

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 271**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2012 E 12783240 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2788445**

54 Título: **Composición de adhesivo de fusión en caliente reactivo de dos componentes**

30 Prioridad:

06.12.2011 DE 102011087834

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

17.11.2015

73 Titular/es:

**HENKEL AG&CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BUTTERBACH, RÜDIGER;
KOPANNIA, SIEGFRIED;
SCHUBERT, CARSTEN y
SIEPENKOTHEN, JUDITH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 551 271 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

Composición de adhesivo de fusión en caliente reactivo de dos componentes

La invención se refiere a una composición de adhesivo de fusión en caliente que contiene dos polímeros diferentes que comprenden grupos reactivos entre sí, y estos polímeros se mezclan y reaccionan entre sí durante la fusión. Además, se describe un procedimiento en el que un sustrato termoencogible está unido con adhesivo a un objeto bajo calor.

Los procedimientos para la unión con adhesivo y el sellado de diversos sustratos son bien conocidos. También se utilizan tales procedimientos, por ejemplo, con el fin de conectar entre sí conexiones de tubos, conexiones de cables o uniones de cables, y para el sellado contra influencias externas. Se pueden utilizar sistemas de polímeros sin reticulación o con reticulación, estos se aplican por lo general en caliente, de modo que se pueden rellenar las posibles cavidades.

El documento WO 2000/137119 describe un sistema de unión adhesiva en el que en el lado interior de un sustrato se aplica un adhesivo térmicamente conductor, dicho adhesivo se pone en contacto con una envoltura exterior que constituye un segundo sustrato, y la envoltura exterior se contrae a continuación, por la acción del calor. En este caso, se describen como adhesivos los adhesivos térmicamente conductores, en donde la conductividad se produce por la adición de carbono, metal, óxidos metálicos y polvos similares.

El documento de EE.UU. 5470622 describe un método para conectar objetos, en el que un adhesivo reactivo se aplica sobre un sustrato, un sustrato externo producido a partir de un material termomoldeable se conecta al mismo y el sustrato exterior se contrae sobre el objeto interno por calentamiento. Aglutinantes termoplásticos amorfos, por ejemplo, poliestireno, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos y poliacrilatos, se describen en ese caso como adhesivos.

El documento WO 2009/037433 describe un objeto tubular, termorretráctil que se puede aplicar alrededor de un alambre interior como material de relleno. Incluye en el lado interior una capa capaz de fluir cuando está caliente, que puede consistir, por ejemplo, en copolímeros EVA. No se dan más detalles sobre la composición del adhesivo.

Como adhesivos y selladores se conocen, por ejemplo, materiales de 1 componente reactivo que se pueden reticular, por ejemplo, con la humedad. También es conocido que se utilizan materiales de 2 componentes, que se reticulan después de un corto tiempo, después de la mezcla y la aplicación en el lugar de adhesión. Los materiales 1-K (de un componente) que tienen grupos que son reactivos con la humedad, se pueden almacenar en estado anhidro. Se requiere también un envasado complejo correspondiente y una aplicación de estos materiales. Si se emplean materiales de 2 componentes, se deben mezclar antes de la unión. A fin de lograr una resistencia planificada, es necesario asegurarse de que se mantiene una relación de mezcla predefinida. Esto se puede lograr mediante el uso de un equipamiento, pero este tipo de aparatos de mezcla son caros. Una desventaja adicional es que estos materiales son frecuentemente líquidos incluso a temperatura ambiente. La reticulación para producir un material adhesivo sólido, requiere un tiempo de reacción. Durante ese tiempo, los sustratos que se van a pegar se pueden mover uno hacia el otro, por lo que aún no es posible un procesamiento adicional.

Si se utilizan polímeros que no se reticulan, por ejemplo, adhesivos de fusión en caliente, por lo general no requieren condiciones especiales de almacenamiento. Cabe señalar, sin embargo, que en algunas circunstancias, bajo las condiciones de utilización, estos materiales también se vuelven blandos de nuevo cuando se calientan. De este modo pierden, al menos parcialmente, sus propiedades adhesivas mecánicas, la estabilidad y las propiedades de la unión adhesiva final tampoco se garantizan de forma permanente.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de adhesivo y sellante que se pueda almacenar en forma de granulado. Para ello tienen que estar presentes grupos reactivos que pueden reaccionar mediante la aplicación de calor. Las composiciones granuladas correspondientes deben ser estables bajo condiciones normales de almacenamiento y no reaccionar. Para su aplicación, los materiales se deben fundir y aplicar sobre las piezas de sustrato que se van a pegar. El adhesivo y el sellador sobre los sustratos recubiertos previamente, se pueden reticular elevando aún más la temperatura. De ese modo es posible separar, en términos de tecnología de trabajo, las etapas de trabajo de producción de las composiciones de adhesivos y sellantes, el revestimiento de objetos con una composición reticulable y, posteriormente, la unión y la reticulación del adhesivo. De este modo se simplifica un proceso correspondiente de unión adhesiva en la aplicación industrial.

