

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 487**

51 Int. Cl.:

C09J 123/14 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/EP2014/000648**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14709561 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2976403**

54 Título: **Masa adhesiva termofusible con perfil de propiedades mejorado lista para uso**

30 Prioridad:

23.03.2013 DE 102013005089

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

14.12.2017

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

HERRLICH, TIMO;

STEIB, CHRISTIAN;

HERRMANN, HANS-FRIEDRICH y

LANG, ANDREAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 487 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

Masa adhesiva termofusible con perfil de propiedades mejorado lista para uso

La invención se refiere a masas adhesivas termofusibles con espectro de propiedades mejorado listas para uso (estabilidad termodimensional, cohesión, adhesión, bajo VOC, tiempo de bote abierto), constituidas por ceras de poliolefina, que se han obtenido con catalizadores de metaloceno.

Las masas adhesivas termofusibles o hot melts son materiales termoplásticos, sólidos a temperatura ambiente, que se aplican en estado fundido en forma de barras o capas sobre superficies de sustrato apropiadas, y ejercen en éstas diversas funciones tras el endurecimiento. Éstas están constituidas preferentemente a base de resinas, ceras, materiales termoplásticos y elastómeros, y contienen, en caso dado, adiciones de cargas, pigmentos y aditivos, tales como estabilizadores, etc.

Por ejemplo, se pueden emplear masas adhesivas termofusibles para el pegado como pegamentos exentos de disolvente. Debido a sus múltiples ventajas, tales adhesivos termoplásticos se emplean en medida creciente, entre otras, en la industria de envasado, muebles, materiales textiles y zapatos, como alternativa económica y ecológica a pegamentos basados en disolventes convencionales. Son componentes de recetas de adhesivos termoplásticos polímeros polares o apolares – por regla general copolímeros de etileno-acetato de vinilo –, resinas, así como ceras.

En este caso, los polímeros polares o apolares sirven como sustancia adyuvante. Éstos proporcionan la unión cohesiva de la masa adhesiva, y contribuyen simultáneamente a la adhesión con el sustrato. La adición de resina mejora la acción adhesiva y puede ejercer, en caso dado, un efecto compatibilizante en diversos componentes adhesivos. Las ceras se usan para la modificación en proporciones, por regla general, menores que 10 % en peso, referido a las masas de adhesivo termoplástico. Éstas regulan importantes propiedades físicas de las masas adhesivas, tales como, por ejemplo, dureza, viscosidad en fusión y punto de reblandecimiento, e influyen decisivamente sobre el comportamiento técnico de aplicación con su acción sobre tiempo de bote abierto, adhesión, cohesión, etc. En el caso de cantidades de empleo de ceras de más de 10 % en peso, hasta el momento se halló una merma de las propiedades, en especial una reducción del poder adhesivo del adhesivo termofusible.

Hasta el momento, en las masas adhesivas termofusibles se emplean ceras de parafina macro- y microcristalinas, ceras de Fischer-Tropsch, así como ceras de poliolefina. En este caso se entiende por ceras de poliolefina, a diferencia de los materiales sintéticos, aquellas poliolefinas cuya viscosidad de fusión a 170°C se sitúa por debajo de 40.000 mPa.s.

Las ceras de poliolefina se pueden producir mediante degradación térmica de materiales sintéticos de poliolefina ramificados altamente polímeros, o mediante polimerización directa de olefinas. Como procedimientos de polimerización entran en consideración, por ejemplo, tecnologías de alta presión, transformándose las olefinas en ceras ramificadas a través de radicales a presiones y temperaturas elevadas. Además existe el procedimiento de baja presión, o bien Ziegler, en los que se polimerizan etileno y/o 1-olefinas superiores con ayuda de catalizadores organometálicos a presiones y temperaturas relativamente menores.

