



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 243**

51 Int. Cl.:
C08G 18/12 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03253480 .2**
86 Fecha de presentación : **03.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1371673**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54 Título: **Adhesivos de fusión en caliente reactivos frente a la humedad basados en composiciones de polímero de uretano.**

30 Prioridad: **10.06.2002 US 387511 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **ROHM AND HAAS COMPANY**
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US

72 Inventor/es: **Brinkman, Larry Frank**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 289 243 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

Adhesivos de fusión en caliente reactivos frente a la humedad basados en composiciones de polímero de uretano.

5 Antecedentes

Esta invención se refiere a composiciones de polímero de uretano, particularmente composiciones de polímero de uretano de fusión en caliente reactivas frente a la humedad útiles como adhesivos y a un procedimiento para unir sustratos con tales composiciones.

10 El uso de aceite de ricino como un componente en composiciones de polímero de uretano se conoce en la técnica, tal como se describe en Polyurethane Handbook, 2ª edición, editado por G. Oertel, Hanser Publishers, 1993. Se cree que el aceite de ricino proporciona reticulación a la composición. La solicitud de patente estadounidense 09/843706 describe adhesivos de fusión en caliente reactivos frente a la humedad que incorporan aceite de ricino en una mezcla de reacción que forma prepolímero de poliuretano que contiene polioliol y poliisocianato. Estos adhesivos logran buenas propiedades, pero se desean alternativas al aceite de ricino con el fin de ajustar la formulación para lograr un equilibrio específico de propiedades.

20 La patente británica 2278350 describe el uso de un diglicérido o triglicérido hidroxilado de uno o más ácidos grasos etilénicamente insaturados de cadena larga como el único polioliol en una composición de polímero de uretano curada. La patente estadounidense 4.742.112 describe una mezcla de polioliol que tiene compuesto de polihidroxil ricinoleato y polímero de hidrocarburo C₂-C₆ que tiene al menos un grupo hidroxilo.

25 El problema afrontado por el inventor es la provisión de alternativas al aceite de ricino no modificado como uno de los plurales polioliol en una composición de adhesivo de fusión en caliente reactivo frente a la humedad. Además, es deseable encontrar polioliol útiles diferentes del aceite de ricino no modificado que deriven de fuentes renovables y/o naturales. De manera sorprendente, el inventor encontró que la incorporación de diversos compuestos grasos hidroxifuncionales diferentes del aceite de ricino no modificado en composiciones de uretano producía adhesivos reactivos frente a la humedad con propiedades útiles.

30 Exposición de la invención

La presente invención en sus diversos aspectos es tal como se expone en las reivindicaciones acompañantes. En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de fusión en caliente reactiva frente a la humedad formada mezclando componentes que comprenden

(a) al menos un primer polioliol seleccionado del grupo constituido por poliéter polioliol, poliéster polioliol, poliéster éter polioliol, poliéster éter polioliol y mezclas de los mismos;

40 (b) al menos un poliisocianato; y

(c) al menos un polioliol graso seleccionado del grupo constituido por polihidroxi-ácidos grasos, polihidroxiamidas de ácidos grasos, polihidroxiésteres de ácidos grasos, polioliol grasos poliméricos y mezclas de los mismos, en los que dicho polioliol graso no contiene aceite de ricino no modificado ni ningún éter no modificado de ácido ricinoleico.

45 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para unir sustratos que comprende

(a) preparar una composición de fusión en caliente reactiva frente a la humedad mediante un procedimiento que comprende mezclar componentes que comprenden al menos un primer polioliol seleccionado del grupo constituido por poliéter polioliol, poliéster polioliol, poliéster éter polioliol, poliéster éter polioliol y mezclas de los mismos; al menos un poliisocianato; y al menos un polioliol graso seleccionado del grupo constituido por polihidroxi-ácidos grasos, polihidroxiamidas de ácidos grasos, polihidroxiésteres de ácidos grasos, polioliol grasos poliméricos y mezclas de los mismos, en la que dicho polioliol graso no contiene aceite de ricino no modificado ni ningún éter no modificado de ácido ricinoleico;

(b) calentar dicha composición de polímero;

(c) aplicar dicha composición de polímero calentada a un primer sustrato en presencia de humedad;

60 (d) poner en contacto dicha composición de polímero calentada aplicada con un segundo sustrato; y

(e) enfriar, o dejar enfriar dicha composición de polímero.

65 Descripción detallada

La composición de esta invención es una composición de adhesivo de fusión en caliente reactivo frente a la humedad. Por "reactivo frente a la humedad" se quiere decir en el presente documento que la composición contiene grupos

ES 2 289 243 T3

isocianato que pueden reaccionar con agua de manera deseable para efectuar un aumento en el peso molecular de la composición de adhesivo y/o efectuar la reticulación de la composición de adhesivo de modo que se aumentan las propiedades de resistencia del adhesivo posteriormente a estar en contacto con agua. Por “de fusión en caliente” se quiere decir en el presente documento que el adhesivo, que puede ser una masa sólida, semisólida o viscosa puede calentarse ventajosamente para proporcionar un adhesivo fluido de una viscosidad adecuada para su aplicación a y adhesión a sustratos.

La composición de adhesivo de fusión en caliente reactivo frente a la humedad de la presente invención se forma mezclando componentes que incluyen al menos un poliisocianato seleccionado de diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano, poliisocianato de polimetileno-polifenileno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, tetraisocianato de 4,4'-dimetil-difenilmetano, prepolímeros que tienen un Mn inferior a 2000 y que portan al menos dos grupos isocianato, y mezclas de los mismos. Se prefieren diisocianato de 4,4'-difenilmetano (también denominado 4,4'-MDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (también denominado 2,4'-MDI) y mezclas de los mismos.

