



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 947**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C09J 175/06** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00939619 .3**  
86 Fecha de presentación : **07.06.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1112296**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2001**

54 Título: **Termofusible reactivo de alta resistencia en verde mediante una prepolimerización en el reactor principal.**

30 Prioridad: **07.06.1999 US 326855**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

73 Titular/es: **National Starch and Chemical  
Investment Holding Corporation  
P.O. Box 7663  
Wilmington, Delaware 19803-7663, US**

72 Inventor/es: **Graham, Malcolm**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

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

Termofusible reactivo de alta resistencia en verde mediante una prepolimerización en el reactor principal.

5 La presente invención está dirigida a adhesivos termofusibles reactivos de alta resistencia en verde preparados, en la primera etapa de la reacción, a partir de un prepolímero de poliéster con extremos hidroxilo de alto peso molecular que cristalizará a una temperatura útil y generará propiedades de sellado fuerte y rápido en el adhesivo no curado.

10 Los termofusibles reactivos son prepolímeros de uretano unicomponente, 100% sólidos, libres de disolvente. A diferencia de los termofusibles convencionales que pueden calentarse repetidamente desde su estado sólido y fluidificarse para dar una forma líquida, los termofusibles reactivos se comportan como un termoestable y experimentan una reacción química irreversible una vez dosificados en presencia de humedad ambiental.

15 Los termofusibles reactivos son prepolímeros con extremos isocianato que reaccionan con la humedad superficial o ambiental a fin de extender la cadena, formando un nuevo polímero de poliuretano que ofrece un rendimiento superior al que se obtiene con los termofusibles convencionales.

20 Estos termofusibles reactivos se unirán a una diversidad de sustratos entre los que se incluyen plásticos, maderas, telas y algunos metales haciendo de ellos candidatos ideales para unir sustratos no similares. Adicionalmente, éstos son flexibles y duraderos por naturaleza, de manera que pueden utilizarse en intervalos de temperatura extremos de -30 a +150°C, a la vez que proporcionan una excelente resistencia a la humedad y química.

25 El documento US 5.472.785 describe una composición de termofusible curable por humedad que comprende (a) un primer prepolímero de poliuretano con extremos isocianato que es el producto de reacción de un poliéster cristalino y un poliisocianato; (b) una cera reactiva cristalina; y (c) de forma opcional, un segundo prepolímero de poliuretano con extremos isocianato que es el producto de reacción de un poliisocianato y un polímero con funcionalidades hidroxilo que es diferente al poliéster cristalino.

30 El documento EP-A-0419928 describe adhesivos de poliuretano basados en poliésteres de funcionalidad hidroxilo y poliisocianatos. Estos adhesivos poseen una excelente estabilidad de almacenamiento y se pueden utilizar como adhesivos unicomponente.

35 El documento EP-A-0484761 describe adhesivos termofusibles con grupos isocianato cristalinos basados en (i) un 70-95% en peso de un prepolímero A basado en polidialcristalinos que tienen un peso molecular de 1500 a 10000 y puntos de fusión de 50 a 90°C y diisocianatos que tienen una proporción de grupos isocianato de los diisocianatos a grupos hidroxilo de los polidialcristalinos de 3:1 a 1,2:1 y (ii) un 5-30% en peso de un componente B con un peso molecular de 1000 a 10000 basado en poliésteres con puntos de fusión de 60 a 150°C, en los que el componente B contiene hasta un 0,5 de grupos activos de Zerewitinow.

40 Los polímeros de alto peso molecular, típicamente policaprolactona,  $\text{HO}[(\text{CH}_2)_5\text{OCO}]_n\text{H}$ , o copolímeros que contienen policaprolactona, se pueden añadir como polímeros preformados en un estado granular a poliésteres, poliéteres o mezclas de poliésteres y poliéteres de bajo peso molecular, anteriormente a la reacción con un diisocianato para formar un adhesivo de poliuretano termofusible. La ventaja de la adición de un polímero de alto peso molecular con propiedades de cristalización es la generación de alta resistencia en verde no curada. Cuando se incluye un polímero 45 cristalino, habitualmente se suprime la cristalización por la movilidad reducida del polímero en la matriz. Por estas razones, la policaprolactona, un polímero que mantiene sus propiedades cristalinas, es la mejor elección. Sin embargo, el alto peso molecular que se necesita para obtener las propiedades útiles da como resultado un polímero de muy alta viscosidad que solamente puede utilizarse de forma práctica en forma granular.