Como variante del procedimiento de baja presión, recientemente se ha dado a conocer un modo de trabajo en el que se emplean compuestos de metaloceno como catalizadores organometálicos. Estos últimos contienen complejos de titanio, circonio o hafnio como especies activas, y se usan generalmente en combinación con cocatalizadores, por ejemplo compuestos orgánicos de aluminio o boro, preferentemente compuestos de aluminóxano. En caso necesario, la polimerización se efectúa en presencia de hidrógeno como regulador del peso molecular. Los procedimientos de metaloceno se distinguen por que, en comparación con la tecnología de Ziegler precedente, se pueden obtener ceras con distribución de peso molecular más limitada, incorporación de comonomeros uniforme, tacticidad definida (por ejemplo a-, iso-, sindio-, hemiiso-, etc.), puntos de fusión menores y efectividad de catalizador más elevada.

Las mezclas de adhesivo termoplástico a base de componentes citados anteriormente (polímero, resina, cera, etc.), en especial a base de poliolefinas basadas en metaloceno, son conocidas y estado de la técnica desde hace ya tiempo. De este modo, por ejemplo en el documento EP1631641 se emplean ceras de poliolefina producidas mediante catálisis de metaloceno como componente en cantidades reducidas en mezclas de adhesivo termoplástico, que contienen como otros componentes polímeros EVA y resinas de hidrocarburo. En el documento EP1645608 se describen mezclas de adhesivo termoplástico cuya sustancia adyuvante, y por lo tanto más de 50 % en peso, está constituida a base de un copolímero de poliolefina producido por procedimientos de metaloceno, pero contienen resinas de hidrocarburo como componente ulterior en las formas de realización descritas. En el documento EP2081609 se describe el uso tales de mezclas de adhesivo termoplástico para el pegado de fibras textiles entre sí, o o bien con otros sustratos lisos en artículos higiénicos.

Como es sabido, en medida creciente existe el deseo de obtener adhesivos termoplásticos sin composición previa de los componentes aislados. Esto implica que el material de matriz reúna las funciones de resina, cera y polímero soporte en un material. Esto es deseable tanto por motivos de simplificación de la producción (reducción de la complejidad) de tales adhesivos termoplásticos, como también bajo el punto de vista de compatibilidad medioambiental y climática evitando pasos de proceso innecesarios que requieren mucha energía. El documento

EP1645608B1 implica ciertamente, con una fracción de cera de poliolefina de > 50 % en peso, también masas adhesivas termofusibles que están constituidas exclusivamente como sistemas de un componente, aunque no se describe una forma de realización de un componente apropiada, ni la solicitud de patente da indicaciones al especialista para producir y seleccionar correspondientemente tal cera de poliolefina que engloba estas propiedades, o para compensar del mejor modo la pérdida de adhesión mediante supresión de una resina.

Sorprendentemente se descubrió que una masa termofusible, constituida exclusivamente por ceras de poliolefina acabadas en reactor, que se produjeron con ayuda de catalizadores de metaloceno, que presentan un peso molecular promedio en número de 15.000-25.000 g/mol y un peso molecular promedio en peso de 25.000 a 35.000 g/mol, un punto de goteo o reblandecimiento anillo/bola entre 100 y 120°C, una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, entre 8000 y 15.000 mPa.s, una temperatura de transición vítrea de -15°C como máximo, y una tensión superficial a 170°C de un 23 mN/m como máximo, es apropiada como adhesivo termofusible de un componente de modo especialmente ventajoso. Tales adhesivos termofusibles de un componente no requieren una composición adicional con un elevado consumo de energía, se distinguen por una cohesión mejorada, un tiempo de bote abierto reducido, una estabilidad termodimensional y una flexibilidad en frío mejoradas, y por lo tanto un espectro de aplicación más amplio dentro de las ceras de poliolefina. Por consiguiente, tales adhesivos termofusibles de un componente son apropiados en medida especial para el pegado y el laminado de tejidos textiles (alfombras, fundas de colchones, bolsillos de núcleo de muelle), y en especial en el pegado de sustratos de "baja energía superficial" (por ejemplo PE, PP, etc.). Además se descubrió que tales adhesivos termofusibles de un componente presentan una proporción de compuestos volátiles orgánicos especialmente reducida (bajo VOC).