La composición de adhesivo de fusión en caliente reactivo frente a la humedad de la presente invención se forma mezclando componentes que incluyen al menos un poliol. Un poliol es un compuesto con dos o más funciones hidroxilo. Los polioles se conocen también como compuestos de “polihidroxilo”. Los polioles adecuados incluyen una amplia variedad de compuestos, algunos de los cuales se describen en Polyurethane Handbook, 2ª edición, editado por G. Oertel, Hanser Publishers, 1994. Además de las funciones hidroxilo, los polioles adecuados pueden contener otra funcionalidad, tal como por ejemplo carbonilo, carboxilo, anhídrido, insaturación u otras funciones. Los polioles adecuados incluyen, por ejemplo, poliéter polioles, poliéster polioles, poliéster éter polioles, poliéster éster polioles, polioles grasos diferentes del aceite de ricino y mezclas de los mismos. Pueden seleccionarse independientemente poliol(es) adecuado(s) de polioles cristalinos, semicristalinos o amorfos. Los polioles adecuados incluyen también compuestos con dos o más grupos hidroxilo por molécula que pueden mezclarse (por ejemplo, porque son compuestos que se producen de forma natural o derivados de compuestos que se producen de forma natural) con cantidades relativamente pequeñas de moléculas que contienen 0 ó 1 grupos hidroxilo pero que son por lo demás similares.

En la práctica de la presente invención, la mezcla de componentes incluye al menos un poliol (denominado en el presente documento “primer poliol”) que incluye uno o más polioles de al menos una de las siguientes clases de polioles: poliéter polioles, poliéster polioles, poliéster éter polioles, poliéster éster polioles o mezclas de los mismos. Se sabe que los polioles basados en polímeros de hidrocarburo tales como, por ejemplo, polibutadieno hidroxifuncional, participan en reacciones de poliuretano, pero no se consideran preferibles como el primer poliol de la presente invención.

Los poliéster polioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos formados a partir de diácidos, o sus homólogos de monoéster, diéster o anhídrido, y dioles. Los diácidos pueden ser ácidos alifáticos C₄-C₁₂ saturados, incluyendo materiales ramificados, no ramificados o cíclicos, y/o ácidos aromáticos C₈-C₁₅. Los ejemplos de ácidos alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, los ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, 1,12-dodecanodioico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico y 2 metilpentanodioico. Los ejemplos de ácidos aromáticos adecuados incluyen, por ejemplo, los ácidos tereftálico, isoftálico, ftálico, 4,4'-benzofenonadicarboxílico, 4,4'-difenilaminadicarboxílico y mezclas de los mismos. Los dioles pueden ser dioles alifáticos ramificados, no ramificados o cíclicos C₂-C₁₂. Los ejemplos de dioles adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butandediol, neopentilglicol, 1,3-butandediol, hexanodioles, 2-metil-2,4-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,12-dodecanodiol, dietilenglicol y mezclas de los mismos. Las mezclas de los diversos poliéster polioles adecuados son también adecuadas para su uso en la presente invención. Los poliéster polioles preferidos son poliéster polioles basados en ortoftalato-dietilenglicol. El/los polioles tiene(n) preferiblemente un peso molecular promedio en peso (“Pm” tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel) desde 250 hasta 8.000, más preferiblemente desde 250 hasta 3.000 y preferiblemente tiene(n) un índice de acidez inferior a 5, más preferiblemente inferior a 2.

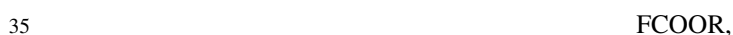
Los poliéter polioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen polioxi-alquileno(C₂-C₆)-polioles, que incluyen grupos alquileno ramificados y no ramificados. Los ejemplos de poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, productos de reacción de óxidos de alquileno con alcoholes polihidroxilados, óxido de polietileno, poli(óxido de 1,2- y 1,3-propileno), poli(óxido de 1,2-butileno), copolímeros en bloque o al azar de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno, y mezclas de los mismos. Las mezclas de los diversos poliéter polioles adecuados son también adecuadas para su uso en la presente invención. Los poliéter polioles preferidos son polipropilenglicoles, también conocidos como óxidos de polipropileno. El poliéter poliol tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (“Pm” tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel) desde 800 hasta 8.000, más preferiblemente desde 1.000 hasta 3.000.

En la práctica de la presente invención, los primeros polioles preferidos son poliéster polioles, poliéter polioles y mezclas de los mismos. Se prefiere más una mezcla que contiene al menos un poliéster poliol y al menos un poliéter poliol.

En la práctica de la presente invención, además del primer poliol, los componentes incluyen al menos un poliol graso. "Graso" quiere decir en el presente documento cualquier compuesto que contiene uno o más restos de ácidos grasos. Los ácidos grasos se conocen bien en la técnica. Se describen, por ejemplo, por R.A. Burns en *Fundamentals of Chemistry*, tercera edición (Prentice Hall, 1999). Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos de cadena larga, con longitudes de cadena de al menos 4 átomos de carbono. Los ácidos grasos típicos tienen longitudes de cadena de 4 a 18 átomos de carbono, aunque algunos tienen cadenas más largas. Pueden unirse grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos a la cadena larga. Los restos de ácido graso pueden estar saturados o insaturados, y pueden contener grupos funcionales, incluyendo por ejemplo grupos alquilo, grupos epóxido, halógenos, grupos sulfonato o grupos hidroxilo, que se producen de forma natural o bien se han añadido. Los polioles grasos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y mezclas de los mismos, siempre que el compuesto sea un poliol. Otros ejemplos de polioles grasos adecuados incluyen, por ejemplo, dímeros, trímeros, oligómeros o polímeros de ácidos grasos; dímeros, trímeros, oligómeros o polímeros de ésteres de ácidos grasos; dímeros, trímeros, oligómeros o polímeros de amidas de ácidos grasos; dímeros, trímeros, oligómeros o polímeros de mezclas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos; o mezclas de tales dímeros, trímeros, oligómeros o polímeros, siempre que el compuesto graso sea un poliol. Las funciones hidroxilo de un poliol graso adecuado pueden residir en el resto de ácido graso, en las otras partes de la molécula o en ambas.