El objeto se consigue mediante un adhesivo de fusión en caliente reactivo que comprende dos componentes presentes por separado, A y B, conteniendo cada uno al menos un polímero A o B que tienen diferentes grupos funcionales, en donde estos grupos pueden reaccionar entre sí bajo la acción de la temperatura, y los grupos funcionales reactivos entre sí se seleccionan entre COOH, OH, NH, epoxi, anhídrido, en al menos uno de los componentes, otros polímeros y/o aditivos no reactivos están contenidos, en donde los componentes están presentes en regiones separadas espacialmente, caracterizado porque el adhesivo de fusión en caliente presenta una primera temperatura en el intervalo entre 80 a 150°C, en donde los componentes se funden y son miscibles entre sí, pero los grupos funcionales no reaccionan entre sí, el adhesivo se funde en un segundo intervalo de temperatura entre 130 a 190°C, y se reticula químicamente, siendo la segunda temperatura superior a la primera temperatura.

La invención se refiere además a un objeto que está recubierto con un adhesivo de acuerdo con la invención en estado no reticulado. La invención se refiere además a un procedimiento para unir mediante adhesión dos sustratos, en donde un adhesivo reactivo de acuerdo con la invención se mezcla bajo fusión, este adhesivo de fusión en caliente se aplica sobre un primer sustrato y, opcionalmente, se pega después del enfriamiento a un segundo sustrato, en donde ambos sustratos y el adhesivo se calientan a una segunda temperatura superior a la temperatura de fusión.

De acuerdo con la invención, el adhesivo de fusión en caliente debe contener dos polímeros diferentes. Diferentes polímeros, en el contexto de esta invención, significa que o bien se seleccionan dos polímeros que tienen una cadena principal diferente, o se seleccionan polímeros con la misma composición química pero que son portadores de diferentes grupos funcionales. Además, los polímeros también pueden diferir en su peso molecular.

Los polímeros que son sólidos a 25°C, son adecuados como polímeros A o B que están equipados con grupos reactivos. Se pueden seleccionar a partir de poliésteres, poliamidas, polipropilenos, copolímeros de acrilato, por ejemplo, copolímeros de etileno (met)acrilato o polímeros de (met)acrilato. Para ello se pueden seleccionar polímeros base que luego se modifican con grupos funcionales adecuados o que ya contienen tales grupos.

Un grupo de polímeros base adecuado son los poli(met)acrilatos. Tales poli(met)acrilatos son obtenibles, por ejemplo, mediante polimerización o copolimerización de ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. La notación (met)acrilato significa en esta memoria tanto metacrilato como acrilato y mezclas de ambos. Los monómeros adecuados se seleccionan a partir del grupo de (met)acrilatos, tales como por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, de cadena ramificada o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo; mono(met)acrilatos de éteres o polioxialquilenglicoles. También monómeros de (met)acrilato funcionalizados se pueden polimerizar, por ejemplo, (met)acrilatos de hidroxialquilo de dioles de cadena lineal, de cadena ramificada o cicloalifáticos con 2-36 átomos de C o epoxi(met)acrilatos.

Además de los (met)acrilatos descritos, las composiciones que se van a polimerizar pueden comprender también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables. Estos incluyen, entre otros, 1-alquenos, alquenos ramificados, acrilonitrilo, éster de vinilo tal como acetato de vinilo, estireno, estirenos sustituidos, compuestos heterocíclicos, tales como 2-vinilfurano, derivados del ácido maleico, dienos, así como compuestos aminofuncionalizados y/o mercaptofuncionalizados. Tales polímeros se pueden obtener con muchas composiciones y pesos moleculares.

También son adecuados copolímeros tales como copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico y también terpolímeros con etileno y (met)acrilato. En particular, son particularmente adecuados los copolímeros con un contenido en (met)acrilato de 2 a 45% en peso.