Descripción

Por lo tanto, son objeto de la invención masas adhesivas termofusibles listas para uso según la reivindicación 1, que contienen al menos 95 % en peso de una o varias ceras de poliolefina, que se produjeron con ayuda de catalizadores de metaloceno, seleccionándose la cera de copolímero de poliolefina a partir de propileno y uno o varios monómeros adicionales seleccionados a partir de etileno y 1-alcenos ramificados o no ramificados con 4 a 20 átomos de carbono, y ascendiendo el contenido en unidades estructurales procedentes de propileno en las ceras de copolímero a 80 hasta 99,9 % en peso, y presentando la masa adhesiva termofusible una tensión superficial de la fusión, medida a una temperatura de 170°C, de 23 mN/m como máximo.

El término "listo para uso" en este contexto significa que se excluye explícitamente un paso de composición antepuesto por separado del procedimiento de polimerización de las ceras de poliolefina según la invención para el mezclado con otros componentes materiales, como por ejemplo mezclado con resina, polímero soporte o cera. Por el contrario, no se excluye una adición habitual de componentes en cantidades reducidas hasta como máximo 5 % en peso, preferentemente hasta como máximo 2 % en peso, de modo especialmente preferente como máximo 0,5 % en peso, mientras esto se efectúe en combinación con la conformación (confección) tras el procedimiento de polimerización. En este caso, el término "monocomponente" se refiere a la clase de material de ceras de poliolefina, y por consiguiente implica, por ejemplo, también mezclas de reactor de diferentes ceras de poliolefina, mientras que las mezclas de EVA y cera de poliolefina, o bien resina y cera de poliolefina, se deben entender como sistemas multicomponente no según la invención.

Como ceras de poliolefina contenidas en las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención entran en consideración, por ejemplo, copolímeros de propileno con etileno y/o con 1-olefinas superiores, o sus copolímeros entre sí. Como 1-olefinas superiores se emplean preferentemente olefinas lineales o ramificadas con 4 a 20 átomos de carbono, y preferentemente con 4 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos a tal efecto 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-octadeceno. Los copolímeros están constituidos por propileno en 85 a 95 % en peso.

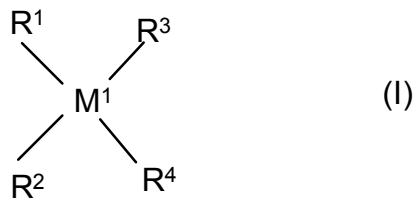
En una forma de realización preferente, los copolímeros de las masas adhesivas termofusibles según la invención están constituidas por 85 a 95 % en peso de propileno y 5 – 15 % en peso de etileno.

Los copolímeros de las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención tienen preferentemente una tensión superficial de fusión, medida a una temperatura de 170°C, de como máximo 23 mN/m, preferentemente como máximo 22,5 mN/m.

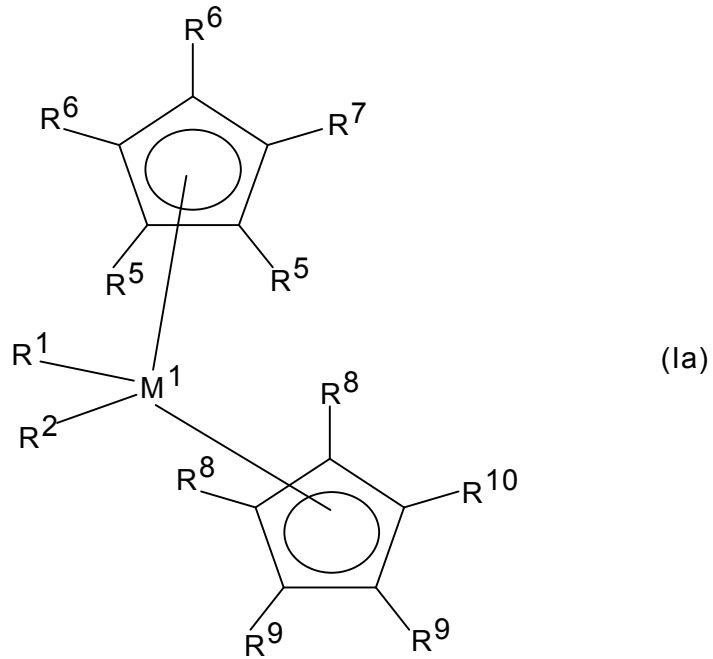
Las ceras de poliolefina contenidas en las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención presentan preferentemente un peso molecular promedio en número M_n entre 15.000 y 25.000 g/mol, de modo especialmente preferente entre 17.000 y 25.000 y 35.000 g/mol, de modo especialmente preferente entre 28.000 y 32.000 g/mol.