Una clase de polioles grasos adecuados para su uso en la presente invención es la clase de polihidroxi-ácidos grasos. Los polihidroxi-ácidos grasos no se encuentran comúnmente en la naturaleza, pero serían adecuados polihidroxi-ácidos grasos que se produzcan de forma natural. Los polihidroxi-ácidos grasos se preparan más comúnmente hidroxilando (es decir, añadiendo grupos hidroxilo) a ácidos grasos. Existen varios procedimientos para hidroxilar ácidos grasos, normalmente partiendo de un ácido graso insaturado, que puede ser artificial o bien producirse de forma natural. Pueden obtenerse polihidroxi-ácidos grasos adecuados añadiendo grupos hidroxilo plurales a un ácido graso, o añadiendo uno o más grupos hidroxilo a un ácido graso que contiene de forma natural un grupo hidroxilo, tal como ácido ricinoleico o los restos de ácido de los aceites derivados de *Domorphothea pluvialis* o *Lesquerella fendleri*. Cualquier ácido graso poliinsaturado puede hidroxilarse más de una vez para producir polihidroxi-ácidos grasos adecuados; algunos ejemplos de ácidos grasos poliinsaturados incluyen ácido linoleico o los restos de ácido graso de aceites de colza, linaza, soja, tung, cártamo, cacahuete, maíz o semilla de algodón. La mayoría de los ácidos grasos usados como polioles grasos o usados para preparar polioles grasos se obtienen de aceites naturales escindiendo el enlace éster (descrito en el presente documento a continuación) entre el resto de ácido graso y el resto de la molécula de aceite.

Una segunda clase de polioles grasos adecuados para su uso en la presente invención es la clase de ésteres de ácidos grasos que tienen la estructura química



en la que F es un resto de ácido graso y R es un radical orgánico. La conexión entre F y R se conoce como un enlace éster. Tales compuestos son adecuados si tienen 2 o más grupos hidroxilo. Tales ésteres pueden prepararse mediante cualquiera de una amplia variedad de procedimientos o pueden encontrarse en la naturaleza. El radical R puede tener grupos OH adicionales, de los que alguno o todos pueden estar unidos a otros restos de ácido graso a través de enlaces éster u otros. Los otros restos de ácido graso, si están presentes, pueden ser iguales o diferentes de F, y pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los grupos hidroxilo pueden estar situados todos en uno o más de los restos de ácido graso; pueden estar situados todos en R; o algunos pueden estar en uno o más restos de ácido graso y algunos en R.

Dentro de la clase de polihidroxiésteres adecuados de ácidos grasos, un grupo adecuado son los polihidroxi-glicéridos. Generalmente, los glicéridos son ésteres de ácidos grasos con glicerol, que tiene la fórmula química $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$. Cuando uno, dos o tres de las funciones hidroxilo del glicerol se conecta con un resto de un ácido graso mediante un enlace éster, el compuesto resultante se conoce como un mono-, di- o triglicérido, respectivamente. Se encuentra una variedad de triglicéridos en la naturaleza y se conocen como grasas, tal como se describe por ejemplo por R.T. Morrison y R.N. Boyd, en *Organic Chemistry*, 3ª edición, publicado por Allyn y Bacon, 1973. La mayoría de las grasas que se producen de forma natural contienen restos de ácidos grasos de varias longitudes y/o composiciones diferentes. De manera similar, una variedad de mono-, di- y triglicéridos de ácidos grasos, especialmente los encontrados en la naturaleza, se conocen como aceites. En el presente documento, grasas y aceites se consideran sinónimos. Cualquier glicérido que tenga más de un grupo hidroxilo es un poliol graso adecuado para su uso en la presente invención, excepto para aceite de ricino no modificado y ésteres no modificados de ácido ricinoleico, que no se incluyen en el alcance de poliol graso tal como se usa en la presente invención. Los grupos hidroxilo pueden estar en la parte de glicerol de la molécula, en uno o más de los restos de ácido graso, o en ambos. Algunos ejemplos de glicéridos adecuados como polioles grasos en la presente invención son estearato de glicerol, monohidroxiestearato de glicerol, bis-hidroxiestearato de glicerol y tris-hidroxiestearato de glicerol. Algunos glicéridos distintos que son adecuados como polioles grasos en la presente invención son aceites que se producen de forma natural diferentes del aceite de ricino que tienen grupos hidroxilo en los restos de ácido graso, tales como los aceites de *Domorphothea pluvialis* o *Lesquerella fendleri*.

Otro grupo de polihidroxiésteres adecuados de ácidos grasos son ésteres de uno o más ácidos grasos con alcoholes multihidroxilados diferentes del glicerol. Los alcoholes multihidroxilados adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol y los otros dioles adecuados para preparar poliéster polioles. Algunos ejemplos de tales ésteres son hidroxiestearato de etilenglicol e hidroxiestearato de propilenglicol.

Muchos polioles grasos adecuados que son ésteres de ácidos grasos pueden prepararse formando derivados de grasas que se producen de forma natural y/o aceites que se producen de forma natural. “Derivados” en el presente documento quiere decir los resultados de la modificación química que no rompe los enlaces éster entre los restos de ácido graso y el resto de la molécula de aceite y/o graso. Los procedimientos para preparar derivados de compuestos grasos se enseñan por F.C. Naughton en “Castor Oil”, en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 1993. Por ejemplo, si el resto de ácido graso contiene un doble enlace, algunas posibles modificaciones derivadas incluyen hidrogenación, epoxidación, halogenación o sulfonación en el sitio del doble enlace. En otros ejemplos, si el resto de ácido graso contiene un hidroxilo, el grupo hidroxilo puede modificarse mediante procedimientos que incluyen por ejemplo deshidratación, halogenación, alcoxilación, esterificación o sulfonación. Un derivado de un éster de ácido graso se denomina también una forma “modificada” de ese éster; en ausencia de tal modificación derivada, ese éster se denominaría “no modificado”.

