



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 826**

51 Int. Cl.:

C09J 175/04 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04256558 .0**

86 Fecha de presentación : **25.10.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1528093**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2005**

54

Título: **Composiciones termofusibles de poliuretano reactivas con humedad.**

30

Prioridad: **03.11.2003 US 516956 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73

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

72

Inventor/es: **Shah, Pankaj Vinubhai**

74

Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 291 826 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

Composiciones termofusibles de poliuretano reactivas con humedad.

5 Algunas composiciones termofusibles reactivas con humedad son útiles para una variedad de fines, por ejemplo como adhesivos. A menudo, se aplican composiciones termofusibles a un sustrato para formar una capa o revesti-
 10 miento, y a menudo se realiza la aplicación usando un aparato dispensador mecánico tal como, por ejemplo, boquillas, prensas extrusoras, revestidoras de rodillos, etc. Durante tales aplicaciones mecánicas, es común que alguna parte o partes del aparato se estén moviendo; por ejemplo, el sustrato puede estar moviéndose, o una o más boquillas pueden
 15 estar moviéndose, o un rodillo de revestimiento puede estar moviéndose, u otras piezas pueden estar moviéndose, o cualquier combinación de las partes del aparato puede estar moviéndose. Normalmente, tal movimiento tiene el efecto de que el punto en el que la composición termofusible hace contacto con el sustrato está separado constantemente de las zonas ya revestidas del sustrato. Es deseable que tal separación tenga lugar sin que se produzca la formación de filamentos (“cobwebbing”) (es decir, la formación de hilos de composición termofusible que se forman en el aire cerca de la parte recientemente revestida del sustrato).

El documento EP 0 344 912 B1 describe composiciones termofusibles curables con humedad, sin formación de hilos que comprenden dos o más de determinados polímeros hidroxifuncionales específicos.

20 El documento WO 98/20087 describe masas fundidas en caliente curables con humedad que comprenden un prepolímero de poliuretano y un polímero acrílico cristalino. Se demuestra que los materiales acrílicos cristalinos son menos adecuados en estas composiciones.

25 Se desea proporcionar nuevas composiciones alternativas que son composiciones termofusibles reactivas con humedad útiles para una variedad de fines, incluyendo, por ejemplo, adhesivos que proporcionan baja formación de filamentos.

La invención en sus diversos aspectos es tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

30 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición, en la que dicha composición es una composición reactiva con humedad; en la que dicha composición es una composición termofusible; en la que se forma dicha composición mediante un procedimiento que comprende mezclar componentes que comprenden:

- 35 (a) del 5% al 90% en peso de al menos un poliol, basado en el peso de dicha composición;
- (b) del 1% al 20% en peso de al menos un polímero acrílico amorfo no reactivo que tiene un peso molecular medio en peso de 40.000 o superior, basado en el peso de dicha composición; y
- 40 (c) del 5% al 50% en peso de al menos un poliisocianato, basado en el peso de dicha composición.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento que comprende mezclar componentes que comprenden

- 45 (a) del 5% al 90% en peso de al menos un poliol, basado en el peso de dicha composición;
- (b) del 1% al 20% en peso de al menos un polímero acrílico amorfo no reactivo que tiene un peso molecular medio en peso de 40.000 o superior, basado en el peso de dicha composición; y
- 50 (c) del 5% al 50% en peso de al menos un poliisocianato, basado en el peso de dicha composición;

en el que al menos un producto de dicho procedimiento es una composición termofusible reactiva con humedad.

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una construcción compuesta formada mediante un procedimiento que comprende

- 55 (I) aplicar una película de la composición según la reivindicación 1 a un primer sustrato, y
- (II) poner en contacto al menos un sustrato posterior con dicha película.

60 La composición de esta invención es una composición termofusible reactiva con humedad. Por “reactiva con humedad” quiere decirse en el presente documento que la composición comprende grupos isocianato que pueden reaccionar con agua de forma deseable para producir un aumento en el peso molecular de la composición y/o producir la reticulación de la composición de modo que se aumentan las propiedades de resistencia de la composición tras ponerse en contacto con agua. Por “termofusible” quiere decirse en el presente documento que la composición que puede
 65 ser una masa sólida, semisólida o viscosa a temperatura ambiente (es decir, a 25°C o inferior) puede calentarse de forma ventajosa para proporcionar un material fluido de una viscosidad adecuada para su aplicación en uno o más sustratos.

En algunas realizaciones, la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención experimental, además de la reacción con agua, reacciones químicas adicionales que también producen de forma deseable un aumento en el peso molecular de la composición y/o producen la reticulación de la composición de modo que se mejoran las propiedades de la composición.

Se dice que la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención “cura” a medida que tienen lugar cualquiera de las reacciones químicas que producen de forma deseable un aumento en el peso molecular de la composición y/o producen reticulación de la composición de modo que se mejoran las propiedades de la composición. Tales reacciones químicas se conocen como “reacciones de curado”. Se dice que la composición está “curada” cuando se completan tales reacciones o cuando la composición haya estado en condiciones que dejan que tengan lugar las reacciones de curado y las reacciones de curado hayan avanzado lo suficientemente para que las propiedades de la composición sean útiles y no cambien de forma apreciable con el tiempo.

“Polímeros acrílicos” tal como se define en el presente documento son polímeros formados mediante la polimerización de al menos un monómero (met)acrílico o una mezcla de monómeros que incluye al menos un monómero (met)acrílico. En el presente documento, “(met)acrílico” significa “acrílico o metacrílico”; y “(met)acrilato” significa “acrilato o metacrilato”. Se dice en el presente documento que un polímero producido mediante polimerización de monómeros “incorpora” cada uno de esos monómeros. Los monómeros (met)acrílicos incluyen, por ejemplo, ácido (met)acrílico, ésteres del mismo, amidas del mismo, derivados del mismo y mezclas de los mismos. Los monómeros (met)acrílicos incluyen, por ejemplo, ésteres de (met)acrilato de alquilo, ésteres de (met)acrilato de arilo, ésteres de (met)acrilato de alquilarilo, ésteres de (met)acrilato de alquilo, arilo y alquilarilo halogenados, otros ésteres de (met)acrilato, (met)acrilamidas N-sustituidas, derivados de las mismas y mezclas de los mismos. Algunos monómeros (met)acrílicos son, por ejemplo, ésteres de (met)acrilato de alquilo en los que el grupo alquilo está constituido por un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 22 átomos de carbono. A veces, los polímeros acrílicos incorporan también uno o más monómeros distintos de monómeros (met)acrílicos tales como, por ejemplo, estireno, estireno sustituido, acetato de vinilo, monómeros diénicos tales como butadieno o etileno. Generalmente, los polímeros acrílicos incorporan el 50% o más en peso de monómeros (met)acrílicos, basado en el peso del polímero acrílico.

Tal como se define en el presente documento, “Pm” es el peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de exclusión por tamaños.

Los materiales “cristalinos” tal como se definen en el presente documento son aquellos materiales con un pico de fusión que puede detectarse mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los materiales “amorfos” son aquellos que no son cristalinos.

“Radical de hidrocarburo alifático ramificado”, tal como se define en el presente documento, es un radical de hidrocarburo alifático multivalente (es decir, tiene al menos dos puntos de unión), que satisface uno de dos criterios: (1) es un hidrocarburo alifático lineal y al menos uno de los puntos de unión está en un lugar distinto al extremo de la cadena lineal; o (2) es un hidrocarburo alifático ramificado o cíclico, y los puntos de unión pueden estar en cualquier lugar en el hidrocarburo alifático. En algunos radicales de hidrocarburos alifáticos ramificados, todos los puntos de unión están en diferentes átomos de carbono; en otros radicales de hidrocarburos alifáticos ramificados, al menos un átomo de carbono tiene más de un punto de unión.

“Poliol” tal como se define en el presente documento es un compuesto con dos o más grupos funcionales hidroxilo. Los polioles 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 los grupos funcionales hidroxilo, los polioles pueden contener otra funcionalidad, tal como por ejemplo carbonilo, carboxilo, anhídrido, insaturación, u otros grupos funcionales. Los polioles incluyen, por ejemplo, poliéter polioles, poliéster polioles, poliéter-éster polioles (denominados a veces poliéter éster polioles y/o poliéster éter polioles), polioles grasos, y mezclas de los mismos. Algunos polioles son cristalinos; algunos son semicristalinos; y otros son polioles amorfos.