Las ceras de poliolefina contenidas en las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención presentan un punto de goteo o reblandecimiento anillo/bola entre 100 y 120°C, preferentemente entre 110 y 120°C, un calor de fusión de 0 a 60 J/g, preferentemente entre 40 y 60 J/g, una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, entre 8000 y 15.000 mPa.s, preferentemente entre 8000 y 11.000 mPa.s, y una temperatura de transición vítrea (DSC) de como máximo -15°C, preferentemente como máximo -20°C.

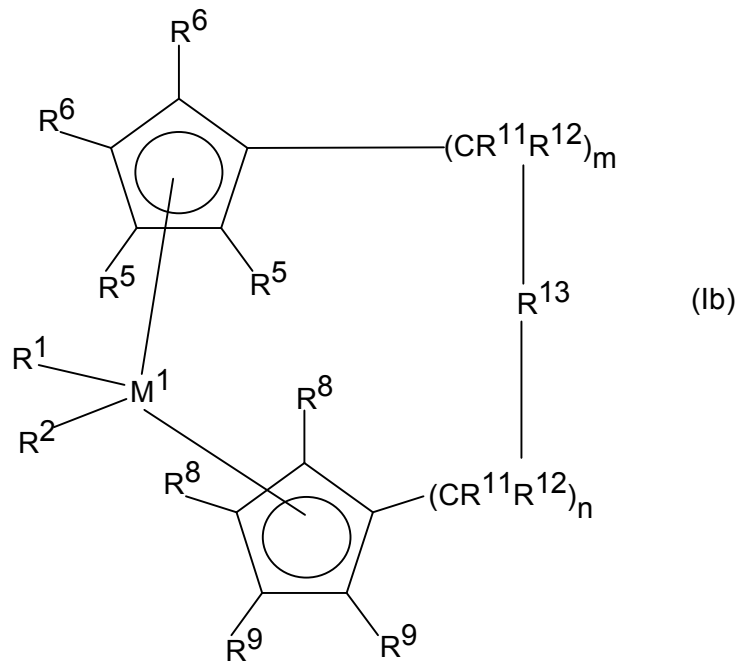
Para la producción de ceras de poliolefina empleadas según la invención se usan complejos de metaloceno de la fórmula (I).



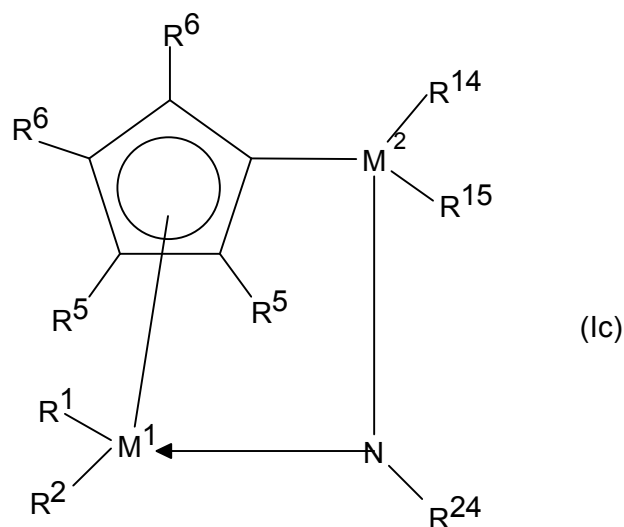
Esta fórmula comprende también compuestos de la fórmula (Ia),