Un conjunto de ésteres adecuados de ácidos grasos que son derivados de aceites naturales es el conjunto de productos de hidroxilación de triglicéridos naturales y productos de hidroxilación de sus mono- y diglicéridos asociados. Un procedimiento de hidroxilación de aceites naturales implica añadir funcionalidad hidroxilo a dobles enlaces incorporados en el resto de ácido graso del aceite. Un procedimiento para hidroxilar un doble enlace en un aceite se enseña en la patente británica GB2278350B. Muchos aceites naturales tienen dobles enlaces de este tipo, tales como por ejemplo, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de colza o aceite de tung. Por tanto, el aceite de soja hidroxilado, el aceite de linaza hidroxilado, el aceite de colza hidroxilado y el aceite de tung hidroxilado, siempre que sean polioles, son ejemplos de polioles grasos adecuados para su uso en la presente invención. De manera similar, un poliol graso adecuado resultará cuando se hidroxile un mono- o diglicérido preparado a partir de estos aceites, siempre que el producto sea un poliol.

Un triglicérido común es el aceite de ricino, que es principalmente el triglicérido del ácido ricinoleico. El aceite de ricino por sí mismo (es decir, aceite de ricino no modificado) no se considera adecuado como el poliol graso de la presente invención. De manera similar, los ésteres no modificados del ácido ricinoleico no se consideran adecuados como el poliol graso de la presente invención. “Ésteres del ácido ricinoleico” tal como se usa en el presente documento incluye compuestos con restos plurales del ácido ricinoleico, tales como por ejemplo bis-ricinoleato de glicerol, pero no incluye compuestos que incluyen uno o más restos de ácidos grasos diferentes del ricinoleico. Los derivados del aceite de ricino y los derivados de ésteres del ácido ricinoleico que tienen dos o más funciones hidroxilo (es decir, son polihidroxilados) son adecuados como el poliol graso de la presente invención. Tales derivados adecuados incluyen, por ejemplo, los resultados de la hidrogenación, hidroxilación, alquil hidroxilación, adición de otra funcionalidad, alcoholólisis, hidrólisis, epoxidación, halogenación, sulfonación o combinaciones de las mismas, cuando los compuestos resultantes son polihidroxilados. Algunos ejemplos de derivados adecuados del aceite de ricino y/o ésteres del ácido ricinoleico incluyen aceite de ricino hidrogenado y diglicérido hidrogenado del ácido ricinoleico.

Cualquier mono-, di o triglicérido polihidroxilado de ácidos grasos diferentes del ricinoleico serán adecuados como el poliol graso de la presente invención. Los derivados de los mismos que son polihidroxilados también son adecuados.

Otra clase de polioles grasos adecuados para su uso en la presente invención es el grupo de oligómeros y polímeros polihidroxilados de grasas y/o aceites, denominados colectivamente en el presente documento “polioles grasos poliméricos”. Las grasas y/o aceites pueden oligomerizarse o polimerizarse mediante una variedad de reacciones; por ejemplo, si la graso o aceite contiene un doble enlace, puede oligomerizarse o polimerizarse mediante polimerización oxidativa en el doble enlace o mediante otras reacciones. El resultado de la oligomerización o polimerización de una graso o un aceite se denominará en el presente documento “aceite polimerizado”. Los aceites polimerizados adecuados como el poliol graso polimérico de la presente invención incluyen por ejemplo los resultados de la oligomerización y/o polimerización de aceites; los resultados de la oligomerización y/o polimerización de aceites modificados; los resultados de la cooligomerización y/o copolimerización de mezclas de aceites, incluyendo aceites modificados y/o no modificados. También son adecuados mezclas de polioles grasos poliméricos y los resultados de modificar polioles grasos poliméricos. Un aceite polimerizado preferido es el aceite de ricino polimerizado, que se denomina algunas veces “aceite soplado”. La polimerización puede llevarse a cabo en una variedad de procedimientos; los resultados se caracterizan a menudo por la viscosidad del aceite de ricino polimerizado. Cuando se usa aceite de ricino polimerizado en la presente invención, son adecuados aceites de ricino polimerizados con una viscosidad desde 0,5 Pa·s hasta 100,0 Pa·s (desde 500 cps hasta 100.000 cps); se prefiere de 1,5 Pa·s a 20,0 Pa·s (de 1.500 cps a 20.000 cps); se prefiere más de 1,5 Pa·s a 15,0 Pa·s (de 1.500 cps a 15.000 cps); incluso se prefiere más de 2,5 Pa·s a 4,0 Pa·s (de 2.500 cps a 4.000 cps).

Otra clase de polioles grasos adecuados para la práctica de la presente invención son las amidas de ácidos grasos, que tienen la fórmula química ACONR^1R^2 , en la que A es un resto de ácido graso, y R^1 y R^2 son, independientemente, átomos de hidrógeno o bien radicales orgánicos. R^1 y R^2 pueden incluir independientemente restos de ácido graso y/o grupos funcionales. Los grupos hidroxilo pueden residir en cualquiera o todos de A, R^1 o R^2 , siempre que la molécula tenga al menos dos grupos hidroxilo. Las amidas adecuadas de ácidos grasos se basan en la misma variedad de restos de ácido graso que los ácidos grasos adecuados y sus ésteres tal como se describieron anteriormente. Un grupo adecuado de amidas de ácidos grasos tienen A que tiene un grupo hidroxilo; R^1 que es H; y R^2 que es un alcohol alquílico con de 1 a 8 átomos de carbono. Un ejemplo de este grupo de amidas es N(2-hidroxietyl)-12-hidroxiestearamida. Un segundo grupo adecuado de amidas de ácidos grasos tiene A que tiene un grupo hidroxilo; R^1 que es H; y R^2 que tiene la fórmula R^4NHCOR^3 , en la que R^3 es un ácido graso con un grupo hidroxilo (el mismo o bien diferente de A) y R^4 es un grupo alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono. Un ejemplo de este segundo grupo de amidas es N,N'-etilen-bis-12-hidroxiestearamida.