A veces, los polioles se caracterizan por su “peso equivalente de poliol” y por su “peso molecular nominal”. Se define el peso equivalente de poliol en el presente documento según la definición dada por K. Uhlig en Discovering Polyurethanes, publicado por Hanser Publishers, Munich, 1999 (“Uhlig”):

$$(\text{peso equivalente de poliol}) = 56 \times 1000 / (\text{índice de hidroxilo})$$

Se define el peso molecular nominal de un poliol como el peso equivalente de poliol multiplicado por la funcionalidad del poliol. La funcionalidad de un poliol es el número de grupos hidroxilo por molécula.

Se forma la composición termofusible reactiva con humedad mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen al menos un poliol. Una cantidad adecuada de poliol es del 5% al 90% en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad.

Los poliéster polioles son polioles, cada molécula de los cuales incluye al menos dos uniones éster. Los poliéster polioles pueden prepararse a partir de cualquier componente, usando cualquier procedimiento, siempre y cuando el resultado sea un poliéster poliol. Entre los poliéster polioles están, por ejemplo, los formados a partir de diácidos, o

sus homólogos de monoéster, diéster o anhídrido, y dioles. Se supone que los poliéster polioles preparados a partir de dioles y diácidos en el presente documento tienen una funcionalidad de 2. Los diácidos pueden ser, por ejemplo, ácidos alifáticos C_4 - C_{12} saturados, incluyendo materiales ramificados, no ramificados o cíclicos; ácidos aromáticos C_8 - C_{15} ; ácidos de arilalquilo C_4 - C_{18} ; ácidos de alquilarilo C_4 - C_{18} ; o mezclas de los mismos. Los dioles pueden ser, por ejemplo, dioles C_2 - C_{12} ramificados, no ramificados, alifáticos cíclicos o aromáticos. En algunas realizaciones de la presente invención, se forma la composición termofusible reactiva con humedad mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen al menos un poliéster poliol cristalino. Los poliéster polioles cristalinos adecuados pueden prepararse mediante cualquier procedimiento, usando cualquier componente, siempre y cuando el resultado sea un poliéster poliol cristalino. Los poliéster polioles cristalinos adecuados incluyen, por ejemplo, los productos de hacer reaccionar un diol alifático lineal (es decir, un diol de fórmula química $HO-(CH_2)_n-OH$, en la que n es de 2 a 22) con un diácido alifático lineal (es decir, un diácido de fórmula química $HOOC-(CH_2)_m-COOH$, en la que m es de 2 a 22). En algunas realizaciones, n es 4 o superior. En algunas realizaciones, n es 10 o inferior; u 8 o inferior. En algunas realizaciones, n es 6. Independientemente, en algunas realizaciones, m es 10 o inferior; u 8 o inferior, o 6 o inferior. En algunas realizaciones, m es 4. Un poliéster poliol cristalino adecuado es, por ejemplo, adipato de hexanodiol.

En algunas de las realizaciones que usan al menos un poliéster poliol cristalino, uno o más de los poliéster polioles cristalinos se preparan haciendo reaccionar uno o más dioles alifáticos lineales con una mezcla de diácidos. En algunas realizaciones, la mezcla de diácidos incluye al menos un diácido alifático lineal, al menos un diácido aromático, y opcionalmente otros diácidos. Una clase de tales poliéster polioles cristalinos se prepara haciendo reaccionar hexanodiol con una mezcla de un ácido adípico y un ácido aromático tal como, por ejemplo, ácido tereftálico.

Algunos de los poliéster polioles cristalinos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un peso molecular nominal de 800 o superior; o 1.600 o superior; o 3.000 o superior. Independientemente, algunos poliéster polioles cristalinos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un peso molecular nominal de 20.000 o inferior; o 10.000 o inferior; o 5.000 o inferior. Independientemente, algunos poliéster polioles cristalinos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un índice de hidroxilo de 15 mg de KOH por gramo o superior; o de 25 mg de KOH por gramo o superior. Independientemente, algunos poliéster polioles cristalinos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un índice de hidroxilo de 100 mg de KOH por gramo o inferior; o de 60 mg de KOH por gramo o inferior; o de 40 mg de KOH por gramo o inferior.

En algunas de las realizaciones que incluyen al menos un poliéster poliol cristalino, la cantidad de poliéster poliol cristalino es del 85% o inferior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 65% o inferior; o del 50% o inferior; o del 40% o inferior. Independientemente, en algunas de las realizaciones que incluyen al menos un poliéster poliol cristalino, la cantidad de poliéster poliol cristalino es del 5% o superior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 10% o superior; o del 20% o superior. También se contemplan realizaciones en las que no se usa ningún poliéster poliol cristalino.

En algunas realizaciones de la presente invención, se forma la composición termofusible reactiva con humedad mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen al menos un poliéster poliol amorfo. Los poliéster polioles amorfos adecuados pueden prepararse mediante cualquier procedimiento, usando cualquier componente, siempre y cuando el resultado sea un poliéster poliol amorfo. Algunos poliéster polioles amorfos adecuados son, por ejemplo, los productos de hacer reaccionar al menos un diol con al menos un diácido, en los que al menos un diol es un diol alifático ramificado; o al menos un diácido es un diácido alifático ramificado; o al menos un diol es un diol alifático ramificado y al menos un diácido es un diácido alifático ramificado. Un "diol alifático ramificado", tal como se define en el presente documento, es un compuesto en el que dos grupos hidroxilo están unidos a un radical de hidrocarburo alifático ramificado. Un "diácido alifático ramificado", tal como se define en el presente documento, es un compuesto en el que dos grupos carboxilo están unidos a un radical de hidrocarburo alifático ramificado.

Un poliéster poliol amorfo adecuado es, por ejemplo, adipato de neopentilo.

En algunas de las realizaciones que incluyen al menos un poliéster poliol amorfo, la cantidad de poliéster poliol amorfo es del 50% o inferior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 40% o inferior; o del 35% o inferior. Independientemente, en algunas de las realizaciones que incluyen al menos un poliéster poliol amorfo, la cantidad de poliéster poliol amorfo es del 5% o superior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 10% o superior; o del 20% o superior. También se contemplan realizaciones en las que no se usa ningún poliéster poliol amorfo.

Algunos de los poliéster polioles amorfos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un peso molecular nominal de 500 o superior; o de 800 o superior. Independientemente, algunos de los poliéster polioles amorfos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un peso molecular nominal de 5.000 o inferior; o de 2.000 o inferior. Independientemente, algunos de los poliéster polioles amorfos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un índice de hidroxilo de 50 mg de KOH por gramo o superior; o de 75 mg de KOH por gramo o superior; o 100 mg de KOH por gramo o superior. Independientemente, algunos de los poliéster polioles amorfos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH por gramo o inferior; o de 150 mg de KOH por gramo o inferior.

En algunas realizaciones de la presente invención, se forma la composición termofusible reactiva con humedad mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen al menos un poliéter poliol. Un poliéter poliol es un poliol que incluye al menos dos uniones éter. Los poliéter polioles adecuados pueden prepararse mediante cualquier procedimiento, usando cualquier componente, siempre y cuando el resultado sea un poliéter poliol. Los poliéter polioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, polioxi-alquilen- C_2 - C_6 -polioles, que incluyen grupos alquilen ramificados y no ramificados. Ejemplos de poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, copolímeros aleatorios o de bloque de estos poliéteres, y mezclas de los mismos. Las mezclas de los diversos poliéter polioles adecuados también son adecuadas para su uso en la presente invención. En algunas realizaciones, al menos un poliéter poliol es un polipropilenglicol, también conocido como un poli(óxido de propileno).

Algunos de los poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un peso molecular nominal de 300 o superior; o de 800 o superior; o de 1500 o superior. Independientemente, algunos de los poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un peso molecular nominal de 10.000 o inferior; o de 5.000 o inferior; o de 1500 o inferior. Independientemente, algunos de los poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un índice de hidroxilo de 20 o superior; o de 50 o superior. Independientemente, algunos de los poliéter polioles adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un índice de hidroxilo de 200 o inferior; o de 125 o inferior; o de 80 o inferior.