50 La figura 1 es una curva de enfriamiento exotérmico que compara el enfriamiento hasta 40°C de un prepolímero de poliuretano según la presente invención, y CAPA 640, una caprolactona de Solvay.

La figura 2 es una curva de enfriamiento de Reómetro "CARIMED" desde 80°C hasta 20°C de adhesivos de poliuretano termofusibles reactivos que se curan con humedad.

55 Se ha descubierto, según la presente invención, un prepolímero de poliuretano preparado mediante la reacción, en primer lugar, de un poliéster de adipato de hexanodiol que tiene un peso molecular mayor que 7000 con un poliisocianato o diisocianato en una proporción de NCO:OH de 0,7:1 a 1:0,7 y, a continuación, la reacción de un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 50 a 15000 y un adhesivo termofusible reactivo con extremos 60 isocianato que comprende el prepolímero anterior y di o poliisocianatos adicionales en los que el prepolímero y los di o poliisocianatos adicionales están en una proporción de NCO:OH de 1,2:1 a 3:1.

Se ha descubierto, según la presente invención, que el inicio con un poliéster de bajo peso molecular, que puede 65 polimerizarse en el reactor hasta el peso molecular mayor deseado, elimina la necesidad de usar gránulos y el coste asociado de la granulación.

La presente invención está dirigida a adhesivos termofusibles reactivos con una alta resistencia en verde que se preparan a partir de un prepolímero basado en poliéster de alto peso molecular.

## ES 2 265 947 T3

El prepolímero es un prepolímero con extremos hidroxilo preparado a partir de un poliéster de alto peso molecular y un poli o diisocianato.

Preferentemente, el poliéster de alto peso molecular es adipato de hexanodiol que es un poliéster con extremos hidroxilo preparado mediante la reacción de un hexanodiol y ácido adípico. Preferentemente, el poliéster de adipato de hexanodiol tiene un peso molecular mayor que 7000 o 10.000. Entre los ejemplos de adipatos de hexanodiol disponibles comercialmente se incluyen DYNACOLL 7360 con peso molecular de 3600 o DYNACOLL 7361 con peso molecular de 7000, los cuales están todos disponibles en Hüls. Se pueden utilizar además poliésteres de punto de fusión más elevado basados en hexanodiol y ácido dodecanodioico, tales como DYNACOLL 7380 ó 7381, basados en hexanodiol y ácido azeleico. El peso molecular de los DYNACOLLS se calcula a partir del número de hidroxilos.

Se prefiere el DYNACOLL 7361 que cuando se polimeriza cristaliza rápidamente de 40 a 50°C para dar un elastómero fuerte.

En la mayoría de las aplicaciones, existe un requerimiento para el desarrollo de resistencia rápida en un intervalo de temperaturas ambientales hasta 40°C. El poliéster de hexanodiol/ácido adipático empieza a cristalizar en la región de los 40°C. El polímero de peso molecular 7200 es el mejor poliéster disponible comercialmente. Una alternativa sería un poliéster puro basado en hexanodiol/ácido adípico de un peso molecular elevado adecuado (30.000 a 60.000) para crear resistencia en verde, pero este poliéster se prepararía en un reactor separado y se fabricaría como gránulos.

El poliéster se hace reaccionar con un poli o diisocianato para producir un prepolímero con extremos hidroxilo. Esta etapa se denomina la primera etapa. Si el peso molecular del poliéster es demasiado alto, la mezcla puede ser difícil y la eficiencia de la mezcla en la fase de adición de diisocianato se vuelve crítica. Se ha descubierto, que si el poliéster y el diisocianato se hacen reaccionar en una proporción de NCO:OH de 0,7:1,0 a 1:0,7, se puede formar un prepolímero de alto peso molecular que es agitable por encima de 120°C y suficientemente estable, anteriormente a la adición en la reacción de los polioles de la segunda etapa. En contraste, si se utiliza un poliéster con extremos hidroxilo de peso molecular más bajo, es decir, uno con un peso molecular de 3600, tal como DYNACOLL 7360, en una proporción de NCO:OH similar, la viscosidad del prepolímero resultante es demasiado alta para la mezcla eficiente debido a la concentración mayor de grupos uretano.