De la fórmula (Ib)



Y de la fórmula (Ic)



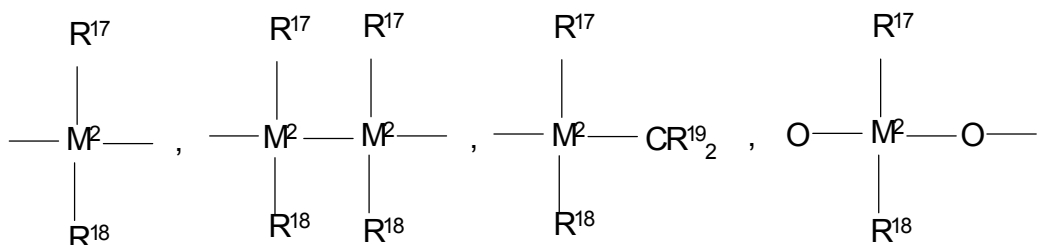
En las fórmulas (I), (Ia) y (Ib), M¹ es un metal del grupo IVb, Vb, o VIb del sistema periódico, por ejemplo titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, preferentemente titanio, circonio, hafnio.

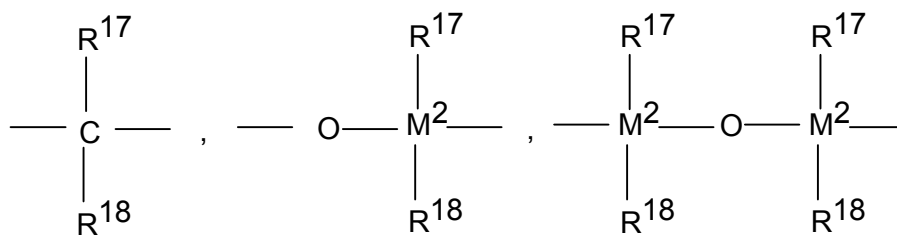
5 R¹ y R² son iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₃ alquilo, en especial metilo, un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₃ alcoxi, un grupo C₆-C₁₀, preferentemente C₆-C₈ arilo, un grupo C₆-C₁₀, preferentemente C₆-C₈ ariloxi, un grupo C₂-C₁₀, preferentemente C₂-C₄ alqueniilo, un grupo C₇-C₄₀, preferentemente C₇-C₁₀ arilalquilo, un grupo C₈-C₄₀, preferentemente C₇-C₁₂ alquilarilo, un grupo C₈-C₄₀, preferentemente C₈-C₁₂ arilalqueniilo, o un halógeno, preferentemente un átomo de cloro.

10 R³ y R⁴ son iguales o diferentes y significan un resto hidrocarburo de uno o varios núcleos, que puede formar una estructura tipo sandwich con el átomo central M¹. Preferentemente, R³ y R⁴ son ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo, pudiendo portar los cuerpos básicos aún sustituyentes adicionales, o estar enlazados entre sí. Además, uno de los restos R³ y R⁴ puede ser un átomo de nitrógeno sustituido, teniendo R²⁴ el significado de R¹⁷, y siendo preferentemente metilo, terc-butilo o ciclohexilo.