En algunas realizaciones de la presente invención, la cantidad de poliéter poliol es del 40% o inferior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 30% o inferior; o del 20% o inferior; o del 15% o inferior; o del 10% o inferior. Independientemente, en algunas realizaciones de la presente invención, la cantidad de poliéter poliol es del 0,5% o superior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 1% o superior; o del 2% o superior; o del 4% o superior; o del 6% o superior. También se contemplan realizaciones en las que no se usa ningún poliéter poliol.

Una manera útil de caracterizar las composiciones termofusibles reactivas con humedad de la presente invención es la suma del peso de todos los poliéter polioles más el peso de todos los poliéter polioles cristalinos. En algunas realizaciones, esta suma es del 90% o inferior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 75% o inferior; o del 50% o inferior; o del 40% o inferior; o del 30% o inferior. En algunas realizaciones, esta suma es del 5% o superior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 10% o superior; o del 15% o superior; o del 20% o superior. También se contemplan realizaciones en las que esta suma es del 0%.

Entre las realizaciones de la presente invención en las que la composición termofusible reactiva con humedad incluye al menos un poliéter poliol y al menos un poliéter poliol cristalino, una manera útil de caracterizar tales composiciones es la proporción (denominada en el presente documento la proporción "PXP") del peso de todos los poliéter polioles al peso de todos los poliéter polioles cristalinos. En algunas de tales realizaciones, la proporción PXP es de 0,01 o superior; o de 0,03 o superior; o de 0,1 o superior; o de 0,2 o superior. Independientemente, en algunas de tales realizaciones, la proporción PXP es de 100 o inferior; o de 25 o inferior; o de 10 o inferior; o de 5 o inferior.

En algunas realizaciones de la presente invención, los componentes incluyen al menos un poliol graso. En el presente documento "graso" significa cualquier compuesto que contiene uno o más residuos de ácidos grasos. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos de cadena larga, con una longitud de cadena de al menos 4 átomos de carbono. En las realizaciones de la presente invención en las que se usan polioles grasos, algunos polioles grasos adecuados son aceite de ricino, otros aceites polihidroxfílicos naturales o sintéticos, los productos de hidroxilación de aceites naturales insaturados o poliinsaturados, los productos polihidroxfílicos de hidrogenaciones de aceites naturales polihidroxfílicos insaturados o poliinsaturados, ésteres polihidroxfílicos de ácidos grasos alquilhidroxfílicos, aceites naturales polimerizados polihidroxfílicos, y amidas alquilhidroxiladas polihidroxfílicas de ácidos grasos. Tal como se usa en el presente documento, un compuesto "polihidroxfílico" es un compuesto que es un poliol. Las mezclas de polioles grasos adecuados también son adecuadas. Entre las realizaciones en las que se usan uno o más polioles grasos, algunas realizaciones usan uno o más de aceite de ricino, aceite de soja hidroxilado, aceite de ricino etoxilado, aceite de ricino polimerizado, ricinoleato de hidroxietilo, hidroxietil-ricinoleamida, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones en las que se usa un poliol graso, el único poliol graso es aceite de ricino.

Entre las realizaciones en las que se usan uno o más polioles grasos, algunas realizaciones usan el 20% o inferior de poliol graso en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o el 10% o inferior; o el 5% o inferior, o el 2,5% o inferior. Independientemente, entre las realizaciones en las que se usan uno o más polioles grasos, algunas realizaciones usan el 0,1% o superior de poliol graso en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o el 0,2% o superior; o el 0,5% o superior; o el 1% o superior. También se contemplan realizaciones en las que se usa el 0% de poliol graso.

La composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención se forma mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen al menos un poliisocianato, que se define en el presente documento como un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato. Los poliisocianatos que pueden usarse incluyen, por ejemplo, poliisocianatos aromáticos, poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, y combinaciones de los mismos. Algunas realizaciones usan uno o más de los siguientes poliisocianatos: 4,4'-diisocianato de difenilmetano (también denominado 4,4'-bisfenildiisocianato de metileno o 4,4'-MDI), 2,4'-diisocianato de difenilmetano (también

ES 2 291 826 T3

denominado 2,4'-bisfenildiisocianato de metileno o 2,4'-MDI), y mezclas de los mismos. Algunas realizaciones usan "MDI puro", que es una mezcla de 4,4'-MDI con 2,4'-MDI que tiene una proporción de 4,4'-MDI a 2,4'-MDI de aproximadamente 98/2 en peso. Algunas realizaciones usan 4,4'-MDI como el único poliisocianato.

5 En la práctica de la presente invención, una cantidad adecuada de poliisocianato es del 5% o superior en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 6% o superior; o del 7% o superior. Independientemente, una cantidad adecuada de poliisocianato es del 50% o inferior en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 40% o inferior; o del 30% o inferior; o del 20% o inferior.

10 La composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención se forma mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen al menos un polímero acrílico no reactivo que tiene un peso molecular medio en peso de 40.000 o superior. Los polímeros acrílicos no reactivos son polímeros acrílicos que tienen algunos o ningún grupo reactivo. Un grupo reactivo es un grupo químico que es uno de los siguientes: ácido, hidroxilo, amino, isocianato o tio. En el presente documento, se considera que los polímeros acrílicos con un número total de grupos
15 reactivos en la cantidad de 70 micromoles de grupos reactivos por gramo de polímero acrílico no reactivo o inferior son no reactivos; diversas realizaciones pueden tener 60 micromoles por gramo de polímero acrílico no reactivo o inferior; 50 micromoles por gramo de polímero acrílico no reactivo o inferior; 25 micromoles por gramo de polímero acrílico no reactivo o inferior; 10 micromoles por gramo de polímero acrílico no reactivo o inferior; o ningún grupo reactivo. En algunas realizaciones, los polímeros acrílicos no reactivos que tienen una cantidad adecuadamente pequeña de grupos
20 reactivos son polímeros en los que los grupos reactivos incluyen grupos ácido carboxílico. En algunas realizaciones, los polímeros acrílicos no reactivos que tienen una cantidad adecuadamente pequeña de grupos reactivos son polímeros en los que los grupos reactivos son todos grupos ácido carboxílico.

Algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados que tienen una cantidad adecuadamente pequeña de grupos reactivos se preparan polimerizando monómeros que incluyen uno o más monómeros reactivos. Es decir, tal polímero incorpora una cantidad adecuadamente pequeña de monómero reactivo. Los monómeros reactivos son aquellos que tienen grupos reactivos (tal como se definió anteriormente en el presente documento) que siguen presentes en el polímero tras el procedimiento de polimerización. En algunas realizaciones, el polímero acrílico no reactivo incorporará una cantidad adecuadamente pequeña de monómero con un tipo de grupo reactivo mientras que no incorporará ningún
30 monómero con cualquiera de los otros tipos de grupos reactivos. Por ejemplo, en una realización, el polímero acrílico no reactivo incorpora una cantidad adecuadamente pequeña de uno o más monómeros que tienen grupos ácido carboxílico mientras que no incorporan ningún monómero que tenga grupos hidroxilo, amino o tio. En otras realizaciones, el polímero acrílico no reactivo adecuado que tiene una cantidad adecuadamente pequeña de grupos reactivos puede tener cualquier combinación o selección de grupos reactivos.

