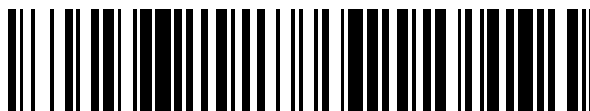


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 346**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

C09J 139/04 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2010 E 10752075 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2459602**

54 Título: **Polímeros olefínicos portadores de grupos asociativos y adhesivos que los comprenden**

30 Prioridad:

28.07.2009 FR 0955270

26.03.2010 FR 1052217

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

04.02.2014

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)

420, rue d'Estienne d'Orves

92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

DEVISME, SAMUEL;

DUFAURE, NICOLAS;

LAURICHESSE, CHRISTIAN y

HIDALGO, MANUEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 441 346 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

Polímeros olefínicos portadores de grupos asociativos y adhesivos que los comprenden.

La presente invención concierne a polímeros olefínicos portadores de grupos asociativos basados en heterociclos nitrogenados, a adhesivos termofusibles que comprenden dichos polímeros, así como a sus procedimientos de obtención.

Las colas o los adhesivos termofusibles son materiales termoplásticos sólidos a temperatura ambiente y que mediante calentamiento se transforman en líquidos viscosos. Estos líquidos viscosos son aplicados sobre un primer sustrato al que recubren con una segunda superficie. Mediante refrigeración se obtiene una adherencia entre el sustrato y la segunda superficie gracias a la capa de adhesivo presente entre ambos. El tiempo abierto es el periodo durante el cual la cola que ha sido aplicada sobre un sustrato, que lo más a menudo es a temperatura ambiente, permanece adhesiva, es decir, el intervalo de tiempo durante el cual se puede aplicar sobre la segunda superficie y mediante refrigeración obtener una adherencia entre sustrato y la segunda superficie. Una vez pasado este periodo de tiempo abierto ya no se puede obtenerse una adherencia suficiente entre el sustrato y la segunda superficie. El tiempo de cuajado es el tiempo mínimo necesario para que la junta de cola asegure la cohesión del conjunto.

Estas colas se designan mediante la abreviatura HMA (hot melt adhesives). La presente invención concierne a este tipo de adhesivos. Estas composiciones adhesivas termofusibles comprenden generalmente dos constituyentes principales: un polímero termoplástico - responsable de las buenas propiedades mecánicas y térmicas y de al menos una parte de las propiedades adhesivas - y una resina taquificante que interviene para mejorar la adhesividad en caliente, la fluidez o el agarre. A menudo se añade un cierto número de aditivos tales como plastificantes, aceites o ceras, estabilizantes, cargas. Las ceras (por ejemplo, las parafinas) permiten ajustar la fluidez, el tiempo abierto y el tiempo de cuajado. Entre los polímeros termoplásticos más utilizados se pueden citar los copolímeros de etileno - acetato de vinilo, etileno - (met)acrilato de alquilo, copolímeros de poliestireno - polibutadieno - poliestireno, poli-alfa-olefina atáctica (APAO), caucho termoplástico, poliamida y otros. Las resinas taquificantes pertenecen principalmente a tres grandes familias: los colofanos (y sus derivados), las resinas terpénicas y las resinas derivadas del petróleo (alifáticas, aromáticas, y otras).

Los inventores han demostrado que la utilización de un polímero olefínico portador de grupos asociativos basados en heterociclos nitrogenados que responde a la fórmula (I), permite mejorar notablemente la adhesión en caliente entre dos soportes.

En particular, los inventores han demostrado que un polímero específico que comprende motivos derivados de la copolimerización entre etileno y al menos un monómero etilénico insaturado portador de grupos asociativos de fórmula (I) basados en heterociclos nitrogenados, permite mejorar la adhesión entre una placa de aluminio y una placa de vidrio, con respecto a los mismos polímeros que no comprenden grupos asociativos. Los inventores han descubierto también que la utilización de este tipo de polímero también permite reducir el tiempo de cuajado y aumentar el tiempo abierto de utilización de los adhesivos definidos anteriormente.

Los inventores han demostrado que dicho polímero permite también mejorar el tiempo de pegado de un adhesivo termofusible que lo comprende, además de una adhesión mejorada. Este polímero permite así reducir la cantidad de resina taquificante que se debe añadir para obtener un nivel de adhesión equivalente a la de un adhesivo habitual. Estos grupos asociativos confieren igualmente una excelente resistencia mecánica al polímero, en particular un aumento de la resistencia a la fluidez alta temperatura, particularmente a unas temperaturas próximas superiores la temperatura de fusión de polímero. Esta propiedad es particularmente interesante en aplicaciones en las que se demanda una mejora en la temperatura. Por ejemplo, este polímero puede ser utilizado como capa en los opérculos utilizados en embalajes alimentarios (bandejas, botes) que experimentan un tratamiento térmico a una temperatura intermedia, tal como la pasteurización. Esta resistencia mejorada a la fluidez permite mejorar así las propiedades de uniformidad de la soldadura en caliente o « hot tack » de una estructura multilaminar. Esta resistencia a la fluidez permite la utilización de dichos polímeros en aplicaciones de formación, llenado y soldadura, o « form fill seal » en las que las soldaduras en caliente son fuertemente solicitadas debido a las grandes cadencias, pero también en los procedimientos de llenado en caliente o « hot filling ».