De acuerdo con la invención, las poliamidas se pueden usar también como un polímero base. Específicamente, son adecuadas aquellas poliamidas que contienen ácidos grasos dímeros y derivados de los mismos como componente estructural. Además, pueden estar contenidos otros ácidos dicarboxílicos C4-C18. El componente diamino de poliamidas adecuadas se compone sustancialmente de una o varias diaminas alifáticas, que tienen preferiblemente un número par de átomos de carbono, en donde los grupos amino están en los extremos de las cadenas de carbono. Las diaminas alifáticas pueden contener de 2 a 20 átomos de carbono, en donde la cadena alifática puede ser lineal o ligeramente ramificada. El componente amino puede contener además, diaminas cíclicas o diaminas heterocíclicas. Además, también se pueden utilizar polioxialquilandiaminas. Tales poliamidas están disponibles comercialmente.

Además, son adecuados los copolímeros de poliolefinas, tales como copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de butileno/propileno o terpolímeros de etileno/butileno/propileno.

Los poliésteres son igualmente adecuados como polímeros base. Es posible, por ejemplo, utilizar polioles de poliéster que se obtienen por reacción de alcoholes de bajo peso molecular, como por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, glicerol o trimetilolpropano; o polioxialquilenglicoles, con poli(ácidos carboxílicos). Pueden ser ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos o sus derivados. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido adípico o ácido succínico, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Los ácidos mencionados se pueden emplear individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos.

Los polímeros adecuados de acuerdo con la invención son sólidos a temperatura ambiente (25°C). En particular, tienen un punto de reblandecimiento superior a 75°C (medido de acuerdo con la norma DIN 53011); el límite superior debe ser preferiblemente inferior a 200°C.

Los polímeros A y B adecuados de acuerdo con la invención deben comprender grupos funcionales. Estos grupos funcionales tienen que ser estables de forma individual, pero como mezcla de polímeros A y B tienen que ser capaces de una reticulación bajo la acción del calor. Ejemplos de tales grupos funcionales son grupos anhídrido, grupos epoxi, grupos de ácidos carboxílicos, grupos amino primarios y/o secundarios, grupos OH. Los grupos funcionales de los polímeros A o B se seleccionan de manera que juntos puedan reaccionar entre sí, por ejemplo, grupos anhídrido con grupos epoxi, grupos anhídrido con grupos OH o grupos amino, grupos epoxi con grupos amino, grupos ácido carboxílico con grupos epoxi o grupos amino. También pueden estar presentes dos grupos funcionales dife-

rentes en un polímero o en un componente, siempre y cuando haya garantías de que no reaccionan entre sí, por ejemplo, grupos OH y grupos amino o grupos ácido carboxílico y grupos anhídrido.

5 El número de grupos funcionales por cadena de polímero se selecciona de tal manera que la reticulación está asegurada, por ejemplo, como promedio tienen que estar contenidos más de 1,5, preferiblemente al menos dos grupos funcionales por molécula. Si se selecciona un mayor número de grupos funcionales, el grado de reticulación del adhesivo aumenta. Si se selecciona un número más bajo, la densidad de reticulación disminuye y el adhesivo permanece elástico o se reticula solo de forma similar a un gel.

10 Los grupos funcionales se pueden incorporar por reacción de diversas maneras en el polímero. Por ejemplo, en la preparación de los polímeros es posible emplear monómeros que comprenden, además del grupo polimerizable, un grupo funcional adicional, por ejemplo, un grupo OH, que no participa en la construcción de la cadena principal del polímero. Otra posibilidad es funcionalizar posteriormente los polímeros. Por ejemplo, las poliolefinas se pueden equipar posteriormente con grupos funcionales mediante oxidación o por modificación reactiva con monómeros que contienen grupos polares. Una posibilidad adicional es introducir grupos funcionales en polímeros por medio de reacciones poliméricas análogas. Por ejemplo, los grupos isocianato se pueden modificar utilizando compuestos de bajo peso molecular que comprenden un grupo reactivo con grupos NCO, así como otro de los grupos funcionales mencionados anteriormente. Otra posibilidad es funcionalizar, por ejemplo, polímeros que contienen un grupo anhídrido mediante una reacción con compuestos de bajo peso molecular que comprenden un grupo nucleófilo y un grupo funcional adicional.

20 Tales reacciones para la preparación de los polímeros funcionalizados A y B son conocidas por un experto en la técnica. Tales polímeros también se pueden obtener comercialmente. Estos polímeros son estables individualmente durante el almacenamiento.