35 Se contemplan como algunas realizaciones de la presente invención las composiciones formadas mediante un procedimiento que incluye mezclar componentes que incluyen polímeros acrílicos no reactivos que no sólo tienen algunos o ningún grupo reactivo tal como se definió anteriormente en el presente documento, sino que también carecen de otros grupos químicamente activos. Por "otro grupo químicamente activo" quiere decirse en el presente documento un grupo, distinto de los grupos reactivos definidos anteriormente en el presente documento, que puede experimentar reacciones químicas para formar enlaces químicos (tales como, por ejemplo, enlaces covalentes o iónicos) con otro grupo químicamente activo idéntico, con otro grupo químicamente activo diferente, con un grupo reactivo, o con cualquier combinación de los mismos, en las condiciones usadas normalmente para curar adhesivos poliméricos o revestimientos poliméricos. Otros grupos químicamente activos incluyen, por ejemplo, epóxido, carbonilo, amina, nitrato, nitrilo, sulfato, grupos reactivos similares, y combinaciones y mezclas de los mismos. En el presente documento se dice que un polímero acrílico no reactivo "carece" de otro grupo químicamente activo determinado si el polímero acrílico no reactivo no tiene nada de ese otro grupo químicamente activo o tiene 70 micromoles o inferior de ese otro grupo químicamente activo por gramo de polímero acrílico no reactivo. Cuando en el presente documento se dice que un polímero acrílico no reactivo "carece" de otro grupo químicamente activo determinado, también se contemplan los
50 polímeros acrílicos no reactivos que tienen cantidades de otro grupo químicamente activo determinado por gramo de polímero acrílico no reactivo de 60 micromoles o inferior; de 50 micromoles o inferior; de 25 micromoles o inferior; de 10 micromoles o inferior; o nada. Se contemplan para su uso en la presente invención polímeros acrílicos no reactivos que carecen de cualquiera o de cualquier combinación de otros grupos químicamente activos.

55 Algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados incorporan el 50% o superior en peso de monómeros (met) acrílicos, basado en el peso del polímero acrílico no reactivo; o el 75% o superior; o el 95% o superior. También se contemplan polímeros acrílicos no reactivos que incorporan el 100% en peso de monómeros (met)acrílicos, basado en el peso del polímero acrílico no reactivo.

60 Algunas realizaciones de los polímeros acrílicos no reactivos de la presente invención son polímeros acrílicos no reactivos que incorporan uno o más ésteres de (met)acrilato de alquilo; tales polímeros acrílicos no reactivos pueden o pueden no incorporar otros monómeros junto al uno o más ésteres de (met)acrilato de alquilo. Algunos ésteres de (met)acrilato de alquilo adecuados son aquellos, por ejemplo, en los que el grupo alquilo es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 22 átomos de carbono; o 1 a 10 átomos de carbono; o 1 a 4 átomos de carbono. También se contemplan polímeros acrílicos no reactivos que incorporan uno o más monómeros con grupos funcionales ácidos etilénicamente insaturados. Los monómeros con grupos funcionales ácidos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, itaconato de monometilo, maleato de monometilo, maleato de monobutilo,

anhídrido maleico o mezclas de los mismos. Algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados incorporan, entre otros monómeros, ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

El polímero acrílico no reactivo de la presente invención puede prepararse mediante cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo, por ejemplo, polimerización en masa, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, o polimerización en emulsión, tal como enseña K.J. Saunders en *Organic Polymer Chemistry*, Chapman y Hall, Londres, 1973. Si se usa agua como la fase continua de la polimerización (como, por ejemplo, polimerizaciones en suspensión acuosa o en emulsión acuosa), la mayor parte o todo el agua debe eliminarse del polímero acrílico no reactivo antes de que se incluya el polímero acrílico no reactivo en la composición reactiva con humedad de la presente invención. Si se usa polimerización en disolución, el disolvente puede ser cualquier disolvente que tenga una compatibilidad adecuada con el monómero o monómeros y con el polímero resultante. Normalmente el tolueno es adecuado. Si cualquiera de los otros componentes de la presente invención, tales como por ejemplo un poliol líquido, tiene una compatibilidad adecuada con los monómeros acrílicos y polímero acrílico no reactivo, ese componente puede usarse como el disolvente de polimerización para el polímero acrílico no reactivo.

Cuando se prepara el polímero acrílico no reactivo de la presente invención mediante polimerización en disolución en un disolvente que no es uno de los componentes de la presente invención, el disolvente puede eliminarse, si se desea, antes de que se añada el polímero acrílico no reactivo a los otros componentes de la presente invención. Como alternativa, la disolución que contiene el polímero acrílico no reactivo puede añadirse a uno o más componentes de la presente invención y el disolvente puede eliminarse de la mezcla, si se desea, por medios conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, aplicando vacío total o parcial y/o calentando; tal eliminación puede llevarse a cabo antes, durante o después de la preparación de las composiciones de la presente invención.

El polímero acrílico no reactivo usado en la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención es amorfo. En algunas realizaciones, el polímero acrílico no reactivo incluye uno o más polímeros acrílicos no reactivos amorfos.

La cantidad de polímero acrílico no reactivo preferida para su uso en la presente invención es del 1% al 20% en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad. En algunas realizaciones, la cantidad de polímero acrílico no reactivo es del 2% o superior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva; o del 5% o superior; o del 10% o superior; o del 15% o superior. En algunas realizaciones, la cantidad de polímero acrílico no reactivo es del 18% o inferior en peso, basado en el peso de la composición termofusible reactiva.

Algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un Pm de 40.000 o superior; o de 45.000 o superior; o de 50.000 o superior. Independientemente, algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con un Pm de 100.000 o inferior; o de 90.000 o inferior; o de 80.000 o inferior.

Algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con una temperatura de transición vítrea (Tg, medida mediante DSC, usando el procedimiento del punto medio) de 20°C o superior; o de 30°C o superior; o de 40°C o superior; o de 45°C o superior. Independientemente, algunos polímeros acrílicos no reactivos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos con una Tg de 120°C o inferior; o de 100°C o inferior; o de 90°C o inferior; o de 80°C o inferior.

En la práctica de la presente invención, en algunas realizaciones, la mezcla de componentes no contiene nada de polímero acrílico reactivo. Los polímeros acrílicos reactivos son polímeros acrílicos que contienen más de 70 micromoles de grupos reactivos (tal como se definió anteriormente en el presente documento) por gramo de polímero acrílico. Se contempla que otras realizaciones incluirán pequeñas cantidades de polímero acrílico reactivo. Son adecuadas las mezclas de componentes que contienen el 0,5% o inferior en peso de polímero acrílico reactivo basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad. En algunas realizaciones, la mezcla de componentes contiene el 0,2% o inferior en peso de polímero acrílico reactivo basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o el 0,1% o inferior; o el 0,05% o inferior.

También se contemplan en la práctica de la presente invención realizaciones de la composición termofusible reactiva con humedad en las que la mezcla de componentes no contiene nada (o contiene una cantidad adecuadamente pequeña de) polímero acrílico reactivo y tampoco contiene nada (o contiene una cantidad relativamente pequeña de) polímero acrílico químicamente activo de otro tipo. Un "polímero acrílico químicamente activo de otro tipo" significa un polímero acrílico que contiene más de 70 micromoles de otros grupos químicamente activos (tal como se definieron anteriormente en el presente documento) por gramo de ese polímero acrílico. En el presente documento una cantidad relativamente pequeña de un polímero acrílico químicamente activo de otro tipo se considera que es del 0,5% o inferior en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad. También se contemplan las siguientes cantidades de polímero acrílico químicamente activo de otro tipo en peso basado en el peso de la composición de adhesivo: el 0,2% o inferior; el 0,1% o inferior; el 0,05% o inferior; o el 0%.

En algunas realizaciones de la presente invención, la mezcla de componentes contiene menos del 2% de agua en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o inferior al 1%; o inferior al 0,5%; o inferior al 0,2%; o inferior al 0,1%.

Los componentes pueden mezclarse mediante medios convencionales u otros medios, preferiblemente en una atmósfera seca, inerte. Los componentes pueden mezclarse todos juntos al mismo tiempo (en un procedimiento de “una etapa”); como alternativa, algunos componentes y/o porciones de componentes pueden mezclarse juntas en una operación (o “etapa”), con otros componentes y/o porciones de componentes añadidos en una etapa o etapas adicionales.

5 Normalmente, los componentes se calientan por encima de la temperatura ambiente. Los componentes pueden calentarse antes, durante, o después del procedimiento de mezclado. Si se usa más de una etapa de adición de componentes, la mezcla de una etapa puede o puede no calentarse durante un tiempo antes de que se añadan los componentes de la siguiente etapa; y la mezcla puede o puede no enfriarse antes de que se añadan los componentes de la siguiente etapa.