La invención tiene por tanto por objeto un polímero que comprende motivos derivados de etileno y un monómero portador de grupos asociativos, comprendiendo dicho monómero portador de grupos asociativos:

- (i) un grupo reactivo capaz de polimerizar, que comprende una función etilénica, elegida preferentemente de entre un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida N monosustituída o N,N disustituída, un grupo vinilo, alilo o estirilo;
- y
- (ii) un grupo asociativo que comprende un heterociclo nitrogenado que responde a la fórmula (I).

En el sentido de la presente invención, se entiende por « polímero » un copolímero que comprende motivos de monómeros de al menos dos tipos. El término « polímero » según la invención incluye igualmente copolímeros que pueden comprender motivos de tres tipos diferentes o más. El término « polímero » utilizado en la presente descripción incluye por lo tanto particularmente copolímeros y terpolímeros.

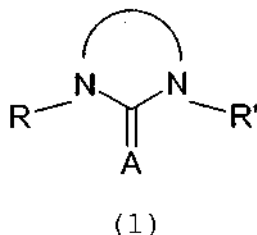
- 5 Los grupos reactivos capaces de polimerizar o las funciones polimerizables, por un lado, y los grupos asociativos por otro lado, del monómero asociativo, pueden estar separados por una cadena de alquileo rígida o flexible, constituida por entre 1 y 30 átomos de carbono, de los cuales algunos pueden estar al menos sustituidos, y eventualmente uno o varios heteroátomos, elegidos en particular de entre azufre, oxígeno y nitrógeno, comprendiendo dicha cadena eventualmente uno o varios puentes éster o amida. Se trata preferiblemente de una
10 cadena de alquilo lineal o ramificada de C₁-C₂₄, preferiblemente de C₁-C₁₀ eventualmente interrumpida por uno o varios átomos de nitrógeno, más preferiblemente de una cadena de alquilo lineal de C₁-C₆.

Dicha cadena rígida o flexible no comprende la función isocianato.

- 15 Por "grupos asociativos", se entiende grupos susceptibles de asociarse entre sí mediante puentes de hidrógeno, uniones iónicas y/o hidrófobas. Se trata de grupos susceptibles de asociarse mediante puentes de hidrógeno que comprenden un heterociclo nitrogenado generalmente de 5 ó 6 átomos, dinitrogenado, y que comprende una función carbonilo. Algunos ejemplos de grupos asociativos utilizables según este modo preferido de la invención son los grupos imidazolidinilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo. Es preferido el grupo imidazolidinilo.

- 20 El grupo reactivo capaz de polimerizar es preferiblemente un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida. Igualmente pueden contemplarse otras funciones etilénicas reactivas en la polimerización, por ejemplo, las funciones o los grupos vinilo.

El monómero portador de grupos asociativos responde a la fórmula (1):



en la que:

- 25 R- designa un grupo de fórmula T-(G)_n- en la que T es un grupo reactivo capaz de polimerizar que comprende una función etilénica elegida preferiblemente de entre un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida N monosustituida o N,N disustituida, un grupo vinilo, alilo o estirilo; n es 0 ó 1 y G es una cadena de alquileo lineal o ramificada de C₁-C₂₄, preferiblemente de C₁-C₁₀ eventualmente interrumpida por uno o varios átomos de nitrógeno, más preferiblemente una cadena de alquileo lineal de C₁-C₆.
30 R' designa un átomo de hidrógeno,
A designa un átomo de oxígeno o de azufre, preferiblemente un átomo de oxígeno.

Algunos ejemplos preferidos de monómeros portadores de grupos asociativos son metacrilato de etilimidazolidona y metacrilamida de etilimidazolidona.

El metacrilato de etilimidazolidona puede prepararse según el procedimiento descrito en la solicitud EP0829475.

La metacrilamida de etilimidazolidona puede prepararse según el procedimiento descrito en la solicitud US 2727016.

- 35 Preferiblemente, dicho monómero portador de grupos asociativos no comprende la función isocianato, y de forma muy preferida, dicho monómero portador de grupos asociativos está constituido exclusivamente por un grupo reactivo tal como el definido anteriormente y por un heterociclo nitrogenado.

- 40 Los polímeros según la invención pueden comprender otros monómeros además de etileno y los monómeros asociativos definidos anteriormente. Estos monómeros se designan en la presente descripción como « otros monómeros », es decir, monómeros que no comprenden etileno ni grupos asociativos. Puede tratarse, por ejemplo:

▪ de un ácido carboxílico insaturado tal como ácido acrílico o ácido metacrílico. La cantidad de ácido carboxílico insaturado es generalmente inferior al 50% de la masa total de polímero, y puede estar comprendida entre el

intervalo que varía entre el 5 y el 40%;

5 ▪ de un éster de un ácido carboxílico insaturado tal como acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo. Las cadenas de alquilo de los (met)acrilatos son lineales o ramificadas y pueden tener hasta 30 átomos de carbono, por ejemplo, entre 1 y 10 átomos de carbono. Se pueden citar como cadenas de alquilo metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo. Se prefieren los (met)acrilatos de metilo, de etilo, de n-butilo y de 2-etilhexilo como ésteres insaturados del ácido carboxílico. La cantidad de éster del ácido carboxílico insaturado es generalmente inferior al 50% de la masa total del polímero y puede estar comprendida en el intervalo que varía entre el 5 y el 40%;