25 Los polímeros funcionalizados, adecuados de acuerdo con la invención, deben ser sólidos a temperatura ambiente. Por lo general tienen un peso molecular de 500 a 200000 g/mol (MN peso molecular medio numérico, como se puede determinar usando GPC). El punto de reblandecimiento de estos polímeros debe ser superior a 75°C. Además, debe ser inferior a 150°C, especialmente inferior a 130°C. El punto de reblandecimiento se puede influir a través del peso molecular de los polímeros o por la composición de los monómeros. Los polímeros A o B deben tener, en estado fundido, un índice de fusión de 2 a 2500 g/10 min (190°C, 2,16 kg, ISO 1133) o una viscosidad desde 80 a 150°C de 5000 mPas a 2000000 mPas (viscosímetro Brookfield, ASTM D 3236).

30 Los grupos funcionales de los polímeros A y B se seleccionan de modo que tengan una temperatura de reacción para la reacción de reticulación de 130 a 190°C, especialmente de 140°C a 170°C. Es esencial en este contexto que la temperatura de reacción sea superior a la temperatura de fusión, por ejemplo, más de 30°C por encima de la temperatura de fusión del primer intervalo. Por temperatura de reacción se debe entender que en un tiempo de hasta 20 minutos, los grupos funcionales reaccionan y el adhesivo forma un gel o una red. La reacción se puede identificar por un aumento de la viscosidad en un factor de al menos 2. A la temperatura de fusión, el adhesivo no se debe reticular esencialmente, pero la viscosidad de la masa fundida puede aumentar ligeramente.

35 De acuerdo con una realización preferida, el adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que el componente A contiene polímero A, y el componente B contiene polímero B, en donde los polímeros A y B son particularmente diferentes.

40 Como componentes adicionales, tales como aditivos y/o polímeros no reactivos, están contenidas sustancias adicionales en el adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención. Estas sustancias adicionales pueden estar contenidas en uno de los dos componentes A o B, o en ambos. Ejemplos de polímeros inertes adecuados son aquellos que no tienen grupos reactivos, tales como EVA y poliolefinas; también son adecuadas las resinas no reactivas; también pueden estar contenidos estabilizantes, antioxidantes, catalizadores, pigmentos, cargas, promotores de la adhesión, plastificantes o ceras. La cantidad de todas las sustancias adicionales debe llegar hasta el 80% en peso referido al adhesivo, en particular hasta el 70% en peso (referido al adhesivo de fusión en caliente).

45 Preferentemente es útil si los adhesivos de acuerdo con la invención contienen de 10 a 79% en peso de polímeros y/o resinas inertes. Para ello son particularmente adecuados los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) que no comprenden ningún grupo funcional reactivo. Tales copolímeros son conocidos por un experto en la técnica. Se trata de polímeros que tienen un contenido en acetato de vinilo de 10 a 40% en moles, referido a la suma de los monómeros. Opcionalmente, también pueden estar contenidos otros comonómeros. Estos polímeros no contienen grupos reactivos con los grupos funcionales reactivos citados anteriormente. Se pueden mezclar fácilmente con los polímeros funcionalizados.

50 Un grupo adicional de polímeros inertes adecuados son los copolímeros de 1-alkilenos y monómeros de acrilato. Estos no deben comprender asimismo ningún grupo funcional reticulable. Por lo general son bien toleradas por los polímeros A y B. Los polímeros deben tener una viscosidad baja. Son particularmente adecuados los copolímeros de etileno/metacrilato.

55 Los polímeros que tienen una viscosidad, por ejemplo, de 5000 a 2000000 mPas a 160°C, preferiblemente por debajo de 200000 mPas, son particularmente adecuados. Se prefieren las viscosidades bajas con el fin de mejorar la

miscibilidad de los componentes. Tales polímeros se pueden obtener comercialmente. Los polímeros EVA son particularmente preferidos.

5 Las resinas adecuadas son las resinas conocidas por ser sólidas a temperatura ambiente. Estas son conocidas por un experto en la técnica. Son, por ejemplo, resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, así como versiones modificadas o hidrogenadas de las mismas. Otras resinas adecuadas son derivados del ácido abiético, resinas naturales modificadas, tales como colofonia de goma, colofonia de aceite de resina o colofonia de madera; alquil ésteres de colofonia; resinas de terpeno, tales como terpenos de estireno, terpenos de α -metil-estireno y derivados hidrogenados de los mismos; copolímeros de ácido acrílico, preferentemente copolímeros de estireno-ácido acrílico. La cantidad de polímeros o resinas inertes puede ser de 0 a 80%, en particular de 10 a 70% en peso, muy particularmente preferible de 20 a 70% en peso.