15 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son idénticos y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄ alquilo, un grupo C₆-C₁₀, preferentemente C₆-C₈ arilo, un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₃ alcoxi, un resto -NR¹⁶₂-, -SR¹⁶-, -OSiR¹⁶₃-, -SiR¹⁶₃-, o -PR¹⁶₂, donde R¹⁶ es un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₃ alquilo o C₆-C₁₀, preferentemente C₆-C₈ arilo, o, en el caso de restos que contienen Si o P, también un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, o cada dos restos R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ o R¹⁰ adyacentes forman un anillo con el átomo de C que los unen. Ligandos especialmente
20 preferentes son los compuestos sustituidos de los cuerpos básicos ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo

R¹³ es





- 5 =BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ or =P(O)R¹⁷, siendo R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ iguales o diferentes, y significando un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo C₁-C₃₀, preferentemente C₁-C₄ alquilo, en especial un grupo metilo, un grupo C₁-C₁₀ fluoralquilo, preferentemente un grupo CF₃, un grupo C₆-C₁₀ fluorarilo, preferentemente pentafluorfenilo, un grupo C₆-C₁₀, preferentemente C₆-C₈ arilo, un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₄ alcoxi, en especial un grupo metoxi, un grupo C₂-C₁₀, preferentemente C₂-C₄ alquenilo, un grupo C₇-C₄₀, preferentemente C₇-C₁₀ aralquilo, un grupo C₈-C₄₀, preferentemente C₈-C₁₂ arilalquenilo, o un grupo C₇-C₄₀, preferentemente C₇-C₁₂ alquilarilo, o R¹⁷ y R¹⁸ o R¹⁷ y R¹⁹ forman un anillo respectivamente junto con los átomos que los unen.

M² es silicio, germanio o estaño, preferentemente silicio y germanio. R¹³ es preferentemente =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷, or =P(O)R¹⁷.

R¹¹ y R¹² son iguales o diferentes y tienen el significado citado para R¹⁷. m y n son iguales o diferentes, y significan cero, 1 o 2, preferentemente cero o 1, siendo m más n cero, 1 o 2, preferentemente cero o 1.

- 15 R¹⁴ y R¹⁵ tienen el significado de R¹⁷ y R¹⁸.

Son ejemplos de metallocenos apropiados:

- dicloruro de bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)circonio,
 20 dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(1-metilindenil)circonio,
 dicloruro de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(2-metil-4,6-diisopropilindenil)circonio,
 dicloruro de bis(2-metilindenil)circonio,
 25 dicloruro de bis(4-metilindenil)circonio,
 dicloruro de bis(5-metilindenil)circonio,
 dicloruro de bis(alquilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(alquilindenil)circonio,
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio,
 30 dicloruro de bis(indenil)circonio,
 dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(octadecilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio,
 35 dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil)circonio,
 bisciclopentadienilcirconiodibencilo,

- bisciclopentadienilcirconiodimetilo,
 dicloruro de bistetrahidroindenilcirconio,
 dicloruro de dimetilsilil-9-fluorenilciclopentadienilcirconio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)circonio,
 5 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2,4-dicloruro de dimetilciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2-metil-4-etilindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2-metil-4-isopropilindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2-metil-4-fenilindenil)circonio,
 10 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2-metilindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-(2-metiltetrahidroindenil)circonio,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-indenilcirconio,
 dimetilsililbis-1-indenilcirconiodimetilo,
 dicloruro de dimetilsililbis-1-tetrahidroindenilcirconio,
 15 dicloruro de difenilmetilen-9-fluorenilciclopentadienilcirconio,
 dicloruro de difenilsililbis-1-indenilcirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)circonio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-tetrahidroindenil)circonio,
 20 dicloruro de etilen-bis-1-(4,7-dimetilindenil)circonio,
 dicloruro de etilen-bis-1-indenilcirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-tetrahidroindenilcirconio,
 dicloruro de indenilciclopentadienilcirconio,
 dicloruro de isopropiliden(1-indenil)(ciclopentadienil)circonio,
 25 dicloruro de isopropiliden(9-fluorenil)(ciclopentadienil)circonio,
 dicloruro de fenilmetilsililbis-1-(2-metilindenil)circonio,
 así como respectivamente los derivados de alquilo o arilo de estos dicloruros de metaloceno.