10 ▪ de un éster vinílico de un ácido carboxílico que comprende preferiblemente entre 4 y 40 átomos de carbono, por ejemplo, entre 4 y 10 átomos de carbono. Como ejemplo de ésteres vinílicos de un ácido carboxílico, se pueden citar acetato de vinilo, versatato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo o maleato de vinilo. Se prefiere el acetato de vinilo como éster vinílico de un ácido carboxílico. La cantidad del éster vinílico de un ácido carboxílico es generalmente inferior al 50% de la masa total del polímero y puede estar comprendida en el intervalo que varía entre el 5 y el 40%;

15 ▪ de una alfa-olefina, siendo ésta diferente del etileno, que comprende preferiblemente entre 3 y 50 átomos de carbono, más preferiblemente entre 4 y 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente entre 6 y 10 átomos de carbono. Como ejemplo de alfa-olefina, se pueden citar propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno. La cantidad de alfa-olefina es generalmente inferior al 10% de la masa total del polímero y puede estar comprendida en el intervalo que varía entre el 0, 1 y el 5%;

20 ▪ de un dieno, que comprende preferiblemente entre 3 y 50 átomos de carbono, más preferiblemente entre 3 y 20 átomos de carbono. Como ejemplo de dieno, se pueden citar butadieno o etilideno norborneno. La cantidad de dieno es generalmente inferior al 10% de la masa total del polímero y puede estar comprendida en el intervalo que varía entre el 0,1 y el 5%;

25 ▪ de un anhídrido de un ácido carboxílico insaturado que comprende preferiblemente entre 4 y 30 átomos de carbono. Se pueden citar como anhídrido de un ácido carboxílico insaturado anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico. Se prefiere el anhídrido maleico como anhídrido de un ácido carboxílico insaturado. La cantidad de un anhídrido de un ácido carboxílico insaturado es generalmente inferior al 10% de la masa total del polímero y puede estar comprendida en el intervalo que varía entre el 0,1 y el 5%;

30 ▪ de un epóxido insaturado que comprende preferiblemente entre 4 y 30 átomos de carbono. Puede tratarse de ésteres o de éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidil éter, vinilglicidil éter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo. Igualmente puede tratarse de ésteres y de éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidil éter, ciclohexeno-4, 5-diglicidilcarboxilato, carboxilato de ciclohexeno-4-glicidilo, carboxilato de 5-norborneno-2-metil-2-glicidilo y endocisbicciclo(2,2,1)-5-hepteno-2, dicarboxilato de 3-diglicidilo. Se prefiere el metacrilato de glicidilo como epóxido insaturado. La cantidad de epóxido insaturado es generalmente inferior al 10% de la masa total del polímero y puede estar comprendida en el intervalo que varía entre el 0,1 y el 5%.

40 Según una variante preferida de la invención, el polímero comprende otros monómeros elegidos de entre ésteres vinílicos de un ácido carboxílico o ésteres de un ácido carboxílico insaturado. Según esta variante, el polímero objeto de la invención puede ser un polímero derivado de la polimerización de monómeros que comprenden:

45 ▪ etileno;
 ▪ el monómero asociativo, preferiblemente metacrilato de etilimidazolidona o metacrilamida de etilimidazolidona;
 ▪ y al menos otro monómero elegido de entre acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, de etilo, de n-butilo y de 2-etilhexilo.

El polímero objeto de la invención puede ser un polímero derivado de la polimerización de monómeros que comprenden, en masa con respecto a la masa total de polímero:

50 - del 35 al 99.98% de etileno, preferiblemente del 55 al 89.9%;
 - del 0.01 al 20% de al menos un monómero asociativo, preferiblemente del 0,1 al 10%;
 - del 0,01 al 50% de al menos otro monómero que no es un monómero asociativo ni de etileno, preferiblemente del 10 al 40%.

Preferentemente, dicho otro monómero se elige de entre ésteres de un ácido carboxílico insaturados y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos insaturados y sus mezclas.

55 Las cantidades de los diferentes monómeros presentes en el copolímero pueden medirse mediante espectroscopía infrarroja utilizando la norma ISO 8985 (1998).

Según la invención, para obtener el polímero que comprende grupos asociativos, dichos monómeros portadores del polímero son introducidos durante la polimerización, mezclados con etileno, y eventualmente otros monómeros

utilizados para construir el polímero. Así, los monómeros portadores de grupos asociativos se insertan en el propio esqueleto de las cadenas de polímero portando dichos grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado.

Así puede obtenerse el polímero objeto de la invención mediante polimerización según un procedimiento original realizado bajo presión, según se indica a continuación.

- 5 Los polímeros se preparan mediante un procedimiento de polimerización radicalaria bajo alta presión. La polimerización puede realizarse, por ejemplo, en un reactor autoclave agitado o tubular.

La presión en el interior del reactor está comprendida generalmente entre 1.000 y 3.000 bar, preferiblemente entre 1.500 y 2.500 bar.

