

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 904 679**

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 16196735 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.11.2021** **EP 3315528**

54 Título: **Método para reducir la adherencia en reposo de adhesivos de poliuretano de fusión en caliente de curado por humedad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2022**

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 2 904 679 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

Método para reducir la adherencia en reposo de adhesivos de poliuretano de fusión en caliente de curado por humedad

### Campo técnico

- 5 La invención se refiere a un método para reducir la adherencia en reposo de adhesivos de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad y al uso de alcoholes monofuncionales cristalinos en composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad.

### Antecedentes de la invención

- 10 Los adhesivos de fusión en caliente son adhesivos sin disolventes, que son sólidos a temperatura ambiente y que se aplican sobre el sustrato que se va unir en forma de 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 de fusión en caliente convencionales son adhesivos no reactivos, que se ablandan de nuevo al calentarse y, por tanto, no son adecuados para su uso a temperaturas elevadas. Los adhesivos de fusión en caliente reactivos contienen polímeros con grupos reactivos que permiten el curado del adhesivo mediante el entrecruzamiento químico de los polímeros.
- 15 Debido a la matriz polimérica curada, los adhesivos de fusión en caliente 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 de fusión en caliente de curado por humedad típicamente contienen polímeros funcionalizados con grupos isocianato o silano, que permiten el entrecruzamiento de las cadenas de polímero al entrar en contacto con el agua, tal como la humedad atmosférica.
- 20

- Los adhesivos de fusión en caliente de poliuretano reactivo (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
- 25 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 tienden a desarrollar una alta fuerza adhesiva inicial inmediatamente después de la aplicación por enfriamiento y adquieren sus propiedades finales, especialmente estabilidad al calor y resistencia a las influencias ambientales mediante el proceso de curado gradual.

- Se sabe que algunos adhesivos PU-RHM de última generación adolecen de una alta adherencia en reposo, es decir, la película adhesiva permanece adherente después del tiempo abierto. La alta adherencia en reposo de una
- 30 composición adhesiva provoca serios problemas en las aplicaciones, en las que el adhesivo se aplica previamente a un sustrato, tal como una lámina de plástico, que se almacena en rollos antes de laminarse sobre otro sustrato. En un procedimiento moderno de laminación de alto rendimiento, tal lámina prerrecubierta se debe enrollar en rollos tan pronto como sea posible después del tiempo abierto del adhesivo aplicado para maximizar la velocidad de producción. Una lámina con una película adhesiva adherente no puede enrollarse en rollos, ya que la capa adhesiva se pegaría a la superficie superior de la lámina adyacente en el rollo e impediría, o al menos dificultaría, desenrollar el rollo en la siguiente etapa del procedimiento. Si tales láminas que tienen una capa adherente 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 llamado comportamiento de bloqueo de la composición de adhesivo de
- 35 fusión en caliente típicamente da como resultado interrupciones de producción no programadas e inconsistencias de calidad. Debido a la alta adherencia en reposo, algunos adhesivos PU-RHM de curado por humedad de última generación son prácticamente completamente inadecuados para su uso como adhesivos en procedimientos de laminación basados en el uso de láminas que tienen una capa de adhesivo aplicada como prerrecubrimiento.
- 40

- Por lo tanto, existe la necesidad de un método para reducir la adherencia en reposo de los adhesivos de poliuretano de curado por humedad.
- 45

### Compendio de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para reducir la adherencia en reposo de composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad.

- 50 En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar un método mediante el cual se puede reducir la adherencia en reposo de una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad, pero que no da como resultado un deterioro sustancial de las otras propiedades del adhesivo, tales como la fuerza de adhesión inicial, la estabilidad térmica y la velocidad de curado de la composición adhesiva de fusión en caliente.

El objetivo se puede lograr mediante el método definido en la reivindicación 1.

- 55 Sorprendentemente, se descubrió que la adherencia en reposo del adhesivo de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad convencional se puede reducir drásticamente mediante la adición de cantidades relativamente

pequeñas de un alcohol monofuncional cristalino a la mezcla a partir de la cual se prepara la composición de adhesivo de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad. 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 de fusión en caliente. Este resultado es inesperado ya que un experto en la técnica esperaría que la adición de alcoholes monofuncionales cristalinos tuviera como resultado al menos una reducción de la velocidad de curado y un deterioro de la estabilidad térmica de la composición adhesiva de fusión en caliente.

De acuerdo un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de alcoholes monofuncionales cristalinos en composiciones adhesivas de poliuretano de curado por humedad para reducir la adherencia en reposo.

## 10 Descripción detallada de la invención

El prefijo "poli" en las 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 monoméricos no contienen en particular grupos uretano. Los oligómeros o productos poliméricos de monómeros de diisocianato tales como aductos de diisocianatos monoméricos no son diisocianatos monoméricos. Los di- o poliisocianatos monoméricos tienen en particular un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferiblemente de no más de 500 g/mol, y más preferiblemente de no más de 400 g/mol.

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 sin reaccionar. Por medio de los grupos reactivos, el prepolímero puede ser de cadena extendida, entrecruzado o curado.

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

El término "peso molecular" se refiere a la masa molar (g/mol) de una molécula o una 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.

Los términos "punto de reblandecimiento" o "temperatura de reblandecimiento" designan una temperatura a la que el compuesto se reblandece en un estado similar al caucho, o una temperatura a la que se funde la porción cristalina dentro del compuesto. El punto de reblandecimiento se puede medir mediante un método de anillo y bola según DIN EN 1238.