10 En algunas realizaciones, la temperatura de calentamiento es de 50°C o superior, o de 100°C o superior. Independientemente, en algunas realizaciones, la temperatura de calentamiento es de 180°C o inferior, o de 130°C o inferior. Si se usa más de una etapa, la temperatura de cada etapa puede elegirse de forma independiente. Durante cualquiera de las etapas, puede aplicarse vacío total o parcial; también puede usarse gas nitrógeno u otro gas seco y/o inerte para cubrir la superficie de la mezcla.

15 En una realización de la presente invención, se forma la composición termofusible reactiva con humedad en un procedimiento de dos etapas. En algunos procedimientos de dos etapas, la primera etapa implica preparar una primera mezcla de al menos un poliéster poliol cristalino, al menos un poliéter poliol, al menos un poliisocianato, y, opcionalmente, otros componentes; se mezcla y se calienta la primera mezcla; y después, en la segunda etapa, se forma una segunda mezcla añadiendo al menos un poliéster poliol amorfo y, opcionalmente, otros componentes, a la primera

20 mezcla. En tales procedimientos de dos etapas, el polímero acrílico no reactivo puede añadirse durante la primera etapa; o puede añadirse durante la segunda etapa; o puede añadirse parte del mismo durante la primera etapa y parte durante la segunda etapa. Independientemente, en algunos procedimientos de dos etapas, los “otros componentes” opcionales en cualquier etapa pueden elegirse, en algunas realizaciones, de forma independiente de uno o más de los siguientes: poliisocianatos adicionales, polioles adicionales (incluyendo, por ejemplo, polioles grasos), y componentes

25 convencionales adicionales tal como se describen a continuación en el presente documento.

Independientemente, en algunos procedimientos de dos etapas, se calienta la primera mezcla hasta 100°C o superior. En algunas realizaciones de dos etapas, se mantiene la primera mezcla a la temperatura de calentamiento durante 15 minutos o más. Independientemente, en algunas realizaciones de dos etapas, la primera mezcla o se enfría hasta

30 una temperatura de 95°C o inferior o bien se mantiene a una temperatura de 95°C o inferior antes de que se forme la segunda mezcla. Independientemente, en algunas realizaciones de dos etapas, se calienta la segunda mezcla hasta 100°C o superior. Independientemente, en algunas realizaciones de dos etapas en las que se calienta la segunda mezcla, se mantiene la segunda mezcla a la temperatura de calentamiento durante 15 minutos o más.

35 También se contemplan procedimientos de múltiples etapas (es decir, procedimientos realizados en dos o más etapas) que usan una amplia variedad de órdenes de adición de componentes. También se contemplan procedimientos de múltiples etapas en los que se mezclan juntos dos o más componentes, en cualquiera de una amplia variedad de combinaciones, y, opcionalmente, se calientan juntos, antes de la adición de la mezcla resultante a uno o más de otros componentes, a una o más porciones de uno o más de los mismos componentes, o a una mezcla de los mismos. También

40 se contempla que, en algunas realizaciones, cualquier componente o mezcla de componentes puede mantenerse a una temperatura superior a la temperatura ambiente, opcionalmente con agitación, y opcionalmente a vacío o bajo una cubierta de gas inerte (tal como, por ejemplo, nitrógeno).

Un ejemplo de un procedimiento de múltiples etapas en la práctica de la presente invención implica lo siguiente:

45 en una primera etapa, mezclar y calentar juntos uno o más polioles, uno o más polímeros acrílicos no reactivos, y otros componentes opcionales; en una segunda etapa, añadir uno o más poliisocianatos y otros componentes opcionales a la mezcla resultante de la primera etapa; en una tercera etapa, añadir uno o más polioles, que pueden ser los mismos o diferentes a los ya usados en la mezcla, y otros componentes opcionales a la mezcla resultante de la segunda etapa; opcionalmente, en una o más etapas, añadir uno o más de otros componentes a la mezcla resultante de la etapa anterior.

50

Otro ejemplo de un procedimiento de múltiples etapas en la práctica de la presente invención implica lo siguiente: en una primera etapa, mezclar y calentar juntos uno o más polioles, uno o más polímeros acrílicos no reactivos, y otros componentes opcionales; en una segunda etapa, añadir uno o más poliisocianatos y otros componentes opcionales a la mezcla resultante de la primera etapa; en una tercera etapa, añadir uno o más polioles, que pueden ser los mismos o

55 diferentes a los polioles añadidos en cualquier etapa anterior, y otros componentes opcionales a la mezcla resultante de la segunda etapa; en una cuarta etapa, añadir uno o más poliisocianatos, que pueden ser los mismos o diferentes de los poliisocianatos añadidos en cualquier etapa anterior, y otros componentes opcionales a la mezcla resultante de la tercera etapa; opcionalmente, en una o más de otras etapas, añadir uno o más de otros componentes a la mezcla resultante de la etapa anterior.

60

Durante el mezclado y/o calentamiento de los componentes de la presente invención, el polímero acrílico no reactivo puede añadirse en cualquiera de las etapas. En una realización, se añade una disolución del polímero acrílico no reactivo a uno o más poliéter polioles, y se calienta la mezcla a vacío; se añaden entonces otros componentes en una o más etapas.

65

En algunas realizaciones en las que se añaden uno o más materiales sólidos a la mezcla, tales materiales sólidos pueden solubilizarse mediante calentamiento y mezclado con al menos uno de los componentes que no contienen isocianato antes de mezclarse con el poliisocianato.

Además, puede mezclarse opcionalmente un catalizador tal como, por ejemplo, una amina terciaria o un catalizador a base de estaño o una mezcla de los mismos con los componentes, o antes, durante, o bien después de una cualquiera o más de las etapas de mezclado de los componentes. En algunos casos, se cree que un catalizador de este tipo facilita una o más reacciones químicas entre grupos isocianato y grupos hidroxilo; tales catalizadores se usan a veces con la intención de facilitar la formación de cadenas poliméricas que incorporan poliisocianatos y polioles. Independientemente, en algunos casos, se cree que un catalizador de este tipo facilita una o más reacciones químicas entre grupos isocianato y uniones uretano (o en vez de, o bien además de, facilitar reacciones entre grupos isocianato y grupos hidroxilo); tales catalizadores se usan a veces con la intención de facilitar la formación de reticulaciones en los polímeros de uretano. Cuando se usa un catalizador opcional de este tipo, el nivel normal de uso es inferior al 0,3% en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad.

La composición termofusible reactiva con humedad puede formularse mezclando componentes convencionales adicionales tales como cargas, pigmentos, agentes de adhesividad, plastificantes, modificadores de reología, polímeros (incluyendo, por ejemplo, resinas termoplásticas distintas de las tratadas anteriormente en el presente documento), agentes de deshidratación (incluyendo, por ejemplo, silanos), cloruro de benzoílo, otros polioles (incluyendo, por ejemplo, polioles grasos), indicadores ultravioleta, etc. Si se usan tales componentes convencionales adicionales, estos se eligen y usan con la debida consideración de la reactividad de los grupos funcionales NCO (es decir, los grupos isocianatos), que se mantiene de forma deseable. Si se usan tales componentes convencionales adicionales, pueden añadirse, de forma individual o en cualquier combinación, a la mezcla antes de los otros componentes, después de los otros componentes, o durante cualquier etapa o combinación de etapas de la formación de la composición termofusible reactiva con humedad.

Independientemente de los componentes convencionales mencionados anteriormente, en algunas realizaciones, la composición termofusible de la presente invención incluye un catalizador de curado para potenciar la reacción de isocianato y agua durante el curado. Algunos compuestos que se cree que son catalizadores de curado útiles incluyen, por ejemplo, determinadas diaminas (tales como, por ejemplo, trietilendiamina) y determinados éteres de aminas terciarias (tales como, por ejemplo, bis(2-dimetilaminoetil) éter y dimorfolinodietil éter). Un catalizador de curado adecuado es dimorfolinodietil éter. Si se usa un catalizador de curado de este tipo, puede añadirse a la mezcla antes que los otros componentes, después de los otros componentes, o durante cualquier etapa o combinación de etapas de la formación de la mezcla. En algunas realizaciones de múltiples etapas, se añade dimorfolinodietil éter durante la etapa final.