- 10 La temperatura durante el inicio de la reacción está comprendida generalmente entre 100 y 300°C, ventajosamente entre 100 y 170°C. La temperatura máxima de reacción está comprendida entre 180 y 300°C y de forma preferida está comprendida entre 180 y 260°C.

- 15 La copolimerización se realiza generalmente introduciendo el etileno, el monómero asociativo y eventualmente otros monómeros y un iniciador de la polimerización, a presión elevada en un reactor autoclave o tubular a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C, siendo la cantidad de los componentes portadores de grupos asociativos preferiblemente de hasta el 20% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros (de etileno y otros comonómeros) introducidos en el reactor. Cuando se utiliza un reactor tubular, preferiblemente, la introducción de la mezcla de etileno, los monómeros y el iniciador de la polimerización se realiza en la entrada del reactor tubular, y eventualmente en al menos cuatro puntos de inyección situado a lo largo del reactor tubular, se habla entonces de una técnica de inyección multipunto.

- 20 Con los monómeros y el iniciador se puede utilizar igualmente un agente de transferencia en unas proporciones molares inferiores al 1%. Estos agentes de transferencia, que permiten controlar las masas moleculares, son en general aldehídos o cetonas alifáticas, se pueden citar, por ejemplo, propanaldehído o MEK (Metil Etil Cetona).

La cantidad de iniciador varía entre 10 y 1.000 ppm con respecto a los monómeros introducidos.

- 25 Como iniciador de la polimerización podría utilizarse cualquier compuesto orgánico e inorgánico que libere radicales libres en las condiciones de la reacción, preferiblemente se utilizan mezclas de compuestos que comprenden un agrupamiento peróxido. De entre las familias de peróxidos utilizadas se pueden citar, por ejemplo: los peroxiésteres, los diacilos, los percarbonatos, los peroxicetales, los dialquilos y los hidroperóxidos.

- 30 Los peróxidos bien adaptados son, por ejemplo, el peroxineodecanoato de terc-butilo, el peroxi 2 hexanoato de terc-butil etilo, el hexanoato de terc-butilperoxi-3, 5, 5-trimetilo, el peroxipivalato de terc-butilo, el peróxido de di-terc-butilo.

- 35 Así, la invención tiene todavía por objeto un procedimiento de preparación de polímeros tales como los definidos anteriormente, mediante una copolimerización radicalaria a alta presión efectuada introduciendo el etileno, un monómero portador de grupos asociativos, eventualmente uno o varios de otros monómeros, un iniciador de la polimerización y eventualmente un agente de transferencia, en un reactor tubular a una presión comprendida entre 1.000 y 3.000 bar, a una temperatura comprendida entre 80 y 325°C, siendo la cantidad de monómeros portadores de grupos asociativos introducidos de hasta el 20% en masa con respecto a la masa total de la mezcla de etileno y de monómeros portadores de grupos asociativos introducidos.

- 40 El número de grupos asociativos portados por el polímero en esta forma de ejecución según la invención puede ajustarse simplemente variando la cantidad de monómero portador de grupos asociativos o el tiempo y la temperatura de la reacción. En general se prefiere que la cantidad de monómero asociativo represente del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 0.2% al 15%, preferiblemente del 0.2% al 10% en peso con respecto al peso de polímero y/o que el número medio de grupos asociativos por cadena de polímero esté comprendido entre 1 y 200, de preferiblemente entre 1 y 100, y de la forma más preferida entre 1 y 50 o entre 1 y 30.

- 45 Se ha destacado que el polímero objeto de la invención permite mejorar la adhesión entre dos soportes con respecto a los mismos polímeros que no portan grupos asociativos. Los inventores han demostrado que un polímero así permite mejorar también el tiempo de pegado de un adhesivo termofusible que lo comprenda.

La presente invención tiene por lo tanto igualmente como objeto la utilización de un polímero que comprende monómeros asociativos tales como los descritos anteriormente, para mejorar el comportamiento cohesivo y adhesivo en función de la temperatura de composiciones adhesivas de las que pueda formar parte.

- 50 La invención tiene además como objeto un adhesivo termofusible que comprende un polímero tal como el definido

anteriormente, así como la utilización de un polímero tal como al definido anteriormente, para la fabricación de un adhesivo termofusible.

Preferiblemente, los adhesivos termofusibles que comprenden el polímero de la invención comprenden además al menos una resina taquificante.

5 Estos adhesivos son generalmente depositados en caliente sobre un sustrato.

Las resinas taquificantes que convienen son, por ejemplo, colofano, ésteres de colofano, colofano hidrogenado, politerpenos y derivados, resinas de petróleo aromáticas o alifáticas, resinas cíclicas hidrogenadas. Estas resinas tienen típicamente una temperatura de reblandecimiento de anillo y bola entre 25°C y 180°C, y preferiblemente entre 50°C y 135°C.

10 Otros ejemplos de derivados de colofanos se describen en ULLMAN'S Vol. A 23 págs. 79 - 86. Como derivados de colofanos se pueden citar aquellos obtenidos mediante hidrogenación, deshidrogenación, polimerización, esterificación. Estos derivados pueden ser utilizados como tales o en forma de ésteres de polioles, tales como los ésteres de pentaeritrol, polietilenglicol y glicerol.

Como resina taquificante se pueden citar también los dicitropentadienos.

