durante cuatro horas. A continuación se adicionó un 0.05 % en peso de la resina acrílica MODAFLOW.

[0082] El prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato resultante tenía una relación NCO:OH de 1.18:1, un % de NCO de 1.06 % y una viscosidad de 5387 cP a 120 °C. El % de aumento de la viscosidad durante 1 hora a 120 °C fue del 4.6 %. El monómero de diisocianato residual resultó ser de un 0.367 %.

Ejemplo 2

[0083] Se preparó en un proceso de dos etapas un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato. En la primera etapa, se adicionaron a un reactor un 37.51 % en peso de politetrametilen éter glicol que tenía un Mn de aproximadamente 2000 y un 37.51 % del poliol de poliéster cristalino PIOTHANE 3500HD que tenía un Mn de aproximadamente 3500, se aplicó un calentamiento a 120 °C y se aplicó un vacío durante aproximadamente una hora para secar la mezcla. A continuación, la temperatura se redujo a 100 °C. A continuación, se adicionó a la mezcla un 19.25 % en peso del MDI monomérico DESMODUR 2460M, que contenía por lo menos un 50 % en peso de 2,4'-MDI, y la reacción se dejó avanzar durante una hora.

[0084] En la segunda etapa, se adicionaron a la mezcla un 1.94 % en peso de dietilenglicol y un 3.74 % en peso de 1-hexanol. La mezcla se mantuvo bajo nitrógeno y se dejó reaccionar durante cuatro horas. A continuación, se adicionó un 0.05 % en peso de la resina acrílica MODAFLOW.

[0085] El prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato resultante tenía una relación NCO:OH de 1.18:1, un % de NCO de 1.06 % y una viscosidad de 4387 cP a 120 °C. El % de aumento de la viscosidad durante 1 hora a 120 °C fue del 4.0 %. El monómero de diisocianato residual resultó ser de un 0.104%.

Ejemplos 3 y 4

[0086] Las composiciones adhesivas termofusibles curables por humedad de los ejemplos 3 y 4 se prepararon según el proceso antes descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó el copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo DYNACOLL AC 1920 en lugar de DYNACOLL AC 1630, y se utilizó el poliol de poliéster cristalino HOOPOL F-931 que tenía un Mn de aproximadamente 3500 en lugar de PIOTHANE 3500HA y PIOTHANE 3500HD. Las cantidades de cada componente fueron según se expone a continuación en la tabla 2.

[0087] Para las composiciones adhesivas termofusibles curables por humedad de los ejemplos 3 y 4, se determinaron la viscosidad, el % de NCO después de la segunda y tercera etapas, y el % de monómero de diisocianato residual después de la tercera etapa según los métodos respectivos de prueba antes expuestos, con la excepción de que la viscosidad se determinó utilizando un husillo número 29 a 120 °C. El % de aumento de viscosidad por hora para cada una de las composiciones adhesivas termofusibles de los ejemplos 3 y 4 se determinó durante un periodo de 75 minutos a una temperatura de 120 °C. Los resultados se exponen en la tabla 2. Las relaciones NCO:OH se calcularon para las etapas 1 y 2 y se exponen en la tabla 2.

Tabla 2

	3	4
Polipropilenglicol	41.426	41.459
HOOPOL F-931	31.581	31.568
DYNACOLL AC 1920	7.896	7.895
DESMODUR 2460 M	14.648	14.583
Dietilenglicol	1.525	1.513
1-Hexanol	0.985	0.955
DMDEE	0.029	0.029
DESMODUR N 3300	0.955	0.997
DESMODUR ECO N 7300	0.955	1.002
Etapa 1		
NCO:OH	1.97	1.97
Etapa 2		
% NCO	0.84	0.85
NCO:OH	1.20	1.20
Etapa 3		
% NCO	1.19	1.11
% monómero de diisocianato	0.0679	0.0578
Viscosidad (cP) a 120 °C	8820	7400
% aumento viscosidad por hora durante un periodo de 75 minutos	12.9	8.0

Ejemplo 5

[0088] Se preparó en dos etapas una composición adhesiva termofusible curable por humedad. Las cantidades de cada componente utilizadas fueron según se expone en la tabla 3. En la primera etapa, el poliol de polipropilenglicol que tenía un Mn de aproximadamente 2000 se combinó con el copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo DYNACOLL

ES 2 989 909 T3

AC 1920 bajo nitrógeno y la temperatura se incrementó a 130 °C. Después de que el DYNACOLL AC 1920 se fundiese completamente, se aplicó un vacío durante aproximadamente 1 hora para secar la mezcla. A continuación se adicionó a la mezcla el polioli de poliéster cristalino HOOPOL F-931 que tenía un Mn de aproximadamente 3500, la temperatura se redujo a 100 °C y se volvió a aplicar vacío durante aproximadamente 1 hora para secar la mezcla. A continuación se

5

[0089] En la segunda etapa, se adicionaron el poliisocianato alifático DESMODUR N3300A, el poliisocianato alifático DESMODUR ECO N 7300 y el dimorfolinodietiléter JEFFCAT DMDEE con agitación hasta homogeneidad y se aplicó un vacío durante aproximadamente 20 minutos.

10

[0090] Para la composición adhesiva termofusible curable por humedad del ejemplo 5, se determinaron la viscosidad, el % de NCO después de la primera y segunda etapas, y el % de monómero de diisocianato residual después de la segunda etapa según los métodos respectivos de prueba antes expuestos, con la excepción de que la viscosidad se determinó utilizando un husillo número 29 a 120 °C. El % de aumento de la viscosidad por hora para las composiciones adhesivas termofusibles del ejemplo 5 se determinó durante un periodo de 75 minutos a una temperatura de 120 °C. Los resultados se exponen en la tabla 3. La relación NCO:OH se calculó para la etapa 1 y se expone en la tabla 3.