ES 2 289 243 T3

Algunos polioles grasos preferidos son los productos de hidroxilación de aceites naturales insaturados o poliinsaturados, los productos de hidrogenaciones de aceites naturales polihidroxilados insaturados o poliinsaturados, polihidroxiésteres de alquilhidroxi-ácidos grasos, aceites naturales polimerizados y amidas alquilhidroxiladas de ácidos grasos. Se prefieren más aceite de soja hidroxilado, aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino polimerizado y hidroxietil-ricinolamida. Lo más preferido es aceite de ricino polimerizado.

La cantidad de polioliol graso adecuado para su uso en determinadas realizaciones de la presente invención es del 0,5% en peso al 50% en peso, basado en el peso total de todos los polioles en la mezcla de componentes. Se prefiere del 0,8% al 20%; se prefiere más del 1% al 9%; incluso se prefiere más del 2% al 8% y lo más preferido es del 3% al 6%. En algunas realizaciones de la presente invención, los componentes incluyen al menos un polímero anhídrido-funcional. Por "polímero anhídrido-funcional" se quiere decir en el presente documento una resina, oligómero o polímero que contiene grupos anhídrido. Las moléculas del polímero anhídrido-funcional tendrán, en promedio, al menos un grupo anhídrido-funcional por molécula. Pueden prepararse polímeros anhídrido-funcionales copolimerizando al menos un monómero de vinilo y al menos un monómero de anhídrido que contiene vinilo. Los monómeros de vinilo adecuados incluyen, por ejemplo, 1-alquenos tales como por ejemplo butenos, hexenos, decenos, diisobutileno y similares; dienos de hidrocarburo; dienos sustituidos, ácido acrílico y metacrílico; ésteres del ácido acrílico y metacrílico; ésteres sustituidos del ácido acrílico y metacrílico; estireno, estireno sustituido; y mezclas de los mismos. Se prefiere estireno. Los monómeros de anhídrido que contienen vinilo adecuados incluyen, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido succínico sustituido con alqueno, aductos de anhídrido maleico de metilciclopentadienos, versiones sustituidas de los mismos y mezclas de los mismos. Se prefiere anhídrido maleico.

En realizaciones de la presente invención que incluyen un polímero anhídrido-funcional, los polímeros anhídrido-funcionales preferidos son copolímeros de anhídrido maleico con estireno, estireno sustituido o mezclas de los mismos. Se prefieren más copolímeros de estireno/anhídrido maleico, también denominados "resinas de copolímero de estireno/anhídrido maleico" o "resinas SMA" o nombres similares. Los copolímeros de estireno/anhídrido maleico se han descrito en la publicación "SMA Resins", disponible de Atofina Chemicals, Inc. Por "copolímero de estireno/anhídrido maleico" se quiere decir en el presente documento un copolímero que contiene al menos un 90 por ciento en peso de restos copolimerizados de estireno y anhídrido maleico y que contiene desde el 0 por ciento hasta el 10 por ciento en peso de restos copolimerizados de otros monómeros, basado en el peso del copolímero. Los copolímeros de estireno/anhídrido maleico adecuados incluyen copolímeros "base" de estireno/anhídrido maleico, que son copolímeros de estireno/anhídrido maleico que no se han modificado mediante esterificación u otras modificaciones químicas; se incluyen también copolímeros de estireno/anhídrido maleico "parcialmente esterificados", en los que algunos de los grupos anhídrido han reaccionado con alcoholes orgánicos para formar grupos carboxilo y grupos éster; y se incluyen también copolímeros de estireno/anhídrido maleico "completamente esterificados", en los que todos los grupos anhídrido han reaccionado con alcoholes orgánicos. Se prefieren copolímeros de estireno/anhídrido maleico parcialmente esterificados.

En algunas realizaciones de la presente invención, los componentes incluyen al menos un copolímero de adición de estireno/alcohol alílico (SAA) que tiene un índice de hidroxilo de 100-300 y Mn de 1.000-4.000. Tales copolímeros están disponibles comercialmente de Lyondell Chemical, Houston, Texas tal como SAA-100, que se describe que es 70 de estireno/30 de alcohol alílico, en una base molar, y SAA-103, que se describe que es 80 de estireno/20 de alcohol alílico, en una base molar. Por "copolímero de adición de estireno/alcohol alílico" se quiere decir en el presente documento un copolímero que contiene al menos el 90 por ciento en peso de restos copolimerizados de estireno y alcohol alílico pero sin excluir otro(s) monómero(s) copolimerizado(s) en una magnitud inferior al 10 por ciento en peso basado en el peso del copolímero.

También se contemplan en la práctica de la presente invención copolímeros preparados a partir de mezclas de monómeros que incluyen estireno, anhídrido maleico, alcohol alílico y hasta el 10% en peso de otros monómeros, basado en el peso de la mezcla de monómeros.

Los componentes de la presente invención contienen preferiblemente menos del 1% de agua, más preferiblemente menos del 0,2% de agua, e incluso más preferiblemente menos del 0,1% en peso basado en el peso total de los componentes.

Los componentes pueden mezclarse por medios convencionales, preferiblemente en una atmósfera inerte, seca, y se hacen reaccionar preferiblemente a una temperatura de 50°C a 120°C, preferiblemente durante un tiempo suficiente para lograr un índice de hidroxilo inferior a 25, más preferiblemente durante un tiempo suficiente para lograr un índice de hidroxilo inferior a 5. El polímero anhídrido-funcional, si se usa en la presente invención, se solubiliza preferiblemente calentando y mezclando con al menos uno de los componentes que no contienen isocianato antes de la reacción con el poliisocianato. Opcionalmente, puede mezclarse un catalizador tal como, por ejemplo, una amina terciaria o un catalizador basado en estaño con los componentes, antes, durante o bien después de la reacción para formar la composición de adhesivo. Cuando se usa un catalizador opcional de este tipo, el nivel de uso habitual es inferior al 0,3% en peso basado en el peso total de los componentes mezclados. La composición de adhesivo de esta invención, que es un adhesivo NCO-funcional, se almacena, preferiblemente en una atmósfera inerte, seca hasta su uso.