En algunas realizaciones en las que se usa un catalizador de curado, la cantidad de catalizador de curado es del 0,005% o superior en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 0,01% o superior; o del 0,02% o superior; o del 0,03% o superior. Independientemente, en algunas realizaciones en las que se usa un catalizador de curado, la cantidad de catalizador de curado es del 0,3% o inferior en peso basado en el peso de la composición termofusible reactiva con humedad; o del 0,1% o inferior; o del 0,08% o inferior; o del 0,06% o inferior.

La composición termofusible reactiva con humedad de esta invención, que es una composición con grupos funcionales NCO, se almacena, preferiblemente bajo una atmósfera seca, inerte hasta su uso.

En algunas realizaciones de la presente invención, se calienta la composición termofusible reactiva con humedad con el fin de lograr una viscosidad adecuada para transportar la composición termofusible reactiva con humedad, tal como mediante bombeo o alimentación por gravedad, hasta el equipo de aplicación y para la aplicación de la composición termofusible reactiva con humedad a un primer sustrato en presencia de humedad. La temperatura debe ser lo suficientemente elevada para lograr una viscosidad adecuada pero lo suficientemente baja para evitar la degradación excesiva u otros efectos indeseables en el adhesivo. Las temperaturas útiles típicas se encuentran en el intervalo de 40°C a 160°C, o de 50°C a 150°C.

En las realizaciones que implican la aplicación de la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención a al menos un sustrato, la aplicación puede realizarse mediante medios convencionales tales como, por ejemplo, aplicador de pulverización calentado, aplicador de perlas calentado, boquilla calentada, rasqueta calefactora, extrusión, revestidora de rodillos calentada, para formar una película de adhesivo continua o discontinua, según se desee. Como alternativa o adicionalmente, la composición termofusible reactiva con humedad puede aplicarse al sustrato manualmente, por ejemplo, con una herramienta manual tal como, por ejemplo, una espátula, dispositivo de medición manual u otro aplicador. Normalmente, la composición termofusible reactiva con humedad puede aplicarse a un nivel de 50 a 250 g/m² (4-20 g/ft²) aunque en los casos en los que uno de los sustratos es un material textil, puede aplicarse a un nivel de tan sólo 1-50 g/m².

En algunas realizaciones, se usa la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención como un adhesivo para unir un primer sustrato a al menos un sustrato posterior. En tales realizaciones, se aplica la composición termofusible reactiva con humedad a un primer sustrato, y posterior o simultáneamente, se pone en contacto la composición termofusible reactiva con humedad aplicada con al menos un sustrato posterior para proporcionar una construcción compuesta. Preferiblemente, se pone en contacto la composición termofusible reactiva con humedad con el segundo sustrato mientras que la composición termofusible reactiva con humedad tiene una temperatura sustancialmente superior a la temperatura ambiente.

En algunas de las realizaciones en las que se usa la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención como un adhesivo para unir un primer sustrato a al menos un sustrato posterior, la construcción compuesta así formada se somete opcionalmente a presión aplicada tal como haciendo pasar rodillos sobre ella para producir un aumento del contacto de los sustratos con la composición termofusible reactiva con humedad. Si se aplica tal presión opcional, puede aplicarse durante una duración relativamente corta o durante una duración relativamente larga; y puede ser constante, creciente, decreciente, o una combinación de las mismas. Si la construcción compuesta está a una temperatura superior a la temperatura ambiente, entonces se enfría o se deja enfriar. Si se aplica presión opcional, el enfriamiento puede tener lugar durante la aplicación de la presión, tras la aplicación de la presión, o una combinación de las mismas. En otra realización, la composición termofusible reactiva con humedad puede aplicarse simultánea o secuencialmente a dos superficies del primer sustrato, cuyas superficies revestidas con la composición termofusible reactiva con humedad se unen entonces simultánea o secuencialmente a dos o más de otros sustratos, que pueden ser iguales o diferentes. Se contempla además que la construcción compuesta puede unirse posteriormente a otro(s) sustrato(s) usando la misma o diferente composición termofusible reactiva con humedad o usando uno o más de otros adhesivos antes o después del procedimiento descrito en el presente documento.

Se contempla que la humedad, es decir, agua, que se prevé que produce una reacción con los grupos funcionales NCO, aumentando así la resistencia de cohesión de rotura de la composición termofusible reactiva con humedad, puede exponerse a la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención de cualquiera de una variedad de formas. Por ejemplo, tras aplicarse la composición termofusible reactiva con humedad a un sustrato pero antes de que se ponga en contacto con un sustrato posterior, puede exponerse la composición termofusible reactiva con humedad a humedad de cualquiera de una variedad de formas, incluyendo, por ejemplo, humedad ambiental, aire humidificado controlado o aumentado artificialmente, una neblina de gotitas de agua, un aerosol de agua líquida que se pone en contacto con la composición termofusible reactiva con humedad aplicada, o combinaciones de los mismos. Como alternativa o adicionalmente, tras ponerse en contacto un sustrato posterior con la composición termofusible reactiva con humedad, la construcción compuesta de sustratos y composición termofusible puede exponerse a la humedad de cualquiera o todas las formas anteriores. El procedimiento de exponer la construcción compuesta a humedad es especialmente útil cuando uno o más sustratos son un material que es permeable al vapor de agua, tal como, por ejemplo, madera, papel o material textil.

Se contempla además que el procedimiento de curado puede aumentarse mediante componentes además de agua que participan en, catalizar, o facilitar de otro modo las reacciones de grupos funcionales NCO entre sí. Un componente de este tipo puede combinarse con la humedad durante cualquiera o todos o el procedimiento de curado. Ejemplos de tales componentes son determinadas aminas, que se sabe que unen los grupos funcionales NCO entre sí. En algunos casos, tales aminas reaccionan con los grupos funcionales NCO para formar uniones de tipo urea (tales como, por ejemplo, uniones de urea asimétricas); tales uniones de tipo urea, en algunos casos, reaccionan con otros grupos funcionales NCO para formar uniones biuret, por ejemplo tal como las descritas por Uhlig. Independientemente del mecanismo, se contempla el uso de tales componentes para aumentar la reacción de curado por humedad en algunas realizaciones de la presente invención.

En algunas realizaciones de la presente invención, la composición termofusible reactiva con humedad de la presente invención se aplica a, o se pone en contacto de otro modo con, uno o más sustratos. Algunos sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, madera, metal, plásticos, materiales compuestos, material textil (incluyendo tejido y no tejido), papel, y combinaciones de los mismos. Los sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, madera natural, madera contrachapada, madera de Lauán, tableros de partículas, tablero con filamentos orientados, plástico rígido, plástico flexible, películas de plástico, espumas de plástico, y combinaciones de los mismos. Si se usa más de un sustrato, también es adecuada cualquier combinación de sustratos adecuados. En algunas realizaciones, todos los sustratos se fabricarán del mismo material; en otras realizaciones, se usarán dos o más materiales diferentes como sustratos.

Otra característica deseable de las composiciones termofusibles reactivas con humedad además de una formación de filamentos baja, es la resistencia en verde. Cuando se usa la composición termofusible reactiva con humedad para unir dos sustratos entre sí, la resistencia en verde es la resistencia de unión antes de la finalización de la reacción con la humedad.

Debe entenderse que para los fines de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones que pueden combinarse los límites de proporción e intervalo enumerados en el presente documento. Por ejemplo, si se enumeran intervalos de 60 a 120 y de 80 a 110 para un parámetro particular, se entiende que también se contemplan los intervalos de 60 a 110 y de 80 a 120. Independientemente, si se enumeran que los valores mínimos para un parámetro en particular son, por ejemplo, de 1, 2, y 3, y si se enumeran que los valores máximos para ese parámetro son, por ejemplo, de 8 y 9, entonces se contemplan todos los intervalos siguientes: de 1 a 8, de 1 a 9, de 2 a 8, de 2 a 9, de 3 a 8 y de 3 a 9.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se usaron las siguientes abreviaturas y componentes:

n° OH = Índice de hidroxilo, notificado en gramos de KOH por gramo de material; los índices de hidroxilo son aproximados

ES 2 291 826 T3

- HDA = adipato de hexanodiol
- HDAT = poliéster de hexanodiol con mezcla de ácido adípico y ácido tereftálico
- 5 NPGA = adipato de neopentilglicol
- DMDEE = dimorfolinodietil éter, también denominado 2,2'-dimorfolinoetil éter
- 10 PMN = peso molecular nominal; los valores son aproximados.