10 Los plastificantes se utilizan preferentemente para ajustar la viscosidad o la flexibilidad y en general están contenidos en una concentración de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0 a 15% en peso. Los plastificantes adecuados son, por ejemplo, aceites blancos, aceites minerales, oligómeros de polipropileno, oligómeros de polibuteno, oligómeros de poliisopreno, ésteres de benzoato, ftalatos, aceites de hidrocarburos, polipropilenglicol y polibutilenglicol. Estos deben ser compatibles con los polímeros A y B.

Opcionalmente, se pueden añadir ceras al adhesivo, en cantidades de 0 a 5% en peso. La cantidad se mide preferiblemente de modo que por una parte la viscosidad se reduce hasta el intervalo deseado, pero por otro lado la adhesión no se ve influenciada negativamente. La cera puede ser de origen natural o sintético. Como ceras naturales se pueden utilizar ceras vegetales, ceras animales, ceras minerales o ceras petroquímicas.

20 Además, se pueden añadir al adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención, estabilizantes o catalizadores habituales. Los estabilizantes tienen la función de proteger al adhesivo de la degradación durante el procesamiento. Para ello, se mencionan en particular los antioxidantes. Los catalizadores se pueden seleccionar de acuerdo con los grupos reactivos. Estos aceleran la reacción de reticulación. Se añaden normalmente cantidades de hasta 3% en peso al adhesivo de fusión en caliente.

25 Un aditivo adicional son los pigmentos o cargas. Deben estar presentes en forma finamente distribuida, y se pueden emplear en cantidades de hasta 30% en peso. Se pueden utilizar los pigmentos o cargas habituales, tales como óxidos metálicos, negro de carbono, tiza, silicatos de aluminio y polvos similares.

30 Dependiendo de la realización, los aditivos pueden estar presentes individualmente o varios en uno o en ambos componentes. Es conocido en este contexto, que estos aditivos se mezclan en una extrusora, o los componentes se funden en un recipiente agitador y se mezclan por homogeneización con una unidad de mezcla.

Una realización preferida del adhesivo de fusión en caliente completo contiene 10 a 70% de polímero A, 10 a 70% de polímero B, 10 a 70% de polímeros y/o resinas inertes, 0 a 30% de aditivos, en particular pigmentos/cargas y estabilizantes. La suma debe ser igual a 100%. Para ello el polímero A está contenido preferiblemente en el componente A, y el polímero B, preferiblemente en el componente B.

35 Se corresponde a una realización preferida de la invención, cuando el adhesivo de fusión en caliente, después de calentarse a la primera temperatura y mezclar, está presente como una capa homogénea sobre un sustrato de plástico.

40 Es necesario de acuerdo con la invención que los componentes A y B estén presentes, separados entre sí espacialmente. Esto se puede lograr, por ejemplo, por el hecho de que los polímeros se preparan por separado y se mezclan con las sustancias adicionales. En una realización, los componentes se muelen o se granulan después. El tamaño de partícula debe ser generalmente menor que 10 mm, por ejemplo, inferior a 5 mm, en particular mayor que 50 μm , preferiblemente mayor que 200 μm . Después de la molienda o granulación, los dos componentes se pueden mezclar como sólidos. El tamaño de partícula debe ser seleccionado de tal manera que en el contexto del almacenamiento y el transporte se evite, lo más posible, una segregación. Esto se puede apoyar opcionalmente, sinterizando juntos parcialmente tales polvos o granulados mediante un calentamiento breve en la superficie. Así se obtienen mezclas adhesivas granuladas estables durante el almacenamiento.

50 Otra realización de la invención proporciona, por ejemplo, mediante coextrusión, una hebra de un adhesivo de acuerdo con la invención, que comprende internamente un componente A y el otro componente B en el lado exterior. Como resultado del enfriamiento inmediatamente después de la coextrusión, los diferentes componentes no se mezclan, y después de la trituración se pueden obtener como un granulado que comprende ambos componentes unidos entre sí. La relación de mezcla de los componentes A y B se puede ajustar directamente durante la coextrusión a través del espesor de la capa de los respectivos polímeros.

También se pueden extruir dos hebras paralelas de los componentes A y B, que se adhieren entre sí, y después se pueden granular.