Es preferente la preparación del prepolímero con extremos hidroxilo usando un exceso de poli o diisocianato. Posteriormente a la adición pueden añadirse polioles, y cualquier cantidad de agua puede eliminarse mediante destilación al vacío, sin la complicación de reacciones con el prepolímero con extremos isocianato posteriores a la adición de los polioles, o reacciones de alguna cantidad de agua con el isocianato posteriormente a la adición de los polioles.

Los di o poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación del prepolímero se seleccionan del grupo constituido por etilendiisocianato; etilidendiisocianato; propilendiisocianato; 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-etenil)benzeno ("m-TMI"); metilen-bis-(4-ciclohexiliscianato) ("HMDI"); 4,4'-difenilmetanodiisocianato ("4,4'MDI"), e isómeros de los mismos; isoforona diisocianato ("IPDI"), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato; cianurato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato; butilendiisocianato; hexametilendiisocianato; toluendiisocianato ("TDI"); ciclopentilen-1,3-diisocianato; ciclohexilen-1,4-diisocianato; ciclohexilen-1,2-diisocianato; 4,4'-difenilmetanodiisocianato; p-fenilendiisocianato; m-fenilendiisocianato; xilendiisocianato; 1,4-naftilendiisocianato; 1,5-naftilendiisocianato; difenil-4,4'-diisocianato; azobencen-4,4'-diisocianato; difenilsulfona-4,4'-diisocianato; diclorohexametilendiisocianato; furfuralidendiisocianato; 1-clorobencen-2,4-diisocianato; 4,4',4''-triisocianatotrifenilmetano; 1,3,5-triisocianato-benceno; ISONATE M143, un MDI modificado de Dow, y 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2'-5,5-tetraisocianato.

Para su uso en la presente invención son preferentes HMDI, 4,4'MDI, TDI e IPDI.

Los prepolímeros se preparan mediante el prefundido del adipato de polihexanodiol en un tambor, y la transferencia del fundido a un reactor. El agua se puede eliminar mediante el calentamiento a más de 100°C en vacío con agitación. El diisocianato se agita en el fundido, y se deja reaccionar durante 30 minutos a 140°C para formar el prepolímero.

A continuación, se pueden mezclar polioles adicionales de bajo peso molecular opcionales con el prepolímero dependiendo de las propiedades finales requeridas. Los pesos moleculares de estos polioles están en el intervalo de 50 a 15.000. De nuevo, si es necesario, el agua se puede eliminar mediante el calentamiento a más de 100°C en vacío con agitación. Esta mezcla de prepolímero de alto peso molecular y los polioles de peso molecular relativamente bajo se hace reaccionar con un exceso de diisocianato para formar un adhesivo termofusible con extremos isocianato. En esta etapa, la segunda etapa, la proporción de NCO:OH es de 1,2:1 a 3:1, preferentemente de 2:1. Se produce un adhesivo termofusible reactivo con excelente resistencia en verde, alta pegajosidad y estabilidad térmica muy buena. El contenido de prepolímero es más útil en el intervalo de 30 hasta 60% y, preferentemente, de 50 hasta 60%.

Adicionalmente, en la segunda etapa, puede haber opcionalmente una adición posterior de di o poliisocianatos adicionales, por ejemplo, HMDI, 4,4'MDI, TDI, IPDI, MDI crudo o IPDI trímero, para elevar el nivel de isocianato del isocianato multifuncional.

Entre los ejemplos de polioles opcionales adecuados para la segunda etapa se incluyen aquéllos que se seleccionan del grupo constituido por poliolésteres, poliéter, poliolésteres de polialquilenos, polioles de poliacetal, polioles de

## ES 2 265 947 T3

poliamida, polioles de poliésteramida, y polioltioéteres. Son preferentes los dioles de polipropilenglicol, tales como VORNANOL P1010, con un peso molecular de 1000, de Dow Chemical Company. Además, puede haber pequeñas cantidades de triol, tal como aceite de ricino o VORANOL CP255. Los poliésteres preferentes pueden ser amorfos o cristalinos, tales como DYNACOLL 7360, 7361, 7250. Los compuestos hidroxílicos opcionales de la segunda etapa estarán presentes en cantidades desde el 5 hasta el 70%.