15

20

Tabla 3

	5
Polipropilenglicol	41.459
HOOPOL F-931	31.568
DYNACOLL AC 1920	7.895
DESMODUR 2460 M	14.583
Dietilenglicol	1.513
1-Hexanol	0.955
DMDEE	0.029
DESMODUR N 3300	0.997
DESMODUR ECO N 7300	1.002
Etapa 1	
NCO:OH	1.20
% NCO	0.89
Etapa 2	
% NCO	1.23
% Monómero de diisocianato	0.0434
Viscosidad (cP) a 120 °C	8680
% aumento viscosidad por hora durante un periodo de 75 minutos	7.3

Ejemplo 6 y comparativa 2

25

[0091] Se prepararon los prepolímeros de poliuretano con terminación de isocianato del ejemplo 6 y la comparativa 2 (C2) según el procedimiento del ejemplo 2 con la excepción de que, en la comparativa 2, se utilizó LUPRANATE M en lugar de DESMODUR 2460M. Las cantidades de cada componente usadas fueron según se expone en la tabla 4.

30

[0092] Para los prepolímeros de poliuretano con terminación de isocianato del ejemplo 6 y la comparativa 2, se determinaron la viscosidad, el % de aumento de viscosidad a 120 °C, el % de NCO después de la segunda etapa y el % de monómero de diisocianato residual después de la segunda etapa según los métodos respectivos de prueba antes expuestos. Los resultados se exponen en la tabla 4. Las relaciones NCO:OH se calcularon para las etapas 1 y 2 y se exponen en la tabla 4.

35

Tabla 4

	C2	6
PIOTHANE 3500 HD	37.98	37.98
PTMEG 2000	37.97	37.97
Dietilenglicol	3.08	3.08
1-Hexanol	1.48	1.48
DESMODUR 2460M	0.00	19.49
LUPRANATE M	19.49	0.00
Etapa 1		
NCO:OH	2.60	2.60

ES 2 989 909 T3

Etapa 2		
NCO:OH	1.18	1.18
% NCO	0.99	0.99
% monómero de diisocianato	0.2657	0.0928
Viscosidad (cP) a 120 °C	34600	16200
% aumento viscosidad durante un periodo de 1 hora	11.8	11.4

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva termofusible curable por humedad que comprende:
- 5 un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato que comprende el producto de reacción de un componente monomérico de diisocianato que comprende
- 10 por lo menos un 20 % en peso de monómero de diisocianato asimétrico basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y un monómero de diisocianato simétrico,
- 15 por lo menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que comprende un grupo reactivo con isocianato y que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, y un compuesto multifuncional que comprende por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol,
- 20 comprendiendo la composición adhesiva termofusible curable por humedad no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato según se determina usando HPLC de fase reversa, sobre la base del peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.
2. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de la reivindicación 1, en la que el monómero de diisocianato asimétrico comprende monómero de difenilmetano-2,4'-diisocianato y el monómero de diisocianato simétrico comprende monómero de difenilmetano-4,4'-diisocianato, y el componente monomérico de diisocianato comprende por lo menos un 20 % en peso de monómero de difenilmetano-2,4'-diisocianato basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y por lo menos un 10 % en peso de monómero de difenilmetano-4,4'-diisocianato basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato.
- 30 3. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a la suma de los grupos hidroxilo presentes en el poliol, el grupo reactivo con isocianato del primer compuesto monofuncional y los grupos reactivos con isocianato del compuesto multifuncional es de 1.15:1 a 1.35:1.
- 35 4. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación del peso del compuesto monofuncional con respecto al peso del compuesto multifuncional es inferior a 0.5:1.
- 40 5. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación del peso del compuesto monofuncional con respecto al peso del compuesto multifuncional es inferior a 0.49:1.
- 45 6. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además, un polímero termoplástico.
7. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, un agente reticulante de curado por humedad, multifuncional.
- 50 8. Composición adhesiva termofusible curable por humedad de la reivindicación 4, en la que la suma del compuesto monofuncional y el compuesto multifuncional es del 0.1 % en peso al 10 % en peso, basándose en el peso de la composición adhesiva termofusible curable por humedad.
- 55 9. Proceso para preparar una composición adhesiva termofusible de poliuretano curable por humedad, comprendiendo el proceso:
- hacer reaccionar
- 60 por lo menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol, un compuesto monofuncional que comprende un grupo reactivo con isocianato y que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, un compuesto multifuncional que comprende por lo menos dos grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular no superior a 400 g/mol, y componente monomérico de diisocianato que comprende

por lo menos un 20 % en peso de monómero de diisocianato asimétrico basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato y monómero de diisocianato simétrico,

- 5 para formar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, comprendiendo la composición adhesiva termofusible curable por humedad no más de un 0.1 % en peso de monómero de diisocianato.
- 10 10. Proceso de la reivindicación 9, en el que el proceso comprende una primera etapa y una segunda etapa, comprendiendo la primera etapa la reacción, y comprendiendo la segunda etapa adicionar al prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato un agente reticulante de curado por humedad, multifuncional, un catalizador o una combinación de los mismos.
- 15 11. Proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, que comprende, además, adicionar un polímero termoplástico a la composición.
- 20 12. Proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el componente monomérico de diisocianato comprende por lo menos un 20 % en peso de difenilmetano-2,4'-diisocianato basándose en el peso del componente monomérico de diisocianato.