La composición de adhesivo de fusión en caliente puede formularse mezclando componentes convencionales adicionales tales como cargas, pigmentos, agentes de adhesividad, plastificantes, modificadores de la reología, resinas

ES 2 289 243 T3

acrílicas termoplásticas, etc. con la debida atención a la reactividad de los grupos NCO-funcionales, que se mantiene de manera deseable. Además del primer polioliol y del polioliol graso requerido en la presente invención, pueden añadirse a los componentes aceite de ricino no modificado y/o ésteres no modificados del ácido ricinoleico.

5 Un procedimiento útil para caracterizar la composición de adhesivo de la presente invención es el contenido en NCO libre. El contenido en NCO libre es el porcentaje en peso, basado en el peso total de la composición de adhesivo, del NCO libre. El NCO libre es la cantidad de NCO en exceso de la cantidad necesitada para igualar los átomos de H reactivos presentes en la mezcla en una base de equivalentes 1:1. Los átomos de H reactivos son aquellos que se cree que reaccionan de manera probable completamente o casi completamente con los grupos NCO. Se incluyen en los átomos de H reactivos aquellos en los grupos hidroxilo y aquellos en los grupos carboxilo. Se cree que, en algunos casos, si un grupo anhídrido está presente en la composición, el grupo hidroxilo en un polioliol reaccionará con el grupo anhídrido para producir un grupo carboxilo y un enlace éster entre el polioliol y el polímero anhídrido-funcional. Los expertos en la técnica reconocerán que esta reacción, si tiene lugar, no produce un cambio neto en el número de átomos de H reactivos. En la práctica de la presente invención, las mezclas adecuadas tienen un contenido en NCO libre del 15 0,2% al 15%, preferiblemente del 0,5% al 10%, más preferiblemente del 1% al 8%.

En la práctica de la presente invención, la proporción de grupos NCO/OH de todos los componentes mezclados tomados en una base de equivalentes está entre 1,3/1 y 5/1. La proporción preferida de grupos NCO/OH dependerá del uso para el que el profesional de la presente invención destine a poner el adhesivo. Para muchos usos contemplados, la proporción no es crítica, y todos los valores de proporción de 1,4/1, 1,6/1, 1,8/1, 2/1, 2,2/1, 2,4/1 y 2,6/1 son útiles. Para algunos usos, se desea un alto nivel de resistencia en verde (es decir, resistencia de adhesión del adhesivo frío antes de que se complete la reacción de curado con humedad), y para tales usos, la proporción preferida de grupos NCO/OH está entre 1,9/1 y 2,9/1, más preferiblemente entre 2,0/1 y 2,8/1, incluso más preferiblemente entre 2,2/1 y 2,7/1, y lo más preferiblemente entre 2,3/1 y 2,4/1, con el fin de proporcionar una composición de adhesivo con un exceso de grupos isocianato.

En el procedimiento de la presente invención para unir sustratos, el adhesivo de fusión en caliente reactivo frente a la humedad se calienta con el fin de lograr una viscosidad adecuada para transportar el adhesivo, tal como mediante suministro por bombeo o gravedad, al equipo de aplicación o para la aplicación del adhesivo a un primer sustrato en presencia de humedad. La temperatura debe ser suficientemente alta para lograr una viscosidad adecuada pero suficientemente baja para evitar una degradación excesiva u otros efectos no deseados sobre el adhesivo. Las temperaturas útiles típicas están en el intervalo de 40°C a 200°C, preferiblemente de 50°C a 160°C y más preferiblemente de 100°C a 150°C.

La aplicación del adhesivo puede efectuarse por medios convencionales tales como, por ejemplo, aplicador de pulverización en caliente, aplicador de perlas en caliente, boquilla en caliente y revestidora con rodillo en caliente, para formar una película continua o discontinua de adhesivo, tal como se desee. El adhesivo también puede aplicarse al sustrato a mano, por ejemplo con una herramienta manual tal como por ejemplo una espátula u otro aplicador. El adhesivo puede aplicarse normalmente a un nivel de 50 g/m² a 250 g/m² (4-20 g/pie²) aunque en casos en los que uno de los sustratos es un tejido, puede aplicarse a un nivel tan bajo como 1-50 g/m². Se contempla que la humedad, es decir, el agua, que se anticipa que efectúa una reacción con los grupos NCO-funcionales aumentando de ese modo la resistencia de cohesión última del adhesivo aplicado, puede ser, por ejemplo, un resultado de la humedad ambiental, aire humidificado aumentado artificialmente o controlado, una bruma de gotitas de agua, o una pulverización de agua líquida que se pone en contacto con el adhesivo aplicado. Se contempla además que la humedad puede aumentarse mediante otros componentes reactivos de grupos NCO-funcionales tales como, por ejemplo, aminas. También se contempla además que la reacción entre la composición de polímero y la humedad puede aumentarse mediante la presencia de un catalizador, tal como se describió anteriormente en el presente documento, en la mezcla. Después, el adhesivo aplicado se pone en contacto con un segundo sustrato para proporcionar una construcción de material compuesto. Preferiblemente, se pone en contacto el adhesivo con el segundo sustrato mientras el adhesivo tiene una temperatura sustancialmente por encima de la temperatura ambiente. La construcción de material compuesto así formada se somete opcionalmente a presión aplicada tal como haciéndola pasar entre rodillos para efectuar un contacto aumentado de los sustratos con el adhesivo, y entonces se enfría o se deja enfriar la construcción de material compuesto. En otra realización el adhesivo puede aplicarse de manera simultánea o secuencial a dos superficies del primer sustrato, uniéndose entonces de manera simultánea o secuencial las superficies revestidas por el adhesivo a dos sustratos adicionales, que pueden ser iguales o diferentes. Se contempla además que la construcción de material compuesto puede unirse posteriormente a otro(s) sustrato(s) usando un adhesivo igual o diferente antes o después del procedimiento descrito en el presente documento. Los sustratos que van a unirse en el procedimiento de esta invención pueden ser iguales o diferentes e incluyen, por ejemplo, metal, madera, productos de madera consolidados, papel, elastómeros, materiales textiles tejidos y no tejidos y plásticos que pueden tener superficies lisas o estructuradas y se proporcionan en forma de rollos, hojas, películas, láminas, etc. Incluyen, por ejemplo, contrachapado de caoba de lauán, papel impregnado, espuma de poliestireno extruida, espuma de poliestireno expandida, poliéster reforzado con fibra de vidrio, tejido de poliéster, laminado de alta o baja presión, contrachapado, aluminio, acero, poli(cloruro de vinilo), caucho sintético, combinaciones de polímeros y plásticos de ingeniería.