Cuanto más elevado es el contenido de prepolímero de la primera etapa más alta es la estabilidad térmica del fundido y la resistencia en verde del adhesivo termofusible reactivo. Sin embargo, un incremento en el contenido de prepolímero de la primera etapa causa un incremento en la viscosidad. Esto puede compensarse mediante el uso de polioles de bajo peso molecular en la segunda etapa; polioles con pesos moleculares en el intervalo de 50 a 15.000. Adicionalmente, se pueden usar pequeñas adiciones de triol para aumentar el módulo y mejorar la resistencia al curado a alta temperatura. Esto se hace posible por el efecto de la dilución del prepolímero de alto peso molecular que da buena estabilidad térmica.

Los adhesivos termofusibles reactivos resultantes pueden contener además ingredientes opcionales de adición posterior, tales como un catalizador que mejorará la velocidad de curado del adhesivo. Entre los ejemplos de tales catalizadores se incluyen catalizadores de éter 2,2'-dimorfolinoetilico y éter di-(2,6-dimetilmorfolinoetilico)

El adhesivo puede comprender además otros ingredientes adicionales, tales como promotores de adhesión, diluyentes, plastificantes y cargas. Entre otros ingredientes opcionales se incluyen agentes de extensión de cadena, resinas termoplásticas, antioxidantes, pigmentos, y absorbentes de UV.

### Ejemplos

Las propiedades de tensión, los módulos elásticos, la tensión de fluencia y la elongación de rotura se midieron mediante el recubrimiento de un papel de liberación con un bloque de recubrimiento con adhesivo de termofusible reactivo no curado fundido. Se midieron las dimensiones de las tiras y las películas se estiraron en un tensómetro Instron modelo 4302.

Las DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, Calorimetría de Barrido Diferencial) se midieron en un DSC Mettler Toledo 820.

La viscosidad se midió en un Brookfield Thermosel a 140°C a 1 rpm.

### Ejemplo 1

Las propiedades de un prepolímero preparado mediante la reacción de un adipato de hexanediol con extremos hidroxilo de peso molecular 7200 (DYNACOLL 7361) con 4,4'-MDI en una proporción NCO:OH de 0,9:1 se compararon con una policaprolactona con peso molecular de 37.000 (CAPA 640 de Solvay).

El prepolímero se comparó al CAPA 640 mediante la medida de la exoterma después de enfriar hasta 40°C. El prepolímero tarda 1,5 minutos, aproximadamente, en cristalizar totalmente mientras que el CAPA 640 tarda 4,5 minutos. Véase la figura 1. Esta velocidad aumentada ofrece una ventaja cuando se requiere un endurecimiento rápido.

Se prepararon tiras del prepolímero mediante el recubrimiento con prepolímero fundido de tiras de papel de liberación. Se prepararon tiras de policaprolactona mediante el recubrimiento con gránulos prefundidos sobre papel de liberación. Las propiedades de los adhesivos resultantes se midieron y se compararon al CAPA 640. Los resultados se muestran a continuación:

TABLA 1A

	Módulo elástico (MPas)	Tensión de fluencia (MPas)	Elongación (%)
CAPA 640	195	14,5	>1000
Muestra 1	273	9,6	>800

## ES 2 265 947 T3

TABLA 1B

*DSC*

	Tiempo de enfriado para cristalización a 40°C (min)	Inicio de cristalización en el enfriado (°C)	Delta H (mJ/g)	Pico de Fusión (°C)
CAPA 640	6	34	64,0	55
Muestra 1	1	41	66,6	56,6

### Viscosidad

CAPA 640	164.000 mPas
Muestra 1	98.000 mPas

Las propiedades de tensión del polímero están en el mismo orden que el CAPA 640. La velocidad de cristalización es más alta.

### Ejemplo 2

Se preparó un prepolímero según el Ejemplo 1, utilizando 55 partes de Dynacoll 7361 y 2,0 partes de 4,4'MDI. El prepolímero tiene una viscosidad, medida en un Brookfield Thermosel a 140°C a 1 rpm, de 50.000 mPas a 120°C.