Componente	Descripción	Proveedor
Desmophen™ S 105-30	HDA, nº OH 32	Bayer Polymers
Desmophen™ S 107-110	NPGA, nº OH 109	Bayer Polymers
Pluracol™ P2010	poliéster polioli, PMN 2000, nº OH 56	BASF Corporation
Arcol™ PPG 1025	poliéster polioli, PMN 1000, nº OH 110	Bayer Polymers
Irganox™ 245	antioxidante fenólico	Ciba Specialty Chemicals
Silquest™ A-171	silano	OSi Specialties
Paraloid™ B60	polímero acrílico	Rohm and Haas Co.
Dynacoll™ 7345	HDAT, nº OH 30	Creanova
Blankophor™ SOL	Indicador ultravioleta	Bayer Chemicals

Ensayo de resistencia en verde

En los siguientes ejemplos, se sometieron a prueba algunos materiales para determinar la resistencia en verde usando el siguiente procedimiento:

En primer lugar, se prepararon bloques de madera. Se laminó un bloque de madera contrachapada de 50,8 mm (2 pulgadas) por 50,8 mm (2 pulgadas), de 12,7 mm (0,5 pulgadas) de espesor, en el centro de un segundo bloque de madera contrachapada, que era de 50,8 mm (2 pulgadas) por 76,2 mm (3 pulgadas), de 12,7 mm (0,5 pulgadas) de espesor, de modo que había un saliente de 12,7 mm (0,5 pulgadas) en ambos extremos del bloque de madera para insertarlo en las mordazas de la máquina de ensayos de tracción. Podría usarse cualquier adhesivo de madera termoestable para preparar los bloques de madera. Para este trabajo, se usó un adhesivo epoxídico de dos componentes. Se curaron los bloques durante al menos 2 días.

Se hizo pasar el material que va a someterse a prueba sobre una revestidora de rodillos calentada con un ajuste de la temperatura de aceite a 143°C (290°F). Se ajustó la revestidora para proporcionar una cobertura de aproximadamente 130 g/m² (12 gramos por pie cuadrado). Se pusieron tres de los bloques de madera preparados en la zona central de cualquier tablero portador adecuado de tal manera que el bloque más pequeño (es decir, el de 50,8 mm por 50,8 mm) estaba boca arriba.

Después se revistió el tablero con el material que va a someterse a prueba, y tan pronto como estuvo revestido, se inició un cronómetro para determinar el tiempo. Inmediatamente se unieron estos bloques revestidos con otro conjunto de bloques de madera y después se prensaron inmediatamente en una prensa durante 3 a 4 segundos, y se sometió a prueba la resistencia a la tracción en una máquina de ensayos de tracción Instron™ tras 1, 3 y 6 minutos. La velocidad de separación durante esta prueba fue de 0,12 mm/s (0,05 pulgadas por minuto).

Prueba de formación de filamentos

En los siguientes ejemplos, se sometieron a prueba materiales para determinar la formación de filamentos con el siguiente procedimiento:

ES 2 291 826 T3

Se hizo pasar el material que va a someterse a prueba sobre una revestidora de rodillos calentada con un ajuste de la temperatura de aceite a 143°C (290°F). Se ajustó la revestidora para proporcionar una cobertura de aproximadamente 130 g/m² (12 gramos por pie cuadrado). Se hizo pasar un sustrato de madera contrachapada a través de la revestidora de rodillos, y se observó el sustrato revestido después de salir de la revestidora de rodillos. Se examinó el sustrato revestido para determinar la presencia de hilos finos de material revestido que se extienden desde la superficie del material revestido, y se realizó la evaluación tal como sigue:

- “formación de filamentos alta” = están presentes muchos hilos finos, suficientes para necesitar medidas inusuales para tratar los hilos cuando se manipula el sustrato revestido.
- “formación de filamentos baja” = no hay hilos visibles; o hay muy pocos hilos que no necesitan medidas inusuales para tener en cuenta la presencia de hilos cuando se manipula el sustrato revestido.

Ejemplo 1

Se mantuvieron Desmophen™ S105P-30 y S107-110 calentados en recipientes separados a 90°C durante 72 horas antes de realizar el lote.

Se calentó el reactor hasta 150°C. Mientras se calentaba el reactor seco, se cargaron 311 g de Desmophen™ S 105-30, 74,2 g de Pluracol™ P-2010, 19,8 g de aceite de ricino DB, 0,3 g de Irganox™ 245 y 2,4 g de Silquest™ A-171 dentro del reactor. Mientras se mezclaban a velocidad de moderada a alta, se añadieron 173 g de resina acrílica Paraloid™ B-60 muy lentamente para evitar la formación de grumos. Mientras se mezclaban, se calentó el reactor hasta 150°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Cuando estuvo a 150°C, se mantuvo el reactor durante 2 horas con buena agitación durante 2 horas para disolver el Paraloid™ B-60.

Tras disolverse el Paraloid™ B-60, se enfrió el reactor hasta aproximadamente 120°C. Después se aplicó vacío total lentamente y entonces se mantuvo durante 30 minutos mientras se enfriaba el lote hasta 90-92°C.

Se rompió el vacío con nitrógeno, y se añadieron 166,5 g de MDI puro rápidamente una vez que se enfrió el lote hasta 90-92°C. Si se observaba una exoterma, se aplicaba enfriamiento. Después se mantuvo el reactor a de 100°C a 105°C durante 60 minutos a vacío moderado para eliminar las burbujas en la masa fundida, con velocidad de agitación reducida si fuese necesario con el fin de evitar la oclusión de aire.

Cerca del final del mantenimiento de 60 minutos, se enfrió el reactor hasta de 90°C a 95°C. Se cargaron rápidamente 279,5 g de Desmophen™ S 107-110 y se hicieron reaccionar a de 100°C a 105°C durante 30 minutos. Si se observaba una exoterma, se aplicaba enfriamiento. Durante este periodo se redujo la velocidad de agitación y se aplicó vacío para eliminar las burbujas de aire de la masa fundida.

Tras el mantenimiento de 30 minutos, se cargaron 0,1 g de cloruro de benzoílo y 0,5 g de DMDEE, y se mantuvo el reactor a de 100°C a 105°C durante 30 minutos adicionales a vacío para eliminar las burbujas de aire. Se descargó el lote a través de un filtro de tamiz calentado y se purgó con nitrógeno.

Ejemplo comparativo A

Usando los procedimientos del ejemplo 1, se preparó una formulación comparativa con los siguientes componentes. Las cantidades mostradas están en porcentaje en peso, basado en el peso de la formulación.

<u>Componente</u>	<u>%</u>
Desmophen™ S105-30	0,00
Pluracol™ P2010	27,3
Aceite de ricino	2,2
Irganox™ 245	0,03
Silquest™ A-171	0,0
Paraloid™ B60	22,0
MDI puro	18,2
Desmophen™ S107-110	30,3
cloruro de benzoílo	0,0
DMDEE	0,06

ES 2 291 826 T3

Ejemplos 2-7

Usando el procedimiento del ejemplo 1, se prepararon los siguientes ejemplos. Las cantidades mostradas están en porcentaje en peso, basado en el peso de la formulación.

		Número de ejemplo					
		<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
	Componentes						
	Desmophen™ S 105-30	13,87%	21,63%	6,42%	30,74%	0,00%	41,17%
	Pluracol™ P-2010	20,81%	14,41%	25,66	7,69%	30,40%	0,00%
	Aceite de ricino	1,78%	1,85%	1,65%	1,98%	1,56%	2,12%
	Irganox™ 245	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%
	Silquest™ A-171	0,22%	0,22%	0,20%	0,23%	0,19%	0,26%
	Paraloid™ B-60	15,58%	17,35%	17,36%	17,29%	17,37%	17,21%
	MDI puro	17,78%	16,59%	18,15%	15,66%	18,80%	14,61%
	Desmophen™ S 107-110	29,87%	27,86%	30,47%	26,32%	31,59%	24,54%
	Cloruro de benzoilo	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
	DMDEE	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%

Ejemplo 8 y comparativo B

Mediciones de resistencia en verde

Usando el ensayo para la medición de la resistencia en verde definida anteriormente en el presente documento, se obtuvieron los siguientes resultados:

Resistencia en verde, kPa (psi)

<u>Nº de ejemplo</u>	<u>Material</u>	<u>a 1 min.</u>	<u>a los 3 min.</u>	<u>a los 6 min.</u>
Comparativo B	Comparativo A	9.6 (3,1)	34 (5,0)	41 (6,0)
Ejemplo 8	Ejemplo 1	16 (2,4)	511 (74)	560 (81) ^{nota}

Nota: en la prueba a los 6 minutos en el ejemplo 8, la madera falló. Por tanto la resistencia de adhesión entre el material revestido y el sustrato fue al menos de 560 kPa y posiblemente superior a 560 kPa.