55 Las mezclas del adhesivo de fusión en caliente reactivo son almacenables, siempre que se almacenen a una temperatura inferior al intervalo de temperatura de reblandecimiento.

- Como ya se ha descrito anteriormente, los adhesivos de fusión en caliente de acuerdo con la invención son almacenables. Se pueden transportar hasta el usuario en forma de polvo o granulado. Con el fin de llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención, los granulados se funden a una temperatura que está por debajo de la temperatura de reacción de los grupos funcionales. La temperatura de fusión está generalmente entre 80 y 150°C. La fusión puede tener lugar en aparatos conocidos, se puede llevar a cabo de forma discontinua, pero un procedimiento continuo es particularmente adecuado. Para ello, se pueden fundir los polímeros, por ejemplo, en una extrusora y mezclarlos. Es conveniente que el tiempo de permanencia necesario a temperaturas elevadas sea lo más corto posible, pero la mezcla de los polímeros debe estar asegurada. De esta manera se pueden evitar efectos negativos sobre los polímeros.
- Los polímeros A y B y los aditivos se seleccionan preferiblemente de manera que el adhesivo en el intervalo de 80 a 150°C, tenga una viscosidad de 10000 a 500000 mPas (medida según la norma ASTM D 3236), en particular inferior a 200000 mPas. La temperatura de fusión para la mezcla se ajusta preferiblemente de modo que sea inferior a la temperatura de reacción de los polímeros funcionales.
- En un procedimiento de acuerdo con la invención, el adhesivo se funde preferiblemente en forma de granulado, en pequeñas porciones y después se aplica. Después de una mezcla homogénea del adhesivo de fusión en caliente, este último se aplica directamente sobre el sustrato. En este caso, se puede generar sobre el sustrato una capa que tiene un espesor de 5 µm a 1000 µm, en particular de 10 a 200 µm. A continuación, la capa adhesiva se puede enfriar y el sustrato recubierto se puede almacenar a temperatura ambiente. Los productos intermedios recubiertos de esta manera se pueden utilizar después para la unión adhesiva con otros sustratos.
- En otra realización no se utiliza el adhesivo como un recubrimiento de un sustrato plano, por ejemplo, una película, sino que recubre el interior de un sustrato tubular. Esto también se puede llevar a cabo de forma continua, en donde el tubo se confecciona a continuación en piezas adecuadas. Estos productos intermedios recubiertos son igualmente almacenables. Este producto se puede emplear entonces, en una etapa de elaboración adicional, como una envoltura alrededor de un objeto, por ejemplo una conexión de enchufe.
- En una realización adicional, sin embargo, también es posible que la mezcla del adhesivo de fusión en caliente sirva como un componente de encapsulación o de moldeo por inyección para la unión con adhesivo y el sellado de otros sustratos. Para ello, un sustrato situado internamente, por ejemplo, un objeto metálico o de cerámica, está recubierto con una envoltura de plástico externa. En la cavidad entre la envoltura y el sustrato se puede inyectar a presión un adhesivo de acuerdo con la invención.
- Como una etapa adicional del procedimiento para una reticulación final del adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención, éste último se calienta. El calentamiento se debe llevar a cabo a una temperatura que sea superior a la temperatura de reacción de los grupos funcionales. Esta se encuentra entre 130 y 190°C, en particular por encima de 140°C. A esta temperatura, el adhesivo se reticula y se forma una masa reticulada o de tipo gel que tiene una buena adhesión.
- El calentamiento se puede llevar a cabo utilizando procedimientos conocidos. Ejemplos de ellos son IR, NIR, aire caliente, llamas o placas de calentamiento. El lado del sustrato se puede calentar siempre que no se dañe de esta manera. Una realización particularmente preferida utiliza la radiación IR o NIR. En este caso es útil si el sustrato sobre el que se ha aplicado el adhesivo de acuerdo con la invención, es transparente. En otra realización, se utiliza un adhesivo pigmentado que facilita el calentamiento.
- En una realización muy particularmente preferida, el sustrato que se utiliza como material de soporte para el adhesivo de fusión en caliente, es un material contraíble. Este se selecciona de tal manera que la temperatura de contracción sea superior a la temperatura de fusión. Debido al calor introducido en la etapa de reticulación, el adhesivo de fusión en caliente se funde, y provoca simultáneamente que la envoltura del sustrato se contraiga. Como resultado del proceso de contracción, el adhesivo de fusión en caliente fundido es empujado a su vez a las cavidades que aún pueden estar presentes en el sustrato que se va a recubrir. A través de este procedimiento se puede asegurar un buen sellado, sin cavidades, de los compuestos.
- Los sustratos habituales que son estables a las temperaturas de uso, se pueden emplear como sustrato. Estos pueden ser plástico, metal, cerámica, materiales de madera u otros materiales. Una realización preferida utiliza como sustrato para la aplicación de la capa adhesiva, sustratos de plástico flexibles. El adhesivo de fusión en caliente reticulable de acuerdo con la invención, es particularmente adecuado para la unión adhesiva y el sellado de sustratos de plástico tubulares que tienen conexiones de enchufe.
- El adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la invención proporciona un adhesivo reactivo en una mezcla de reacción. Como resultado de la separación espacial de los componentes, tiene buena estabilidad durante el almacenamiento. Por ello, el adhesivo se puede emplear como un recubrimiento previo en productos intermedios. Después de la reticulación final, se obtiene una unión por adhesión y un sellado adecuados y elásticos de los sustratos.