15 La presencia de un polímero portador de grupos asociativos en el adhesivo objeto de la invención permite mejorar la adhesión sobre diferentes sustratos (vidrio, metal, papel, polímero en película (poliéster)).

Así, en un modo de realización preferido de la invención, el adhesivo comprende entre 1 y 70 partes de resina taquificante por 100 partes de mezcla de polímero y de resina, y preferiblemente entre 20 y 50 partes de resina por 100 partes de mezcla de polímero y de resina.

20 Los adhesivos objeto de la invención pueden comprender además uno o varios plastificantes como aditivo.

Los plastificantes que pueden utilizarse en los adhesivos de la invención son, por ejemplo, aceites minerales parafínicos aromáticos o nafténicos. Esencialmente sirven para disminuir la viscosidad y aportar adhesividad. La cantidad de plastificante puede estar comprendida entre 10 y 30 partes por 100 partes de la mezcla de adhesivo.

25 Como plastificantes todavía se pueden citar los ftalatos, los azelatos, los adipatos, el fosfato de tricresilo y los poliésteres.

Los adhesivos de la invención pueden comprender igualmente cargas y estabilizantes como aditivos.

30 Como ejemplo de carga se pueden citar sílice, aluminio, vidrio, bolas de vidrio, carbonatos de calcio, fibras e hidróxidos metálicos. Estas cargas no deben reducir demasiado la adhesividad ni las propiedades mecánicas o adhesivas de la cola tras su aplicación. La cantidad de cargas puede representar hasta 100 partes por 100 partes de adhesivo.

Se recomienda añadir estabilizantes tales como antioxidantes; se pueden utilizar los antioxidantes habituales de termoplásticos.

35 Los adhesivos de la invención se preparan mediante la mezcla en estado fundido a unas temperaturas comprendidas entre 120°C y 200°C hasta que se obtiene una mezcla homogénea. La duración de la mezcla puede ser del orden de 30 minutos hasta 3 horas. Se pueden utilizar los dispositivos habituales para elaborar termoplásticos tales como mezcladores internos, extrusionadoras, cilindros. Igualmente se pueden utilizar cubas calentadas y convenientemente agitadas cuando la fluidez en estado fundido de las formulaciones adhesivas lo permita.

Se ha destacado que el polímero objeto de la invención permite mejorar la adhesión en caliente entre dos soportes.

40 Así, un polímero portador de grupos asociativos tal como el descrito anteriormente, puede utilizarse para mejorar la adhesión y/o la formación del adhesivo; en otros términos, se obtiene un pegamento con un tiempo de cuajado más corto para la misma eficacia y una facilidad aplicación (mejor agarre sobre el vidrio, aspecto de gel que favorece el depósito sobre el sustrato durante el recubrimiento (menos filamentos de materia), lo que permite reducir la cantidad de resina taquificante que se va a utilizar para obtener las propiedades deseadas.

45 La adición de estos grupos asociativos también puede permitir mejorar la cohesión de las colas y los adhesivos, hacer que la capa de cola sea más resistente, por ejemplo, limitando el desgarramiento durante la aplicación de una

tensión. Al contrario que las colas reticuladas conocidas, el adhesivo objeto de la presente invención puede volverse a formar a alta temperatura gracias a sus uniones termorreversibles. Estos grupos asociativos también pueden conferir al adhesivo una mejor resistencia a los disolventes.

5 La presente invención tiene igualmente por objeto la utilización de un adhesivo como el descrito anteriormente para la fabricación de etiquetas, de adhesivos para unir dos hojas o capas de papel entre ellas o bien una hoja o una capa de papel con otro objeto, tal como una bolsa de plástico o de papel plastificado, colas termofusibles estructurales o de reparación utilizables en la construcción, el bricolaje, la fabricación de objetos, también se incluyen artículos de higiene tales como pañales o compresas desechables, también se incluyen igualmente piezas componentes de vehículos, de barcos, de aviones, y también se incluyen artículos de vestido o de decoración tales como zapatos, ropa, muebles y objetos decorativos, también se incluyen artículos de ofimática como portapapeles, lámparas, así como cualquier otra aplicación que necesite el ensamblaje de dos superficies sin la utilización de un vehículo líquido (agua o disolvente). Igualmente se podrá, gracias a los adhesivos termofusibles de la invención, portadores de grupos asociativos, efectuar pegados sobre superficies difíciles, como el cartón y los pavimentos de suelo.

15 La presente invención tiene igualmente por objeto la utilización de un adhesivo como el descrito anteriormente para unir o pegar entre sí materiales, por ejemplo, en forma de hojas, de naturaleza química idéntica o diferente, elegidos de entre materiales plásticos, en particular basados en tereftalato de polietileno (PET) y otros poliésteres, polipropileno, polietileno, PVC, ABS, PMMA y policarbonato, madera, elastómeros, textiles, papel, cartón, vidrio y metal, por ejemplo, aluminio.

20 De forma más general, el polímero objeto de la invención puede ser utilizado en cualquiera de las aplicaciones habituales de las poliolefinas funcionales.

La invención se comprenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos, proporcionados con fines ilustrativos únicamente y que no tienen la intención de restringir el ámbito de la invención, definido por las reivindicaciones anexas.