La presente invención se refiere en un primer aspecto de la invención a un método para reducir la adherencia en reposo de una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad mediante la adición de al menos un alcohol monofuncional cristalino a una mezcla a partir de la cual se prepara la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad.

La mezcla a la que se añade el al menos un alcohol monofuncional cristalino puede contener uno o más polioles y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato. El al menos un alcohol monofuncional cristalino se puede mezclar primero con uno o más polioles antes de la adición de los otros reactivos a la mezcla así obtenida. Preferiblemente, la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla tiene un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,5, lo más preferiblemente de 1,2 a 2,2.

Preferiblemente, la cantidad del al menos un alcohol monofuncional cristalino en la mezcla es de 0,5 - 10,0 % en peso, preferiblemente 0,5 - 7,5 % en peso, más preferiblemente 1,0 - 5,0 % en peso, lo más preferiblemente 1,0 - 3,0 % en peso, basándose en el peso total o la mezcla. Se ha descubierto que las cantidades de alcohol monofuncional cristalino dentro de los intervalos definidos anteriormente reducen eficazmente la adherencia de la composición adhesiva de fusión en caliente de curado por humedad.

Los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados incluyen monoalcoholes cristalinos, preferiblemente alcoholes alquílicos tales como monoalcoholes de polietileno lineal, que tienen de 20 a 100, preferiblemente de 25 a 50, lo más preferiblemente de 30 a 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 de 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.

Los uno o más polioles, el al menos un alcohol monofuncional cristalino, los uno o más poliisocianatos monoméricos

y los uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato utilizados en la preparación del adhesivo de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad pueden ser los mismos que se explican a continuación como componente a), componente b), componente c) y componente d), respectivamente, incluyendo las realizaciones preferidas allí identificadas.

- 5 Preferiblemente, la adherencia en reposo de la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad se reduce a un valor de menos de 60 s, preferiblemente menos de 50 s, lo más preferiblemente menos de 40 s, mediante la adición del al menos un alcohol monofuncional cristalino.

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

#### 15 Método para determinar la adherencia en reposo

La composición adhesiva sometida a prueba 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 raqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, 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 como 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 raqueta 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 lámina 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 adherencia en reposo se determina de la siguiente manera: cada 10 segundos, se forma un rollo con una tira corta de papel de silicona con unas dimensiones de 10 cm x 1 cm (superficie no siliconada hacia el exterior) se coloca 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, se considera que la película adhesiva aún es adherente y se repite el procedimiento después de otro período de tiempo de 10 segundos. En el caso contrario, la película adhesiva se considera no adherente y la adherencia en reposo es igual al tiempo entre el punto de inicio de la medición (fin del tiempo abierto) y el tiempo de la última medición.

El método para reducir la adherencia en reposo de una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad puede comprender hacer reaccionar uno o más polioles, al menos un alcohol monofuncional cristalino y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 - 2,5, más preferiblemente 1,2 - 2,2. La reacción se puede llevar a cabo en condiciones típicas de reacción de prepolimerización, tales como a temperaturas de 140°C, opcionalmente en presencia de un catalizador.

Preferiblemente, el método para reducir la adherencia en reposo de una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad comprende:

- 45 A) mezclar uno o más polioles como componente a) con uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),  
 B) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c), y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d) a la mezcla obtenida en la etapa A), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 - 2,5, lo más preferiblemente 1,2 - 2,2, y llevar a cabo la reacción para obtener un producto de reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, o

- 55 A) hacer reaccionar uno o más polioles como componente a) y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c) y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0 para obtener un producto de reacción intermedio, y  
 B) añadir uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b) al producto de reacción intermedio y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

La mezcla de los componentes a) y b) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura elevada para proporcionar una mezcla homogénea, en particular a una temperatura, por ejemplo, de al menos 90°C, preferiblemente de al menos 110°C, y más preferiblemente de al menos 130°C.

- 5 De acuerdo con una o más realizaciones, el método comprende adicionalmente mezclar al menos un poli(met)acrilato como componente e), en donde la reacción entre el componente a) y el componente c) y/o el componente d) se lleva a cabo en presencia del al menos al menos un poli(met)acrilato.

Preferiblemente, el método comprende disolver al menos un poliéter poliol en al menos un poli(met)acrilato seguido de la adición de uno o más polioles, preferiblemente poliéster polioles a la mezcla así obtenida.

- 10 Se ha encontrado que el método de la presente invención es especialmente adecuado para reducir la adherencia en reposo de las composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad que contienen cantidades bajas, en particular menos de 5,0 % en peso, preferiblemente menos de 1,0 % en peso, de diisocianatos monoméricos que no han reaccionado, basándose en el peso total de la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad. Tales composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano que contienen bajas cantidades de diisocianatos sin reaccionar tienen la ventaja de que se pueden utilizar como adhesivos de fusión en caliente en aplicaciones de línea abierta sin exponer a los usuarios a emisiones de diisocianatos monoméricos.

Preferiblemente, la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad tiene un contenido de diisocianato monomérico de no más de 5,0 % en peso, preferiblemente no más de 2,5 % en peso, lo más preferiblemente no más de 1,0 % en peso.