Se añadieron al prepolímero los siguientes polioles y se calentaron en vacío hasta un contenido en agua de <0,05%:

23,8 partes de DYNACOLL 7360

10,0 partes de VORANOL P1010.

Los polioles mezclados se hicieron reaccionar a continuación con un exceso de diisocianato, 9,2 partes de 4,4'MDI, y se dejaron reaccionar durante 30 minutos a 140°C.

El adhesivo resultante tuvo una viscosidad de 50.000 mPas a 120°C; y la estabilidad térmica a 120°C mostró un 14% de incremento en 4 horas.

El análisis de reología CARIMED del enfriamiento de una muestra no curada desde 80°C hasta 20°C se comparó con un adhesivo competitivo que contiene policaprolactona. El desarrollo de  $G'$  and  $G''$  son casi idénticos al enfriar. Véase la figura 2. La abcisa del lado derecho tan-delta es la proporción del módulo de pérdida al módulo de almacenamiento. Cuanto más alto es el valor, más líquida es la muestra. Cuando el valor está por debajo de 1, la muestra es más sólida que líquida. La abcisa del lado izquierdo muestra los valores para  $G'$ , el módulo de almacenamiento, y el módulo de pérdida  $G''$ .

Tal como se puede ver en la figura 2, los valores para  $G'$  y  $G''$  son muy similares por debajo de 36°C, sin embargo, el inicio de cristalización ocurre a una temperatura más alta para el adhesivo de policaprolactona. La razón de la diferencia es la presencia de DYNACOLL 7380 que es un poliéster con un punto de fusión más elevado que el DYNACOLL 7360 y cristaliza a una temperatura más elevada. La observación principal es que los módulos y la proporción de los módulos son similares, mostrando que la muestra con el prepolímero es tan fuerte como una muestra que contiene policaprolactona.

Este adhesivo es adecuado para envolver perfiles en los que la lámina del envoltorio está bajo tensión. El efecto del polímero fuerte es dar un desarrollo de resistencia rápido después de la laminación.

### Ejemplo 3

Se preparó un prepolímero de la primera etapa con 40 partes de DYNACOLL 7361 y 1,0 parte de 4,4'MDI que se combinaron en el recipiente de reacción y se hicieron reaccionar durante 1 hora de 130°C a 150°C. La proporción de NCO/OH fue de 0,7/1. El prepolímero tiene una viscosidad, medida con un Brookfield Thermosel a 140°C a 1 rpm de 18.000 mPas a 120°C.

## ES 2 265 947 T3

Se añadieron los siguientes polioles al prepolímero y se calentaron a vacío hasta una contenido en agua de <0,05%

5	DYNACOLL 7360	5,0
	DYNACOLL 7380	10,0
	PPG 1000	22,0
	ISONATE M143	16,7

El adhesivo resultante tuvo una viscosidad de 18.000 mPas a 120°C

Las propiedades anteriores indican que esta muestra es adecuada para una lámina para envolver perfiles más delgada con menos tensión residual.

REIVINDICACIONES

1. Un prepolímero de poliuretano preparado haciendo reaccionar en primer lugar, un poliéster de adipato de hexanodiol que tiene un peso molecular mayor de 7000 con un poliisocianato o diisocianato en una proporción de NCO:OH de 0,7:1 a 1:0,7 y, a continuación, haciendo reaccionar un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 50 a 15.000.

2. El polímero de la reivindicación 1, en el que los polioles de bajo peso molecular incluyen polioles trifuncionales.

3. El polímero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que los polioles de bajo peso molecular se seleccionan del grupo constituido por poliéster, polidioléteres, polioléteres de polialquilenos, polioles de poliacetal, polioles de poliamida, polioles de poliésteramida, y polioltioéteres, polipropilenglicoles y combinaciones de los mismos.

4. Un adhesivo termofusible reactivo con extremos isocianato que comprende el prepolímero de la reivindicación 1 y di o poliisocianatos adicionales, en el que el prepolímero y los di o poliisocianatos adicionales están en una proporción de NCO:OH de 1,2:1 hasta 3:1.

5. El adhesivo termofusible reactivo de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente un aditivo adicional seleccionado del grupo constituido por catalizador de éter 2,2'-dimorfolinoetilico, catalizador de éter di-(2,6-dimetilmorfolinoetilico), promotores de adhesión, diluyentes, plastificantes, cargas, agentes de extensión de cadena, resinas termoplásticas, antioxidantes, pigmentos, absorbentes de UV y combinaciones de los mismos.