25 **Ejemplo 1: preparación de un polímero según la invención**

Los polímeros se preparan mediante un procedimiento de polimerización radicalaria bajo alta presión en un reactor tubular de 233 cm³. En el reactor se introducen etileno, acetato de vinilo (denominado VA) y monómeros elegidos de entre Norsocryl® 104 (mezcla al 50% en peso de metacrilato de etilimidazolidona, denominado MEIO, y metacrilato de metilo), Norsocryl® 105 (mezcla al 40% en peso de MEIO y al 60% de acrilato de 2-etilhexilo, denominado AE2H) y metacrilato de metilo (denominado MAM) (las diferentes composiciones de los polímeros obtenidos se recogen en la tabla, a continuación) en presencia de un iniciador de la polimerización, que es una mezcla de Luperox® 10 / Luperox® 26 / Luperox® 270 en una proporción de 88 / 32 / 12 (% en masa) y de 3.000 ppm de un agente de transferencia (propanal).

La presión se fija a 2 x 10⁸ Pa y la temperatura inicial a 135°C.

35 Los productos con la denominación comercial Norsocryl y Luperox pueden obtenerse en la compañía Arkema.

Los productos obtenidos presentan las siguientes características, recogidas en la tabla 1.

Tabla 1

Ref. ensayos	VA	MEIO	MAM	AE2H	Peróxido inyectado ppm peso	Presión (Pa)	Tmáx de polimerización (en °C)	Índice de conversión (en %)
T08 / E -VA / 46	28				130	2 x 10 ⁸	235	12.91
T08 / E -VA-MAM / 1	27.6		0.48		130	2 x 10 ⁸	210	12.8
T08 / E -VA-MAM-MEIO / 1	28.1	0.48	0.48		131.5	2 x 10 ⁸	200	9.29
T08 / E -VA-MAM-MEIO / 2	27.7	0.24	0.24		128.2	2 x 10 ⁸	225	11.49
T08 / E -VA-MAM-MEIO / 3	28.1	0.12	0.12		132.5	2 x 10 ⁸	238	13.48
T08 / E -VA-AE2H-MEIO / 1	28.1 3	0.48		0.72	131.1	2 x 10 ⁸	205	10.85

En la que:

- VA significa: monómero de acetato de vinilo inyectado (% en peso)
- MEIO significa: monómero de metacrilato de etilimidazolidona inyectado (% en peso)
- MAM significa: monómero de metacrilato de metilo inyectado (% en peso)
- 5 - AE2H significa monómero de acrilato de 2-etilhexilo inyectado (% en peso)

Las características de los productos obtenidos se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Referencias	% en masa de VA RMN	% en masa de MAM RMN	% en masa de MEIO RMN	% en masa de AE2H RMN	Melt Index 190°C - 2.16 kg en g/10 min
T08 / E-VA / 46	26.9	/			406
T08 / E-VA-MAM / 1	26.7	3.8			350
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 1	26.1	4.7	4		230
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 2	26.2	1.8	1.3		261
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3	27.1	0.8	0.5		387
T08 / E-VA-AE2H-MEIO / 1	25.6		4	4.6	265

Ejemplo 2: preparación de formulaciones hot melt

10 Las formulaciones hot melt realizadas han sido las siguientes:

- 35 % de uno de los polímeros cuya síntesis se ha descrito en el ejemplo precedente;
- 50 % de resina Escortez® 5600 (resina alifática, comercializada por la compañía Exxon);
- 15 % de cera Sasolwax® H1 (cera Fischer-Tropsch comercializada por la compañía Sasol).

15 La formulación se estabiliza con un 0.2% de un antioxidante Irganox® 1010 comercializado por la compañía CIBA-GEIGY.

La formulación se realiza mezclando los 3 componentes a una temperatura de 170°C durante 30 min, y después con agitación manual (3 veces) durante un mínimo de una hora.

Ejemplo 3: pruebas de adhesión entre vidrio y aluminio

Se ha evaluado la adhesión de las formulaciones hot melt descritas en el ejemplo 2 entre vidrio y aluminio.

20 Se han preparado películas con las composiciones descritas anteriormente mediante recubrimiento a 170°C, con una velocidad del agitador automático (« aplicador automático de película » de la marca BRAIVE instrument) fijada a 6 cm/s.

Las películas se dejan enfriar a la temperatura ambiente.

25 A continuación se efectúa un recubrimiento sobre una hoja de aluminio de 100 micrómetros. La superficie es de 225 cm² (15 x 15 cm²), el gramaje final es de 35 - 38 g / m², es decir, 0,85 g para la superficie de 225 cm². A continuación se cortan bandas de 25 mm de largo con ayuda de una cortadora de bandas.

Las formulaciones de HMA comprenden un polímero con motivos basados en MEIO que presentan un aspecto de "gel" que, tras el recubrimiento favorece el depósito, hay menos hilos de materia que en las formulaciones que utilizan los polímeros sin MEIO. Este punto representa una primera ventaja común de los polímeros objeto de la

invención.

A continuación se ha realizado un pegado en placas de vidrio de 3 mm de espesor mediante presión a 150°C bajo 800 dN durante 4 minutos. Los productos se enfrían a continuación colocándolos en una placa de acero inoxidable con un peso encima de 5 kg, todo al aire. El espesor final de la junta de cola es de 30 micrómetros.