Ejemplos:

	Componente	Caracterización
I	Resina cicloalifática hidrogenada KW	Viscosidad (160°C) = 160 mPa s Punto de reblandecimiento = 85°C Índice de acidez = 0 mg de KOH/g
II	Copolímero de etileno-acrilato de butilo	MI = 305 g/10 min 36% en peso de acrilato de butilo Índice de acidez = 0 mg de KOH/g
III	Copolímero de etileno-acetato de vinilo	MI = 530 g/10 min 19% en peso de acetato de vinilo Índice de acidez = 0 mg de KOH/g
IV	Terpolímero de etileno-éster de ácido acrílico-anhídrido de ácido maleico	MI = 200 g/10 min 7% en peso de éster de ácido acrílico 3% en peso de anhídrido de ácido maleico Índice de acidez = 17 mg de KOH/g
V	Copolímero de etileno-ácido acrílico	MI = 25 g/10 min 15% en peso de ácido acrílico Índice de acidez = 90 mg de KOH/g
VI	Etileno-éster de ácido acrílico-metacrilato de glicidilo	MI = 6 g/10 min 24% en peso de metacrilato 8% en peso de metacrilato de glicidilo Índice de acidez = 25 mg de KOH/g
VII	Etileno-metacrilato de glicidilo	MI = 5 g/10 min 0% en peso de metacrilato 8% en peso de metacrilato de glicidilo Índice de acidez = 25 mg de KOH/g
VIII	Ácido graso dímero-Poliamida	Viscosidad (160°C) = 60000 mPa s Punto de reblandecimiento = 90°C Índice de acidez = 6 mg de KOH/g

Viscosidad: medida con un viscosímetro Brookfield o como MFI.

- 5 A partir de los constituyentes, los componentes A o B se preparan mediante la mezcla en la masa fundida, enfriamiento posterior y granulación para producir partes en forma de varilla, esféricas o en forma de almohadilla de aproximadamente 5 a 10 mm de tamaño.

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5
Resina I	35,0	30,0	35,0	39,0	41,0
Polímero inerte II	22,5	15,0	22,5	25,5	27,0
Polímero inerte III	22,5	15,0	22,5	25,5	27,0
Polímero IV			20,0	10,0	5,0
Polímero V	20,0	40,0			
Suma de los componentes	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Punto de reblandecimiento [°C]	86,0	90,5	96,1	92,1	88,3
Viscosidad 120°C [mPa s]	123750	444982	57250	45700	40500
Viscosidad 160°C [mPa s]	25250	84000	14643	11600	10200

ES 2 551 271 T3

	Mezcla 6	Mezcla 7	Mezcla 8
Resina I		30,0	30,0
Polímero inerte II		15,0	15,0
Polímero inerte III		15,0	15,0
Polímero VI		40,0	
Polímero VII			40,0
Polímero VII	100,0		
Suma:	100,00	100,00	100,00
Punto de reblandecimiento [°C]	90,0	112,5	116,6
Viscosidad 160°C [mPa s]	67250	144375	250833

Las mezclas individuales muestran una viscosidad adecuada y un punto de reblandecimiento bajo. Son termoplásticas.