#### 20 Componente a)

- 25 Se pueden utilizar uno o más polioles como componente a). Los polioles preferidos son uno o más poliéter polioles, uno o más poliéster polioles, uno o más policarbonato polioles y mezclas de los mismos. La preferencia otorgada a diferentes polioles depende de los requisitos de la aplicación. Los polioles preferidos son, por ejemplo, dioles o trioles o mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos uno o más dioles, más particularmente uno o más poliéter dioles, uno o más poliéster dioles, uno o más policarbonato dioles y mezclas de los mismos.

- 30 Los polioles particularmente preferidos son uno o más poliéster polioles, por ejemplo, poliéster trioles y, en particular, poliéster dioles. Los poliéster polioles adecuados son poliéster polioles amorfos, semicristalinos o cristalinos que son líquidos a 25°C, tales como poliéster trioles y especialmente poliéster dioles, y mezclas de estos poliéster polioles. Los polioles líquidos se refieren a polioles, que son líquidos a una temperatura de 25°C. Los poliéster polioles líquidos preferidos tienen un punto de fusión de entre 0 y 25°C.

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

Los poliéster polioles adecuados, por ejemplo, poliéster trioles y especialmente poliéster dioles, tienen un peso molecular medio de 1000 a 15000 g/mol, preferiblemente de 1500 a 8000 g/mol, y más preferiblemente de 1700 a 5500 g/mol.

- 40 Los poliéster polioles especialmente adecuados, preferiblemente poliéster trioles y especialmente poliéster dioles, son aquellos que se preparan a partir de alcoholes dihidroxilados a trihidroxilados, preferiblemente dihidroxilados, 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, alcohol graso dimérico, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes anteriores, con ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos orgánicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido 3,3-ácido dimetilglutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido azelaico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido graso dimérico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos mencionados, y también poliéster polioles elaborados a partir de lactonas tales como, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona, también denominadas policaprolactonas.

- 50 Los poliéster polioles particularmente adecuados son poliéster polioles 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 poliéster polioles adecuados son poliéster polioles de origen oleoquímico. Los poliéster polioles de este tipo se pueden preparar, por ejemplo, por apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que comprende ácidos grasos olefinicamente insaturados, con uno o más alcoholes que tienen de 1 a 12 átomos de C, y por transesterificación parcial subsiguiente de los derivados triglicéridos para proporcionar polioles de ésteres alquílicos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el radical

alquilo.

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

Los poliéster polioles adecuados, también llamados polioxialquilen polioles, 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, opcionalmente polimerizados por medio de una molécula de iniciador que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, agua, amoníaco 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, dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, butanodiol isoméricos, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerol, anilina y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Se pueden utilizar tanto polioxialquilenpolioles que tengan un bajo grado de insaturación (medido según la norma ASTM D-2849-69 y expresado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (meq/g)), producidos por ejemplo mediante catalizadores de complejos de cianuro de doble metal (catalizadores DMC), y de polioxialquilenpolioles que tienen un grado de insaturación relativamente alto, producidos por ejemplo por medio de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH o alcóxidos de metales alcalinos.

Los poliéster polioles particularmente adecuados son polioxialquilenpolioles o polioxialquilenpolioles, especialmente polioxietilendiol o polioxietilendiol. Son especialmente adecuados los polioxialquilenpolioles o polioxialquilenpolioles, más particularmente polioxipropilendiol y triol con un peso molecular medio en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, así como polioxipropilendiol y triol con un peso molecular medio de 400 a 8000 g/mol. Los poliéster polioles de este tipo se comercializan, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Acclaim® y Desmophene de Bayer AG.

Asimismo, son particularmente adecuados los denominados polioxipropilendiol o triol "terminados con OE" (terminados con óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropileno-polioxietileno polioles especiales, que se obtienen, por ejemplo, alcoxilando polioxipropileno polioles puros con óxido de etileno después del final del procedimiento de polipropoxilación, y que por lo tanto tienen grupos hidroxilo primarios.

La cantidad de uno o más polioles como componente a) no está sujeta a ninguna restricción particular excepto que la cantidad de los polioles se debe seleccionar de tal manera que se cumpla el requisito para la razón definida de grupos isocianato a grupos hidroxilo. La cantidad de los uno o más polioles como componente a) puede ser 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 e).

#### Componente b)

Como componente b) se pueden utilizar uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos. Los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados incluyen monoalcoholes cristalinos, preferiblemente alcoholes alquílicos tales como monoalcoholes de polietileno lineal, que tienen de 20 a 100, preferiblemente de 25 a 50, lo más preferiblemente de 30 a 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 de 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 del alcohol monofuncional cristalino como componente b) es de 0,5 - 10,0 % en peso, más preferiblemente de 0,5 - 7,5 % en peso, aún más preferiblemente de 1,0 - 5,0 % en peso, lo más preferiblemente de 1,0 - 3,0 % en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a e). Se ha encontrado que las cantidades de alcohol monofuncional cristalino dentro de los intervalos definidos anteriormente reducen eficazmente la adherencia de la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad.

Se ha encontrado que las composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano de curado 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 adherencia en reposo particularmente baja. También se ha encontrado que tales composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano de curado 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 poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos

monoméricos. Los poliisocianatos monoméricos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en particular diisocianatos. Es posible utilizar los poliisocianatos o diisocianatos monoméricos usuales que están disponibles comercialmente.