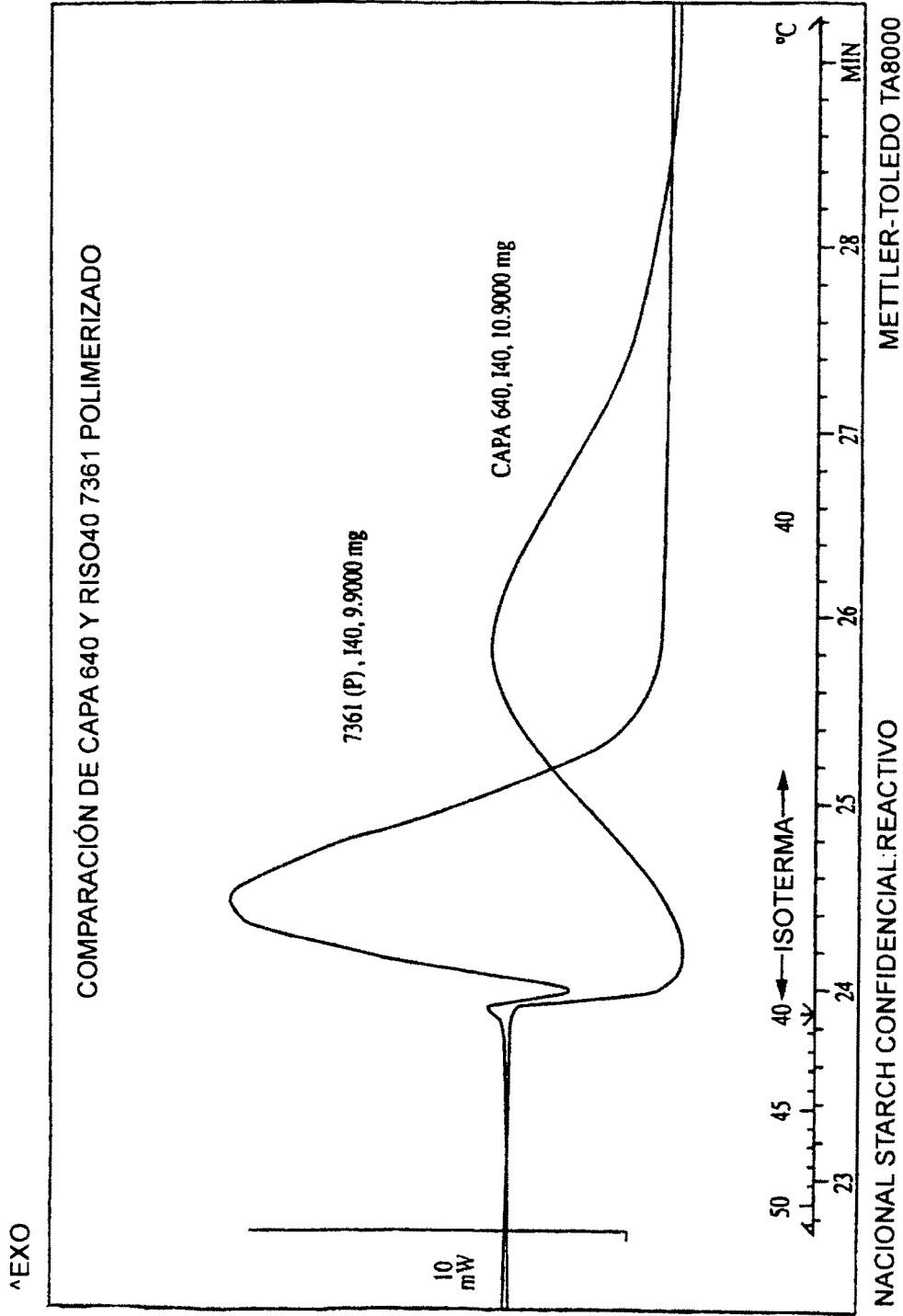


FIG. 1

REÓMETRO CARIMED, ENFRIAMIENTO DESDE 80°C HASTA 20°C,  
MUESTRAS DE ADHESIVO NO CURADO