En algunas realizaciones de la presente invención, los sustratos que se unen son relativamente finos y planos, y en tales casos el artículo de material compuesto es un denominado laminado o estructura laminada.

ES 2 289 243 T3

Se entiende que para los fines de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones los límites de intervalos y proporciones citados en el presente documento pueden combinarse. Por ejemplo, si se citan intervalos de 40 a 200 y de 50 a 160 para un parámetro particular, se entiende que también se contemplan los intervalos de 40 a 160 y de 50 a 200.

5

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención y los resultados obtenidos mediante los procedimientos de prueba.

Procedimientos de prueba

10

Viscosidad: Se calienta el adhesivo hasta 100°C. Se extrae una pequeña parte con una espátula manual y se extiende sobre un sustrato plano tal como madera de Lauán. Si el adhesivo se extiende fácilmente y no se sale del sustrato, la viscosidad se califica como “buena”.

15

Adhesión: Se extiende el adhesivo sobre un sustrato tal como en la prueba de viscosidad. Mientras está todavía caliente, se presiona un segundo sustrato sobre el adhesivo, y se almacena el material compuesto en condiciones de laboratorio ambientales durante de 24 a 48 horas. Entonces, se separan a la fuerza las piezas del sustrato en un modo de ruptura, y se observa el modo de fallo. Si una o ambas piezas del sustrato se destruyen mientras que el adhesivo y sus superficies de contacto con el sustrato se mantienen intactas, se califica la adhesión de “excelente”.

20

Definiciones (las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos)

2/4 MDI: mezcla equimolar de 2,4'-MDI y 4,4'-MDI (Bayer, Inc.)

25

DEG-PA: dietilenglicol-anhídrido ftálico, (índice de hidroxilo de aproximadamente 56) (Stepanpol™ PD-56, Stepan Chemical)

HCO: aceite de ricino hidrogenado

30

HER: hidroxietil-ricinolamida

MDI: diisocianato de difenilmetano

PPG: polipropilenglicol (Pm de aproximadamente 1.000, PPG 1025, BASF Corp.)

35

SAA 100: 70 de estireno/30 de alcohol alílico, base molar, Mn del copolímero = 1500, índice de hidroxilo = 210, Lyondell Chemical

40

SAA 103: 80 de estireno/20 de alcohol alílico, base molar, Mn del copolímero = 3200, índice de hidroxilo = 125, Lyondell Chemical

SAMS: resina de copolímero de estireno/ α -metilestireno

45

SMA: copolímero parcialmente esterificado de estireno/anhídrido maleico (Pm de aproximadamente 7000, Atofina Chemicals, SMA 1440)

PSO: aceite de soja polihidroxilado

50 Ejemplos

Ejemplo 1

55

Se monta un recipiente de reacción de un litro con un tubo de entrada de gases, un termómetro, un agitador y una camisa de calentamiento. Se añaden al recipiente de reacción 10 g de SMA 1440 (polímero parcialmente esterificado de estireno/anhídrido maleico, Pm de aproximadamente 7000, Atofina Chemicals), 20 g de PPG 1025, y 15 g de aceite de soja polihidroxilado, y se sube la temperatura hasta 110°C con agitación. Después de 30 minutos a 110°C y un vacío de 94560 Pa (711 mm (28 pulgadas)) de mercurio, se baja la temperatura hasta 80°C. Se añaden 105 g de una mezcla de 2/4 MDI, y se mantiene la temperatura a 80-100°C durante una hora con agitación y en 94560 Pa (711 mm (28 pulgadas)) de mercurio. Se añaden 270 g de DEG-PA, y se mantiene la temperatura de reacción a 80-100°C durante una hora más con agitación a vacío de 94560 Pa (711 mm de mercurio (28 pulgadas)) de mercurio. En este momento, se vierte el producto de reacción del recipiente caliente en un envase que se cubre entonces con nitrógeno seco y se sella.