5 Los 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-  
10 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  
15 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), así como mezclas de los isocianatos mencionados  
anteriormente. Para la formulación de composiciones estables a la luz, se da preferencia al uso de poliisocianatos  
alifáticos y cicloalifáticos.

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

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

25 Preferiblemente, la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, como  
componente c) es de 5,0 - 50,0 % en peso, preferiblemente de 5,0 - 40,0 % en peso, más preferiblemente de 10,0 -  
30,0 % en peso, lo más preferiblemente de 10,0 - 25,0 % en peso, basándose en el peso total de los componentes  
a) a e).

#### Componente d)

30 Se pueden utilizar uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d) en la  
presente invención. El prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato se obtiene de la forma habitual a  
partir de la reacción de polioles con un exceso estequiométrico de poliisocianatos en presencia de un catalizador. Se  
sabe que los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato preparados mediante procedimientos  
convencionales contienen cantidades significativas de poliisocianatos monoméricos no convertidos, tales como  
35 diisocianatos, siendo la cantidad en general superior a 1,0% en peso del producto de reacción. El poliisocianato  
monomérico que es un reactivo para el prepolímero de poliuretano y que puede estar presente en el producto de  
reacción, tiene en particular un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferiblemente de no más de 500 g/mol, y  
más preferiblemente de no más de 400 g/mol.

Preferiblemente, la cantidad del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d) es de  
10,0 - 50,0 % en peso, más preferiblemente de 10,0 - 30,0 % en peso, lo más preferiblemente de 10,0 - 20,0 % en  
peso, basándose en el peso total de los componentes a) a e).

40 Puede ser ventajoso que los uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato utilizados como  
componente d) tengan un contenido de diisocianato monomérico de menos de 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 pueden estar  
45 sustancialmente libres de diisocianatos monoméricos. El prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato  
que tiene un contenido de diisocianato monomérico inferior a 1,0 % en peso se denomina en adelante "prepolímero  
de poliuretano con bajo contenido de monómero".

El prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido en monómero se prepara de la  
manera habitual haciendo reaccionar uno o más polioles y uno o más poliisocianatos monoméricos en presencia de  
un catalizador. Los procedimientos para preparar prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo  
50 contenido de monómero se divulgan en la técnica anterior y se hace referencia a ellos en este documento. Se hace  
referencia en particular al uso de diisocianatos específicos que tienen grupos isocianato de diferentes reactividades,  
tal como 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  
55 isocianato preparados por un procedimiento convencional, por destilación o extracción para 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. Como componente d) se  
pueden emplear los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido en monómero que

se pueden obtener mediante estos procedimientos. Los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido en monómero de este tipo también están disponibles comercialmente.

- Los polioles y poliisocianatos que se pueden utilizar para preparar los prepolímeros de poliuretano con bajo contenido en monómeros pueden ser los mismos que los descritos anteriormente como el componente a) y el componente c), incluidas las realizaciones preferidas allí identificadas, con la condición de que la selección se limite a este respecto con respecto a las técnicas mencionadas anteriormente utilizando poliisocianatos específicos. Los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato con bajo contenido de monómero preferidos son aquellos en los que el contenido de monómero se ha reducido mediante extracción o, en particular, destilación. La destilación puede tener lugar, por ejemplo, mediante extracción por arrastre en un evaporador de capa fina.
- 10 Como prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato con bajo contenido de monómero como componente d) se prefiere particularmente un producto de reacción de al menos un poliol y al menos un diisocianato monomérico, habiéndose eliminado el diisocianato monomérico residual por destilación o extracción hasta un contenido residual por debajo de 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.
- 15 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 poliéter poliol, preferiblemente un polipropilenglicol, o un poliéster poliol 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 diisocianato monomérico se ha reducido o eliminado posteriormente en gran medida del producto de reacción por extracción o, en particular, por 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 obtenidos por reacción de un poliéter poliol, tal como polipropilén éter glicol, y MDI con la subsiguiente eliminación del MDI no convertido del producto de reacción. El prepolímero de poliuretano con bajo contenido de monómero de este tipo está disponible comercialmente como Desmodur® LS 2397 de Bayer Material Science. Desmodur® LS 2397 tiene un contenido de monómero de MDI de no más de 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 d) es de 10,0 - 70,0 % en peso, preferiblemente de 25,0 - 70,0 % en peso, más preferiblemente de 35,0 - 65,0 % en peso, lo más preferiblemente de 40,0 - 60,0 % en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a e).

#### Componente e)

Como componente e) se pueden utilizar uno o más polimetacrilatos. El poli(met)acrilato es un homopolímero o copolímero de al menos un éster de ácido (met)acrílico opcionalmente y 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 preferibles no contienen otros grupos funcionales 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.

- 40 Los ésteres de ácido (met)acrílico adecuados incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de isobutilo, 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.
- 45 Los ejemplos de otros comonómeros adecuados incluyen estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y cloruro de vinilo. Los ejemplos de comonómeros auxiliares adecuados, que típicamente se utilizan solo en cantidades bajas, incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico y amidas de los mismos.
- 50 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 combinados con uno o más ésteres de ácido acrílico con funcionalidad hidroxilo y/o ésteres de ácido metacrílico con funcionalidad hidroxilo.

Preferiblemente, el 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 otro comonómero, en donde al menos un éster de ácido (met)acrílico no contiene otros grupos funcionales.