- 5 A continuación se realizan pruebas de peladura a 90°C con la ayuda de un aparato de tracción de la marca Zwick. Se observa que todas las formulaciones que comprenden un polímero según la invención, en este caso, polímeros que comprenden motivos MEIO, presentan una fuerza de peladura comparable y superior a la obtenida para el copolímero de referencia, sin MEIO.

Este resultado está ilustrado en la siguiente tabla 3.

10 Tabla 3

Formulaciones hot melt que comprenden los siguientes polímeros	Adhesión (prueba de peladura a 90°C) en N / 25 mmm	Desviación típica
T08 / E-VA / 46	4.5	0.4
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3 (0,5% de MEIO)	6.8	0.4
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 2 (1.3% de MEIO)	6.5	0.6
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 1 (4% de MEIO)	6.9	1.2
T08 / E-VA-AE2H-MEIO / 1 (4% de MEIO)	6.8	1

- 15 Iguualmente observamos una ruptura adhesiva en el lado del aluminio para los productos sin MEIO, mientras que para los productos que comprenden los polímeros con los motivos de MEIO observamos una ruptura cohesiva, prueba del mejor pegado aportado por los polímeros con motivos basados en MEIO. Los polímeros con motivos basados en MEIO presentan igualmente un mejor agarre del vidrio a pesar de una viscosidad más elevada. El producto con MAM y sin MEIO presenta una fuerza de peladura (no representada) aun más débil que el E-VA / 46 (el polímero de referencia).

Ejemplo 4: formulaciones hot melt que comprenden los copolímeros de la invención como aditivos y pruebas de adhesión entre vidrio y aluminio.

- 20 Se preparan formulaciones de la misma forma que las del ejemplo 2, con la diferencia de que los copolímeros que comprenden los motivos basados en MEIO ya no se utilizan como el único copolímero, sino como aditivo de un polímero de referencia (E-VA / 46). La siguiente tabla 4 presenta las proporciones entre el E-VA / 46 y el copolímero de la invención utilizadas en las formulaciones (el contenido global en copolímero es el mismo que el del ejemplo 2).

- 25 Se realizan las pruebas de adhesión siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Los resultados figuran en la misma tabla 4.

Tabla 4

Componente 1	%	Componente 2	%	Adhesión (prueba de peladura a 90°C) en N/25 mmm
T08 / E-VA / 46	100			4.5
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3	100			6.8
T08 / E-VA / 46	75	T08 / E-VA-MAM-MEIO / 2 (1.3% de MEIO)	25	8.6
T08 / E-VA / 46	75	T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3 (0.5% de MEIO)	25	5.8
T08 / E-VA / 46	75	T08 / E-VA-AE2H-MEIO / 1 (4% de MEIO)	25	6

Observamos que incluso con aditivo, los copolímeros de la invención mejoran la adhesión, incluyendo unas cantidades globales muy bajas de MEIO en las formulaciones.

Ejemplo 5: estudio del tiempo de pegado

El tiempo de pegado se define como la diferencia entre el tiempo abierto TO y el tiempo de cuajado TP, cuanto mayor sea este tiempo, mayor será la flexibilidad en la aplicación industrial.

Para medir estos tiempos se han utilizado las siguientes técnicas:

- 5 Para la medición del tiempo de cuajado, se fija el tiempo abierto en 0.6 s: la medición es validada cuando se obtiene un 90% de desfibrado para al menos 3 cartones de 5 (esta prueba se realiza en 5 probetas).

Para la medición del tiempo abierto, fijamos el tiempo cerrado en 10 s y el tiempo abierto se corresponde con el tiempo máximo en el que observamos más del 90% de desfibrado para al menos 3 ensayos de 5.

Estas mediciones se realizan con un aparato de la marca OLINGER.

- 10 Se presentan los tiempos medidos para las formulaciones del ejemplo 4, y para una formulación del ejemplo 2 en la siguiente tabla 5. Podemos constatar que la utilización del copolímero de la invención, bien como único polímero o bien como aditivo del polímero de referencia, permite aumentar significativamente el tiempo de pegado.

Tabla 5

Componente 1	%	Componente 2	%	Tiempo abierto (s)	Tiempo de cuajado (s)
E-VA / 46	100			14	9
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3	100			16	4
T08 / E-VA / 46	75	T08 / E-VA-MAM-MEIO / 2 (1.3% de MEIO)	25	15	4
T08 / E-VA / 46	75	T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3 (0.5% de MEIO)	25	15	4
T08 / E-VA / 46	75	T08 / E-VA-AE2H-MEIO / 1 (4% de MEIO)	25	15	5

15 **Ejemplo 6: pruebas de alargamiento hasta la ruptura de un copolímero de la invención**

Se ha efectuado una prueba de fluidez en un DMA Q800 de TA Instruments a 60°C imponiendo una fuerza tensional de 0,01 MPa.

Según este procedimiento se estudian el E-VA / 46, el E-VA-MAM / 1 y el E-VA-MAM-MEIO / 1, cuyas síntesis son descritas en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla 6.

- 20 Constatamos que el polímero portador de grupos asociativos (E-VA-MAM-MEIO / 1) puede sufrir las deformaciones más importantes sin romperse. El producto con MEIO fluye también más despacio que el idéntico sin MEIO (E-VA-MAM / 1).