ES 2 291 826 T3

Ejemplos 9-15 y comparativo C

Usando el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento, se evaluó la formación de filamentos de diversos materiales. Los resultados fueron tal como siguen:

5

<u>Ejemplo</u>	<u>Material</u>	<u>Formación de filamentos</u>
Comparativo C	Comparativo A	alta
Ejemplo 9	Ejemplo 1	baja
Ejemplo 10	Ejemplo 2	baja
Ejemplo 11	Ejemplo 3	baja
Ejemplo 12	Ejemplo 4	baja
Ejemplo 13	Ejemplo 5	baja
Ejemplo 14	Ejemplo 6	baja
Ejemplo 15	Ejemplo 7	baja

25

Ejemplo 16

Se mantuvieron Desmophen™ 105-30, Desmophen™ 105-110 y Dynacoll™ 7345 en recipientes separados en una caja calentada a 90°C durante 72 horas antes de su uso. Durante el siguiente procedimiento, se purgó el reactor con nitrógeno mientras que se añadían los componentes al reactor.

30

Se calentó el reactor hasta 150°C. Mientras que se calentaba el reactor seco, se cargaron 37,4 kg (82.3 lbs) de Desmophen™ S 105-110, 37,4 kg (82,3 lbs) de Arcol™ PPG 1025 y 136 g (0,30 lbs) de Irganox™ 245. Mientras se mezclaba a velocidad de moderada a alta, se añadieron 57,7 kg (127,1 lbs) de Paraloid™ B-60 muy lentamente para evitar la formación de grumos. Mientras se mezclaba el contenido, se calentó el reactor hasta 150°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Cuando estuvo a 150°C, se mantuvo el reactor durante 2 horas con buena agitación para disolver el Paraloid™ B-60.

35

Tras disolverse el Paraloid™ B-60, se enfrió el lote hasta aproximadamente 120°C. Entonces se aplicó lentamente vacío total y se mantuvo durante 30 minutos, mientras que se enfrió el lote hasta 90-92°C.

40

Se rompió el vacío con nitrógeno, y se añadieron 12,9 kg (28,4 lbs) de MDI puro tan rápidamente como fue posible una vez que el lote se enfrió hasta 90-92°C. Si se producía una exoterma, se aplicaba enfriamiento para mantener la temperatura de 100 a 105°C, lo que se mantuvo durante 60 minutos a vacío moderado para eliminar las burbujas de aire en la masa fundida. Se redujo la velocidad de agitación si fue necesario con el fin de evitar la oclusión de aire.

45

Se cargaron 953 g (2,10 lbs) de Silquest™ A-171, 196,2 kg (432,1 lbs) de Desmophen™ S 105-30 y 65,4 kg (144,1 lbs) de Dynacoll™ 7345. De nuevo se aplicó vacío fuerte, y se mantuvo a 100-105°C durante 30 minutos. Se rompió el vacío con nitrógeno, y se enfrió el reactor hasta 90-92°C.

50

Se cargaron 45,6 kg (100,41 lbs) de MDI puro. Se mantuvo el reactor a de 100 a 105°C durante 60 minutos. Se aplicó enfriamiento si fue necesario para mantener la temperatura. Durante este periodo, se redujo la velocidad de mezclado, y se aplicó vacío para eliminar las burbujas en la masa fundida.

55

Se rompió el vacío con nitrógeno, y se añadieron 45 g (0,10 lbs) de cloruro de benzoílo, 272 g (0,60 lbs) de DMDEE, y 91 g (0,20 lbs) de Blankophor™ SOL al reactor. Entonces se mezcló el reactor durante 30 minutos a vacío para eliminar las burbujas. Se mantuvo la temperatura a de 100 a 105°C. Se descargó el lote a través de un filtró de tamiz calentado y se purgó con nitrógeno.

60

Se sometió a prueba el producto resultante usando el procedimiento de prueba de formación de filamentos descrito anteriormente en el presente documento, se encontró que la formación de filamentos era baja.

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición termofusible reactiva con humedad que comprende una mezcla de componentes que comprenden

(a) del 5% al 90% en peso de al menos un poliol, basado en el peso de dicha composición;

(b) del 1% al 20% en peso de al menos un polímero acrílico amorfo no reactivo que tiene un peso molecular medio en peso de 40.000 o superior, basado en el peso de dicha composición; y

(c) del 5% al 50% en peso de al menos un poliisocianato, basado en el peso de dicha composición.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho componente (a) comprende

(a)(i) del 0% al 85% en peso de al menos un poliéster poliol cristalino, basado en el peso de dicha composición;

(a)(ii) del 0% al 15% en peso de al menos un poliéter poliol, basado en el peso de dicha composición; y

(a)(iii) del 5% al 50% en peso de al menos un poliéster poliol amorfo, basado en el peso de dicha composición;

y en la que la suma de las cantidades de dichos componentes (a)(i) y (a)(ii) es del 10% al 90% en peso, basado en el peso de dicha composición.

3. La composición según la reivindicación 2, en la que dicho componente (a)(i) comprende al menos un poliéster poliol cristalino que es el producto de hacer reaccionar un diol alifático lineal y un diácido alifático lineal.

4. La composición según la reivindicación 2, en la que dicho componente (a)(i) es del 20% al 40% en peso basado en el peso de dicha composición.

5. La composición según la reivindicación 2, en la que dicho componente (a)(ii) es del 5% al 10% en peso basado en el peso de dicha composición.

6. Un procedimiento para formar una composición termofusible reactiva con humedad, según la reivindicación 1, que comprende mezclar componentes que comprenden

(a) del 5% al 90% en peso de al menos un poliol, basado en el peso de dicha composición;

(b) del 1% al 20% en peso de al menos un polímero acrílico amorfo no reactivo que tiene un peso molecular medio en peso de 40.000 o superior, basado en el peso de dicha composición; y

(c) del 5% al 50% en peso de al menos un poliisocianato, basado en el peso de dicha composición.

7. Un procedimiento para formar una composición termofusible reactiva con humedad según la reivindicación 2, mediante un procedimiento, que comprende las operaciones de

(A) calentar una primera mezcla que comprende dichos componentes (a)(i), (a)(ii), y (c) hasta 100°C o superior durante 15 minutos o más;

(B) enfriar dicha primera mezcla hasta 95°C o inferior;

(C) formar una segunda mezcla añadiendo dicho componente (a)(iii) a dicha primera mezcla; y

(D) calentar dicha segunda mezcla hasta 100°C o superior durante 15 minutos o más;

en el que dicho componente (b) puede añadirse antes, durante, o después de cualquiera de dichas operaciones (A), (B), (C), (D), o combinaciones de las mismas.

8. Una construcción compuesta formada mediante un procedimiento que comprende (I)

(I) aplicar una película de la composición según la reivindicación 1 a un primer sustrato, y

(II) poner en contacto al menos un sustrato posterior con dicha película.

9. La construcción compuesta según la reivindicación 8, en la que dicha aplicación se realiza usando una revestidora de rodillos calentada.

ES 2 291 826 T3

10. Un procedimiento para formar una construcción compuesta que comprende las etapas de

(I) aplicar una película de la composición según la reivindicación 1 a un primer sustrato usando una revestidora de rodillos calentada, y

(II) poner en contacto al menos un sustrato posterior con dicha película.

11. La composición según la reivindicación 1, en la que la cantidad de (a) es del 15% al 90% en peso, y en la que la cantidad de (c) es del 6% al 50% en peso.