55 Preferiblemente, el poli(met)acrilato es un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo y al menos

otro comonomero, 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 poli(met)acrilato tiene un peso molecular medio de 10000 a 200000 g/mol, más preferiblemente de 20000 a 150000 g/mol.

- 5 Preferiblemente, la cantidad de los uno o más poli(met)acrilatos como componente e), si se utiliza, es de 10,0 - 50,0 % en peso, más preferiblemente de 15,0 - 45,0 % en peso, lo más preferiblemente de 15,0 - 40,0 % en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a e).

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

- 10 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de uno o más alcoholes cristalinos en una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad para reducir la adherencia en reposo de la composición adhesiva.

- 15 Los alcoholes monofuncionales cristalinos adecuados para su uso incluyen monoalcoholes cristalinos, preferiblemente alcoholes alquílicos tales como monoalcoholes de polietileno lineal, que tienen 20 - 100, preferiblemente 25 - 50, 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 de 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 70 a 100°C.

- 20 Preferiblemente, la composición de fusión en caliente de poliuretano de curado con humedad se puede obtener haciendo reaccionar uno o más polioles, al menos un alcohol monofuncional cristalino y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato, teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 - 2,5, lo más preferiblemente 1,2 - 2,2. La reacción se puede llevar a cabo en condiciones típicas de reacción de prepolimerización, tales como temperaturas de 140°C, opcionalmente en presencia de un catalizador.

Preferiblemente, la composición de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad se puede obtener mediante un procedimiento que comprende:

- 30 A) mezclar uno o más polioles como componente a) con uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),  
 B) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c), y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d) a la mezcla obtenida en la etapa A), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 - 2,5, y llevar a cabo la reacción para obtener un producto de reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, o

- 35 A) hacer reaccionar uno o más polioles como componente a) y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c), y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0 para obtener un producto de reacción intermedio, y  
 40 B) añadir al producto de reacción intermedio al menos un alcohol monofuncional cristalino como componente b) y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

- 45 La mezcla de los componentes a) y b) se lleva a cabo preferiblemente 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.

- De acuerdo con una o más realizaciones, el método comprende adicionalmente mezclar al menos un poli(met)acrilato como componente e), donde la reacción entre el componente a) y el componente c) y/o el componente d) se lleva a cabo en presencia del al menos un poli(met)acrilato.

Preferiblemente, el método comprende disolver al menos un poliéter poliol en al menos un poli(met)acrilato seguido de la adición de uno o más polioles, preferiblemente poliéster polioles a la mezcla así obtenida.

Se ha encontrado que los monoalcoholes cristalinos son especialmente adecuados para reducir la adherencia en reposo de las composiciones adhesivas de fusión en caliente de poliuretano de curado con humedad que

comprenden bajas cantidades de diisocianatos monoméricos que no han reaccionado.

La composición de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad tiene preferiblemente un contenido de diisocianato monomérico de no más de 5,0 % en peso, más preferiblemente no más de 2,5 % en peso, lo más preferiblemente no más de 1,0 % en peso.

## 5 Ejemplos

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

Tabla 1

Fineplus® HM 1853	Poliéster poliol amorfo, temperatura de transición vítrea 30°C	DIC Performance Resins GmbH
Fineplus® HM 1805	Poliéster poliol amorfo, temperatura de transición vítrea 50°C	DIC Performance Resins GmbH
Fineplus® HM 2686	Poliéster poliol líquido, temperatura de transición vítrea -30°C	DIC Performance Resins GmbH
Dynacoll® 7380	Poliéster poliol cristalino, punto de fusión 70°C	Evonik Industries
Dynacoll® 7360	Poliéster poliol cristalino, punto de fusión 55°C	Evonik Industries
Dynacoll® 7150	Poliéster poliol amorfo, punto de reblandecimiento 95°C	Evonik Industries
Hoopol® F-810	Poliéster poliol líquido	Danquinsa GmbH
Pearlbond® 501	Copolíster policaprolactona-poliuretano, punto de fusión 65°C	Lubrizol Advanced Materials
Desmophen 3600Z MX	Poliéster 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
DMDLS de Jeffcat®	Catalizador de dimorfolinodietiléter	Huntsman
Lupranat® ME	4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI)	BASF
Desmodur® LS 2397	Prepolímero de poliuretano con funcionalidad NCO basado en polipropilén éter glicol y MDI, contenido de monómero MDI ≤ 0,15% en peso, M <sub>n</sub> 1100-1500 g/mol	Bayer
Silanil® 442	G-mercaptopropiltrimetoxisilano, líquido	BRB Internacional BV

### Composiciones adhesivas de fusión en caliente probadas

- 10 Las composiciones de Ej. 1-Ej. 6, Ej. 8 y Ej. 10 son formulaciones ilustrativas, mientras que Ej. C. 7, Ej. C. 9 y Ej. C. 11 son formulaciones comparativas correspondientes a las composiciones de adhesivos de fusión en caliente de última generación con alta adherencia en reposo.