65

Ejemplos 2-8: Se preparan las siguientes composiciones usando el procedimiento del ejemplo 1 (también se muestra el ejemplo 1)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Copolímero	Tipo	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA
	%	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Poliéter poliol	Tipo	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG
	%	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Poliéster poliol	Tipo	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA
	%	64,3	65,8	62,8	57,8	64,3	62,8	57,8
Poliol graso	Tipo	PSO	PSO	PSO	PSO	HCO	HCO	HCO
	%	3,6	2	5	10	3,6	5	10
Poliisocianato	Tipo	2/4 MDI	2/4 MDI	2/4 MDI	2/4 MDI	2/4 MDI	2/4 MDI	2/4 MDI
	%	25	25	25	25	25	25	25

Ejemplos 9-12: Se preparan las siguientes composiciones usando los procedimientos del ejemplo 1:

	9	10	11	12
Copolímero	Tipo	SAA103	SAA103	SAA103
	%	10	10	10
Poliéter poliol	Tipo	PPG	PPG	PPG
	%	16	16	14
Poliéster poliol	Tipo	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA
	%	39,4	41	38
Poliol graso	Tipo	HER	HER	HER

20

	%	3,6	2	5	10
Poliisocianato	Tipo	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI
	%	31	31	31	31

Ejemplos 13-20:

Usando los procedimientos del ejemplo 1, se preparan las siguientes composiciones:

Copolimero	Tipo	SAA100	SAA100	SAA100	SAA100	SAA100	SAA100	SAA100	SAA100
	%	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Poliéter poliol	Tipo	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG
	%	18,9	18,9	18	16	18,0	18,3	18	16
Poliéster poliol	Tipo	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA
	%	50,9	51,7	49,6	46,6	50,7	51,7	47,6	42,6
Poliol graso	Tipo	PSO	PSO	PSO	PSO	HER	HER	HER	HER
	%	2,8	2	5	10	2,8	2	5	10
Poliisocianato	Tipo	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI
	%	19,8	19,8	19,8	19,8	20,9	20,4	21,8	23,8
Otro polimero	Tipo	SAMS	SAMS	SAMS	SAMS	SAMS	SAMS	SAMS	SAMS
	%	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7

ES 2 289 243 T3

Ejemplo 21

Pruebas de viscosidad

5 Se someten a prueba los ejemplos 1-20 para determinar la viscosidad, y es “buena” en todos.

Ejemplo 22

10 *Pruebas de adhesión*

Se someten a prueba los ejemplos 1-20 para determinar la adhesión, y es “excelente” en todos.

15 Ejemplos 23-24

Usando los procedimientos del ejemplo 1, se prepararon las siguientes composiciones:

		23	24
Copolímero	Tipo	SAA103	SAA103
	%	10	10
Poliéter polioliol	Tipo	PPG 1025	PPG 1025
	%	18,5	18,5
Poliéster polioliol	Tipo	PD 56	PD 56
	%	37	37
Polioliol graso	Tipo	Pale™ 4*	Pale™ 4*
	%	3	2
Poliisocianato	Tipo	4,4' MDI	4,4' MDI
	%	31,5	31,5
Otro	Tipo	ninguno	aceite de ricino
	%		1

(*) Pale™ es aceite de ricino polimerizado, Keloth International

50

Ejemplo 25

Pruebas de viscosidad

55 Se sometieron a prueba los ejemplos 23-24 para determinar la viscosidad, y fue “buena” en todos.

Ejemplo 26

60 *Pruebas de adhesión*

Se sometieron a prueba los ejemplos 23-24 para determinar la adhesión, y fue excelente en todos.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de fusión en caliente reactiva frente a la humedad formada mezclando componentes que comprende

(a) al menos un primer polioliol seleccionado del grupo constituido por poliéter polioles, poliéster polioles, poliéster éter polioles, poliéter éter polioles y mezclas de los mismos;

10 (b) al menos un poliisocianato seleccionado del grupo de diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano, poliisocianato de polimetileno-polifenileno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, tetraisocianato de 4,4'-dimetil-difenilmetano, prepolímeros que tienen un Mn inferior a 2000 y que portan al menos dos grupos isocianato; y

20 (c) al menos un polioliol graso seleccionado del grupo constituido por polihidroxiamidas de ácidos grasos, aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino polimerizado, hidroxietil-ricinolamida, polioles grasos poliméricos y mezclas de los mismos; en la que dicho polioliol graso no contiene aceite de ricino no modificado ni ningún éster no modificado de ácido ricinoleico y en la que dichos componentes tienen una proporción de grupos NCO/OH basada en equivalentes de desde 1,8/1 hasta 3,0/1.

25 2. La composición según la reivindicación 1, en la que dichos componentes comprenden además un copolímero funcional seleccionado del grupo constituido por copolímeros de estireno/alcohol alílico, copolímeros anhídrido-funcionales, copolímeros de estireno/alcohol alílico/anhídrido maleico y mezclas de los mismos.

30 3. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho primer polioliol comprende al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéter polioliol.

4. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho poliisocianato comprende al menos un compuesto de poliisocianato seleccionado del grupo constituido por diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y mezclas de los mismos.

35 5. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho polioliol graso se selecciona del grupo constituido por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino polimerizado, hidroxietil-ricinolamida y mezclas de los mismos; en la que dichos componentes comprenden además un copolímero funcional seleccionado del grupo constituido por copolímeros de estireno/alcohol alílico, copolímeros anhídrido-funcionales, copolímeros de estireno/alcohol alílico/anhídrido maleico y mezclas de los mismos; en la que dicho primer polioliol comprende al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéter polioliol; y en la que dicho poliisocianato comprende al menos un compuesto de poliisocianato seleccionado del grupo constituido por diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y mezclas de los mismos.

6. Un procedimiento para unir sustratos que comprende

45 (a) preparar una composición de fusión en caliente reactiva frente a la humedad según la reivindicación 1

(b) calentar dicha composición;

50 (c) aplicar dicha composición calentada a un primer sustrato en presencia de humedad;

(d) poner en contacto dicha composición calentada aplicada con un segundo sustrato; y

(e) enfriar, o dejar enfriar dicha composición.

55 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho polioliol graso se selecciona del grupo constituido por aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino polimerizado, hidroxietil-ricinolamida y mezclas de los mismos.

60 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dichos componentes comprenden además un copolímero funcional seleccionado del grupo constituido por copolímeros de estireno/alcohol alílico, copolímeros anhídrido-funcionales, copolímeros de estireno/alcohol alílico/anhídrido maleico y mezclas de los mismos; en el que dicho primer polioliol comprende al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéter polioliol; y en el que dicho poliisocianato comprende al menos un compuesto de poliisocianato seleccionado del grupo constituido por diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y mezclas de los mismos.

65