5 Las mezclas se granulan (aprox. 5 mm).

A partir de las mezclas, se producen adhesivos de fusión en caliente de acuerdo con la invención.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
Mezcla nº							
7	50,0		50,0	50,0			
8		50,0					
1		50,0	50,0				
2				50,0			
6	50,0				50,0	50,0	50,0
3					50,0		
4						50,0	
5							50,0
Suma:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Viscosidad 160°C [mPa s]	97750	101250	73667	126750	299500	150000	103000
Viscosidad 160°C; 10 min [mPa s]		129250	97667	227500			
Viscosidad 160°C; 20 min [mPa s]	153000	344000	n. b.	n. b.	403500	198000	130500
Viscosidad 160°C; 30 min [mPa s]	245500	n. b.			492000	222500	141500
Viscosidad 160°C; 40 min [mPa s]	480833				717500	249000	153000

Las muestras mezcladas muestran una elevación de la viscosidad con el calentamiento.

ES 2 551 271 T3

Exp. 1 y Exp. 3 se funden a 130°C, se mezclan y se aplican sobre un sustrato de PE. El espesor de la capa es de aprox. 300 µm. Sobre este sustrato se coloca un segundo sustrato similar, y se calienta durante 7 minutos a 170°C.

La resistencia al pelado se mide según la norma DIN EN ISO 11339:

Exp. 1: 30 N / 25 mm

5 Exp. 2: 60 N / 25 mm.

Un tubo termorretráctil está equipado en el lado interior con un adhesivo Exp. 4 (5 g/cm). Este se desliza sobre un extremo del cable y luego se calienta durante 10 segundos a aprox. 170°C con aire caliente.

La conexión contraída está conectada de forma mecánica estable.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de fusión en caliente reactivo que comprende dos componentes A y B presentes por separado que contiene cada uno, uno o varios polímeros A o B con diferentes grupos funcionales, en donde estos grupos pueden reaccionar entre sí bajo la acción de la temperatura, y
- 5 - los grupos funcionales reactivos entre sí se seleccionan a partir de grupos hidroxilo, amino, ácido carboxílico, anhídrido, epoxi,
- los polímeros y/o los aditivos no reactivos están contenidos en al menos uno de los componentes,
- los componentes están presentes en regiones separadas espacialmente,
- 10 en donde el adhesivo tiene una primera temperatura en un intervalo entre 80 y 150°C, en el que los componentes se funden y son miscibles entre sí, sin que los grupos funcionales reaccionen entre sí, el adhesivo tiene un segundo intervalo de temperatura entre 130 y 190°C en el que se puede fundir y reticular químicamente, siendo la segunda temperatura superior a la primera temperatura.
2. Adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de fusión y de reticulación están separadas una de otra por al menos 30°C.
- 15 3. Adhesivo de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la composición contiene hasta 80% en peso de polímeros y/o resinas no reactivos.
4. Adhesivo de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los polímeros reactivos A y/o B tienen una viscosidad de 10000 a 2000000 mPas o un MFI de 2 a 2500 g/10 min en el primer intervalo de temperatura.
- 20 5. Adhesivo de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el adhesivo de fusión en caliente contiene EVA como polímero inerte.
6. Adhesivo de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como polímeros A y B se emplean copolímeros de etileno/(met)acrilato funcionalizados que contienen en particular múltiples grupos funcionales por cadena molecular.
- 25 7. Adhesivo de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el adhesivo tiene una viscosidad de 10000 a 500000 mPas en el segundo intervalo de temperatura.
8. Adhesivo de fusión en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente A contiene polímero A, y el componente B contiene polímero B.
- 30 9. Sustrato recubierto formado por un material de soporte que tiene en un lado una capa de un adhesivo de fusión en caliente reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Sustrato recubierto según la reivindicación 9, caracterizado porque la capa tiene un espesor de 5 a 500 µm, en particular de 10 a 200 µm.
11. Sustrato recubierto según la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque el sustrato es un sustrato de plástico, en particular es un tubo de plástico que tiene una capa adhesiva en el lado interno.
- 35 12. Sustrato recubierto según la reivindicación 11, caracterizado porque el tubo de plástico es un tubo termorretráctil con una temperatura de contracción en la zona del segundo intervalo de temperatura.
13. Sustrato recubierto según la reivindicación 11, caracterizado porque el sustrato es una película flexible.
14. Procedimiento de unión adhesiva de sustratos, en el que un sustrato recubierto previamente según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 se coloca sobre un objeto y el adhesivo fluye y se reticula a presión y por calentamiento a una temperatura en el segundo intervalo de temperatura.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el calentamiento se lleva a cabo por IR, NIR, aire caliente o placas de calentamiento.