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

- 15 Preparación de las composiciones adhesivas de Ej. 1 a Ej. C. 7

Se cargó una mezcla del componente de poliol y el componente de alcohol cristalino en las cantidades presentadas en la Tabla 2 en una lata de 200 g de un reactor de laboratorio convencional equipado con un revestimiento antiadherente y una tapa de cuatro cuellos con juntas de vidrio esmerilado. Esta carga inicial fue fundida y mantenida 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

5 mantenía la temperatura a 140°C. A continuación, se añadió al reactor el componente de prepolímero de poliuretano 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 de diisocianato monomérico (MDI) y se mezcló a vacío y se agitó durante 20 minutos a una temperatura de 140°C. El producto de reacción obtenido se envasó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

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

10 Se cargó una mezcla de los componentes de poliacrilato y poliéter en las cantidades presentadas en la Tabla 2 en una lata 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 a vacío con agitación (~80 rpm) a una temperatura de 160°C durante 1 hora hasta que se disolvieron los poliacrilatos (en poliéter). Después de disolver los poliacrilatos, la temperatura del reactor se redujo a 140°C. A continuación, se añadieron poliéster y alcohol cristalino al reactor y la mezcla resultante se deshidrató a alto vacío con agitación (~80 rpm) durante una hora, manteniendo la temperatura a 140°C.

15 A continuación, se añadió al reactor el componente de 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 a vacío con agitación durante 20 minutos a una temperatura de 140°C. El producto de reacción obtenido se envasó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

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

20 Se cargó una mezcla del componente de polioliol y el componente de alcohol cristalino en las cantidades presentadas en la Tabla 2 en una lata de 200 g de un reactor de laboratorio convencional equipado con un revestimiento antiadherente y una tapa de cuatro cuellos con juntas de vidrio esmerilado. Esta carga inicial fue fundida y mantenida a una temperatura controlada de 140°C durante 2 horas.

25 La mezcla líquida así obtenida se deshidrató a alto vacío con agitación (~80 rpm) durante una hora, manteniendo la temperatura a 140°C. A continuación, se añadió al reactor el componente de 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 de prepolímero de poliuretano se añadió al reactor y se mezcló a vacío y se agitó durante 30 minutos a una temperatura de 140°C. A continuación, se añadió el componente de 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 envasó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

#### Métodos de medición

Los adhesivos de fusión en caliente de curado por humedad se caracterizaron utilizando los siguientes métodos de medición.

#### Viscosidad a 130°C

35 La composición adhesiva de muestra 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 del Núm. 27. Los valores obtenidos después de 20 minutos de atemperación a la temperatura de medición y de cinco minutos de medición se registraron como viscosidades representativas.

#### Tiempo abierto

45 La composición adhesiva 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 raqueta 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 que tenía 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 raqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

50 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se retiró la tira de papel de silicona de la placa calefactora y se colocó (con la película adhesiva hacia arriba) sobre una lámina de madera contrachapada a temperatura ambiente (23°C) y se registró el tiempo como punto de inicio de la medición. Cada 10 segundos se colocó sobre la película adhesiva una tira corta de papel recubierto de silicona con unas dimensiones de 10 cm x 1 cm y se formó en un rollo (superficie no siliconada hacia el exterior) 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. 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 de fusión en caliente.

#### Adherencia en reposo

- 5 La adherencia en reposo se midió según el "método para determinar la adherencia en reposo", como se ha descrito anteriormente.

Los valores de adherencia en reposo presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como la media de tres mediciones realizadas con la misma composición adhesiva de fusión en caliente.

#### Tiempo de curado

- 10 La composición adhesiva de muestra 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 raqueta 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 que tenía 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 raqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

- 20 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 punto de tiempo en el que se solidificó la película adhesiva se registró como el punto de inicio de la medición. En tiempos de muestreo definidos, se cortó una tira de prueba con 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 se continuó hasta que la película adhesiva de la tira reactiva ya no se fundió sobre la placa calefactora. La duración del intervalo de tiempo entre el punto de inicio y el último punto de muestreo se registró como el tiempo de curado (en horas) de la composición adhesiva.

- 25 Los valores de tiempo de curado presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como una media de 3 mediciones realizadas con la misma composición de adhesivo de fusión en caliente.

#### Resistencia en verde

- 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 del adhesivo fundido sobre la superficie de una muestra 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.

- 35 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó una segunda muestra de madera que tenía las mismas dimensiones que la primera muestra de madera (pino) sobre la primera muestra de madera a lo largo del borde de la película adhesiva. La segunda muestra de madera se presionó firmemente contra la primera muestra de madera para eliminar el aire de la unión adhesiva. Se colocó una pesa de 150 g sobre la superficie superior de la segunda muestra de madera. Cualquier adhesivo que saliera de la junta se recortó con un cuchillo. Las muestras de prueba que consistían en muestras de madera aglomerada se almacenaron durante 30 minutos en condiciones climáticas convencionales (23°C, 55 % de humedad relativa) antes de medir la resistencia a la tracción y al corte.

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

Los valores de resistencia en verde presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como media de 3 medidas realizadas con la misma composición de adhesivo de fusión en caliente.

- 45 Punto de reblandecimiento

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

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

- 50 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 una muestra de madera (pino) que tenía unas dimensiones de 9 cm x 2 cm x 5 mm y que tenía un alambre de cobre de 1 mm en su superficie como espaciador. El adhesivo se aplicó como una película que tenía unas dimensiones de 2 cm x 2 cm y un espesor de 1 mm.

Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó una segunda muestra de madera (pino) que tenía las mismas dimensiones que la primera muestra de madera sobre la primera muestra de madera a lo largo del borde de la película adhesiva. La segunda muestra de madera se presionó firmemente contra la primera muestra de madera para eliminar el aire de la unión adhesiva. Se colocó una pesa de 150 sobre la superficie superior de la segunda muestra de madera. Cualquier adhesivo que saliera de la junta se recortó con un cuchillo. Las muestras de prueba consistentes en muestras de madera aglomerada se almacenaron a continuación, durante 14 días en condiciones ambientales convencional controladas (23°C, 40-60 % de humedad relativa).