Tabla 6

El tamaño de las probetas ensayadas es de 10 x 4 x 3,5 mm		
	Alargamiento hasta la ruptura %	Tiempo (min)
T08 / E-VA-MAM / 1	10	20
T08 / E-VA-MAM-MEIO / 1	> 17 (sin ruptura antes de finalizar la prueba)	190
T08 / E-VA / 46	6	20

25 **Ejemplo 7 formulaciones hot melt que comprenden los polímeros de la invención como aditivos y pruebas de adhesión sobre PET.**

Se preparan copolímeros según el modo de obtención del polímero T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3 del ejemplo 1. El contenido final en MEIO obtenido se determina en 0,6% mediante RMN. A continuación se prepara una formulación hot melt con este copolímero según el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

ES 2 441 346 T3

A continuación este hot melt es enlucido sobre una superficie de 15 x 15 cm² de PET con un espesor de 15 µm. La película depositada sobre la superficie tiene una masa de 1 gramo. El conjunto se prensa a 140°C bajo 800 dN durante 2 minutos, después se coloca sobre una placa de acero inoxidable recubierta con un peso de 5 kg y refrigerada con la ayuda de una corriente de aire.

- 5 La estructura enlucida es recubierta con una misma hoja de PET de 50 µm de espesor, el modo de prensado y de refrigeración es el mismo que el descrito anteriormente en el ejemplo 3. El espesor final de la junta de hot melt es de 40 - 45 µm.

A continuación se cortan bandas de 25 mm de largo en esta estructura en « sándwich ».

- 10 Se preparan estructuras equivalentes con los hot melt basados en los copolímeros T08 / E-VA / 46 y T08 / E-VA-MAM / 1 del ejemplo 1.

La adhesión entre las 2 bandas de PET de estas 3 series de muestras se ha evaluado a continuación con la ayuda de un dinamómetro Zwick® según un procedimiento preparado para las peladuras de estructuras flexibles: la peladura se realiza con un ángulo de 180°C entre las bandas de PET.

La prueba proporciona los resultados presentados en la siguiente tabla 7:

15

Tabla 7

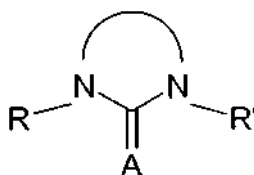
Estructura basada en copolímero	T08 / E-VA / 46	T08 / E-VA-MAM / 1	T08 / E-VA-MAM-MEIO / 3
Fuerza de peladura (N/25 mm)	0,2	0,2	0,4

Constatamos que la utilización del polímero según la invención permite alcanzar unas fuerzas de pegado mucho más elevadas sobre PET.

REIVINDICACIONES

1. Polímero que comprende motivos derivados del etileno y de un monómero portador de grupos asociativos, comprendiendo dicho monómero portador de grupos asociativos:

- 5 (i) un grupo reactivo capaz de polimerizar que comprende una función etilénica elegida preferiblemente de entre un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida N monosustituida o N,N disustituida, un grupo vinilo, alilo o estirilo; y
 (ii) un grupo asociativo que comprende un heterociclo nitrogenado; y respondiendo dicho monómero portador de grupos asociativos a la fórmula (1):



10

en la que:

- 15 R- designa un grupo de fórmula T-(G)_n- en la que T es un grupo reactivo capaz de polimerizar que comprende una función etilénica elegida preferiblemente de entre un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida N monosustituida o N,N disustituida, un grupo vinilo, alilo o estirilo; n es 0 ó 1 y G es una cadena de alquileo lineal o ramificada de C₁-C₂₄, preferiblemente de C₁-C₁₀ eventualmente interrumpida por uno o varios átomos de nitrógeno, más preferiblemente una cadena de alquileo lineal de C₁-C₆.
 R' designa un átomo de hidrógeno,
 A designa un átomo de oxígeno o de azufre, preferiblemente un átomo de oxígeno.

20 2. Polímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el grupo asociativo se elige de entre un grupo imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo.

3. Polímero según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** los monómeros asociativos se eligen de entre el metacrilato de etilimidazolidona y metacrilamida de etilimidazolidona.

4. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** comprende además monómeros de un ácido carboxílico insaturado, o derivados de un ácido carboxílico insaturado.

25 5. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** comprende además monómeros de un éster vinílico.

6. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** comprende además monómeros de anhídrido maleico o y/o un epóxido insaturado.

30 7. Cola o adhesivo termofusible que comprende un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y al menos una resina taquificante.

8. Adhesivo según la reivindicación 7 que comprende además un aditivo elegido de entre un plastificante, una carga, un estabilizante y sus mezclas.

35 9. Procedimiento de preparación de polímeros tales como los definidos en las reivindicaciones 1 a 6 anteriormente, mediante una copolimerización radicalaria a alta presión efectuada introduciendo el etileno, un monómero portador de grupos asociativos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y un iniciador de la polimerización, en un reactor tubular a una presión comprendida entre 10⁸ y 3 x 10⁸ Pa, a una temperatura comprendida entre 80 y 325°C, siendo la cantidad de monómeros portadores de grupos asociativos introducidos de hasta el 20% en masa con respecto a la masa total de la mezcla de etileno y de monómero portador de grupos asociativos introducidos.

10. Utilización de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de un adhesivo.