Las muestras de prueba se suspendieron verticalmente de un extremo de la primera muestra de madera en un gancho de metal y se colocaron en un horno. Se colocó una pesa de metal correspondiente a una carga estática de 1 kg en el extremo inferior de la segunda muestra de madera de cada muestra de prueba. Se colocaron tres muestras de prueba a la vez en el horno para la medición de la estabilidad térmica.

En la medición de la estabilidad térmica, el horno se calentó primero a una temperatura que está 40°C por debajo de la temperatura de falla de unión anticipada. Las muestras de prueba se mantuvieron a esta temperatura inicial durante 60 minutos. En caso de que no ocurriera fallo de unión, la temperatura del horno se aumentó en 10°C y la medición se continuó durante otros 60 minutos. La temperatura del horno se aumentó en intervalos 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 la unión se registró como la temperatura de estabilidad térmica.

Los valores de estabilidad térmica presentados en las Tablas 3 y 4 se han obtenido como un promedio de las mediciones realizadas con tres muestras de prueba idénticas preparadas con muestras de la misma composición de adhesivo de fusión en caliente.

#### SAFT (temperatura de fallo de adherencia por cizallamiento, madera-madera)

Para medir la SAFT se utilizaron muestras de prueba consistentes en dos muestras de prueba de madera unidas como se ha descrito anteriormente para la medición de la estabilidad al calor.

Las muestras de prueba se suspendieron verticalmente de un extremo de la primera muestra de madera en un gancho de metal y se colocaron en un horno, que se precalentó a una temperatura de 40°C. Se fijó un peso de metal correspondiente a una carga estática de 1 kg en el extremo inferior de la segunda muestra de madera. Se colocaron tres muestras de prueba a la vez en el horno para la medición de la SAFT.

Al inicio de la medición, las muestras de prueba se mantuvieron en el horno a una temperatura de 40°C durante un tiempo de 30 minutos. A continuación, se incrementó la temperatura del horno a razón de 0,37 % por minuto. Se aumentó la temperatura hasta que fallaron las uniones adhesivas de todas las muestras de prueba en el horno. En caso de que la desviación convencional 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 muestras de prueba idénticas preparadas con muestras de la misma composición de adhesivo de fusión en caliente.

#### Estabilidad en almacenamiento, 16 horas a 140°C

La estabilidad durante el almacenamiento de las composiciones adhesivas probadas se investigó midiendo el aumento de la 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 sobre 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 este período se calculó basándose en los valores de viscosidad registrados.

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

#### Contenido de diisocianato monomérico residual

La cantidad de diisocianatos monoméricos no convertidos en la composición adhesiva de fusión en caliente se determinó mediante HPLC (detección mediante matriz de fotodiodos) y los valores medidos se expresan en % en peso, con respecto al peso total de la composición adhesiva de fusión en caliente.

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

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 de 40 g del adhesivo fundido con una raqueta 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 que tenía 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).

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

15 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 de fusión en caliente.

Comportamiento de bloqueo después del almacenamiento durante 20 minutos a 40°C

20 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 raqueta 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 que tenía 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 raqueta 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 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 compuesta. Se colocó una pesa de 0,5 kg/1,0 kg en la segunda lámina de TPO y la lámina compuesta con la pesa 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 a mano.

35 Dependiendo de la facilidad de separación de las láminas de TPO, la película adhesiva se consideró ligeramente adherente (separación muy fácil de las láminas), poco adherente (separación fácil de las láminas), adherente (separación ligeramente difícil de las láminas) o muy adherente (difícil separación de láminas). A continuación, se repitió la prueba utilizando una pesa de carga de 1,0 kg.

40 Los valores del 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 de fusión en caliente.

Comportamiento de bloqueo de la película adhesiva después del enfriamiento

45 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 raqueta 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 que tenía 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 raqueta se calientan a una temperatura de 150°C con la placa calefactora.

50 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 unas 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 una pesa de 1 kilogramo. A continuación, se retiró la pesa y la lámina de TPO se separó de la capa adhesiva. A continuación, se repitió la medición utilizando un tiempo de espera más largo.

55 Dependiendo de la facilidad de separación de la lámina de TPO, la película adhesiva se consideró ligeramente

## ES 2 904 679 T3

adherente (separación muy fácil de las láminas), poco adherente (separación fácil de las láminas), adherente (separación ligeramente difícil de las láminas) o muy adherente (difícil separación de láminas). A continuación, se repitió la medición utilizando un tiempo de espera más largo.

5 Los valores del 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 de fusión en caliente.

Tabla 2

Composición [% en peso]	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. C. 7	Ej. 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
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
Hopol 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
Resto adherencia 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
Resistencia 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

# ES 2 904 679 T3

Tabla 4

Ejemplo	Ejemplo 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
Adherencia en reposo después del tiempo abierto [segundos]	120	"mayor"	No adherente	15
Tiempo de curado [horas]	5-8	6-8	27-30	30
Resistencia 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
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 del almacenamiento a 40°C</b>							
0,5 kg, 20 minutos	-	o	-	-	o+	o	o+
1,0 kg, 20 minutos	-	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 adherente, o = poco adherente, + = adherente, ++ muy adherente							

Tabla 6

Ejemplo	Ej. 8	Ej. C. 9	Ej. 10	Ej. C. 11
<b>Comportamiento de bloqueo después del almacenamiento a 40°C</b>				
0,5 kg, 20 minutos	-	+	-	-
1,0 kg, 20 minutos	-	+	-	o
<b>Comportamiento de bloqueo después del enfriamiento</b>				
Tiempo abierto + 10 segundos	-o	++	-	o
Tiempo abierto + 20 segundos	-o	++	-	o

# ES 2 904 679 T3

(continuación)

<b>Ejemplo</b>	<b>Ej. 8</b>	<b>Ej. C. 9</b>	<b>Ej. 10</b>	<b>Ej. C. 11</b>
<b>Comportamiento de bloqueo después del almacenamiento a 40°C</b>				
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 aherente, o = poco aherente, + = aherente, ++ muy aherente				

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para reducir la adherencia en reposo de una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad mediante la adición de al menos un alcohol monofuncional cristalino a una mezcla a partir de la cual se prepara la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el al menos un alcohol monofuncional cristalino se añade a una mezcla que contiene uno o más polioles y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato.
- 10 3. El método según la reivindicación 1 ó 2, en donde la cantidad del al menos un alcohol monofuncional cristalino es de 0,5 - 10,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 - 7,5 % en peso, más preferiblemente de 1,0 - 5,0 % en peso, lo más preferiblemente de 1,0 - 3,0 % en peso, con respecto al peso total o la mezcla.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el alcohol monofuncional cristalino tiene un punto de fusión de no menos de 60°C, preferiblemente no menos de 70°C.
- 15 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la adherencia en reposo de la composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad, determinada mediante el método citado en la descripción, se reduce a un valor de menos de 60 s, preferiblemente menos de 50 s, lo más preferiblemente menos de 40 s, mediante la adición del al menos un alcohol monofuncional cristalino.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
- 20 A) mezclar uno o más polioles como componente a) con uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),  
 B) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c) y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d) a la mezcla obtenida en la etapa A), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 - 2,5, y llevar a cabo la reacción para obtener un producto de  
 25 reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, o  
 A) hacer reaccionar uno o más polioles como componente a) y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c) y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la  
 30 mezcla un valor de al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0 para obtener un producto de reacción intermedio, y  
 B) añadir al producto de reacción intermedio al menos un alcohol monofuncional cristalino como componente b) y llevar a cabo la reacción para proporcionar un producto de reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.
- 35 7. El método según la reivindicación 6 que comprende adicionalmente mezclar al menos un poli(met)acrilato como componente e), en donde la reacción entre el componente a) y el componente c) y/o el componente d) se lleva a cabo en presencia del al menos un poli(met)acrilato.
8. El método según la reivindicación 7, en donde 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  
 40 combinación de los mismos y al menos un comonomero adicional, preferiblemente un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo y al menos otro comonomero.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde la cantidad de los uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b) es de 0,5 al 10,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 al 7,5 % en peso, más preferiblemente de 1,0 al 5,0 % en peso, lo más preferiblemente de 1,0 - 3,0 % en peso, basándose en el  
 45 peso total de los componentes a) a e).
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde la cantidad de los uno o más poliisocianatos monoméricos como componente c) es de 5,0 al 50,0 % en peso, preferiblemente de 5,0 al 40,0 % en peso, más preferiblemente de 10,0 al 30,0 % en peso, lo más preferiblemente de 10,0 - 25,0 % en peso, basándose en el peso total de los componentes a) a e).
- 50 11. El uso de uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos en una composición adhesiva de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad para reducir la adherencia en reposo de la composición adhesiva.
12. El uso según la reivindicación 11, en donde el alcohol monofuncional cristalino tiene un punto de fusión no inferior a 60°C, preferiblemente no inferior a 70°C.
13. El uso según la reivindicación 11 o 12, en donde la composición de fusión en caliente de poliuretano de curado

por humedad se puede obtener haciendo reaccionar uno o más polioles, uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos, uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos, y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato.

5 14. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde la composición de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad se puede obtener mediante un procedimiento que comprende:

A) mezclar uno o más polioles como componente a) con uno o más alcoholes monofuncionales cristalinos como componente b),

10 B) añadir uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c) y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d) a la mezcla obtenida en la etapa A), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 1, preferiblemente en el intervalo de 1,5 - 2,5, y llevar a cabo la reacción para obtener un producto de reacción que comprende un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino, o

15 A) hacer reaccionar uno o más polioles como componente a) y uno o más poliisocianatos monoméricos, preferiblemente diisocianatos como componente c) y/o uno o más prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato como componente d), teniendo la razón de grupos isocianato a grupos hidroxilo en la mezcla un valor de al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0 para obtener un producto de reacción intermedio, y

20 B) 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 un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato modificado con alcohol monofuncional cristalino.

15. El uso según la reivindicación 14 que comprende adicionalmente mezclar uno o más poli(met)acrilatos como componente e), en donde la reacción entre el componente a) y el componente c) y/o el componente d) se lleva a cabo en presencia de uno o más poli(met)acrilatos.

25 16. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 11-15, en donde la composición de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad tiene un contenido de poliisocianato monomérico, preferiblemente diisocianato, de no más de 5,0 % en peso, preferiblemente no más de 2,5 % en peso, lo más preferiblemente no más de 1,0 % en peso.