Para la activación de los sistemas catalizadores de un centro se usan cocatalizadores apropiados. Son cocatalizadores apropiados para metalocenos de la fórmula (I) compuestos orgánicos de aluminio, en especial
 30 alumoxanos o también sistemas exentos de aluminio, como $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ o BR^{21}_3 . En estas formulas, x significa un número de 1 a 4, los restos R^{20} son iguales o diferentes, preferentemente iguales, y significan C₁-C₁₀ alquilo o C₆-C₁₈ arilo, o dos restos R^{20} forman un anillo junto con el átomo que los une, y los restos R^{21} son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y representan C₆-C₁₈ arilo, que puede estar sustituido por alquilo, alquilo halogenado o flúor. En especial, R^{20} representa etilo, propilo, butilo o fenilo, y R^{21} es fenilo,
 35 pentafluorfenilo, 3,5-bis-trifluorometilfenilo, mesitilo, xililo o toliilo.

Adicionalmente, con frecuencia es necesario un tercer componente para mantener una protección de venenos de catalizador polares. A tal efecto son apropiados compuestos orgánicos de aluminio, como por ejemplo trietilaluminio, tributilaluminio y otros, así como mezclas.

Según procedimiento, también se pueden emplear catalizadores de un centro soportados. Son preferentes sistemas
 40 catalizadores en los que los contenidos restantes de material soporte y cocatalizador no sobrepasan una concentración de 100 ppm en el producto.

En los procedimientos descritos anteriormente también es posible el empleo de mezclas de catalizadores de un centro de diferente estereoselectividad y/o diferente actividad, en forma soportada, así como no soportada. Los productos producidos en tal variante de procedimiento se denominan mezclas de reactor. Los polímeros obtenidos en esta variante de procedimiento se deben considerar una clase de materiales unitaria y, por consiguiente, de un componente, debido a los mismos componentes monómeros. Por lo tanto, las ceras de poliolefina según la invención comprenden también mezclas de reactor. En la presente invención, éstas son ceras de poliolefina basadas en metaloceno, en especial, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno.

Las ceras de copolímero producidas con procedimientos descritos anteriormente, basadas en etileno-propileno, presentan un perfil de propiedades especialmente ventajoso para las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención. Al perfil de propiedades ventajoso pertenecen: cohesión elevada, sin ser frágiles en la aplicación; un amplio espectro de aplicación de temperatura, limitado inferiormente por la temperatura de transición vítrea y superiormente por la temperatura de reblandecimiento; una tensión superficial de fusión a 170°C < 23 mN/m para una humectación mejorada, en especial de superficies de "baja energía superficial", como por ejemplo superficies de poliolefina; un tiempo de bote abierto corto, para velocidades de elaboración elevadas.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención masas adhesivas termofusibles listas para uso de un componente a base de ceras de poliolefina producidas mediante catálisis de metaloceno. Preferentemente, la masa adhesiva termofusible lista para uso de un componente corresponde exactamente a la cera de poliolefina, o bien a la mezcla de reactor de cera de poliolefina, en sus propiedades físicas y químicas.

De modo especialmente preferente, las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención presentan un punto de goteo o reblandecimiento anillo/bola entre 110 y 120°C, una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, entre 8000 y 11.000 mPa.s, una temperatura de transición vítrea (DSC) de como máximo -20°C, así como una tensión superficial de la fusión, medida a una temperatura de 170°C, de como máximo 23 mN/m.

Según la invención, las masas adhesivas termofusibles listas para uso se distinguen por un espectro de aplicación de temperatura especialmente amplio en comparación con adhesivos termoplásticos basados en EVA. Esto se expresa a través de un intervalo elástico de entropía de 80 a 110°C para las masas adhesivas termofusibles listas para uso. Se determina el intervalo elástico de entropía $\Delta T_{\text{entropy-el}}$ ($\tan \delta$) a partir de la diferencia del máximo del factor de pérdida δ_{max} y el punto de reblandecimiento en el DMA (inicio del factor de pérdida $\tan \delta_{\text{onset}}$). Se mide el desarrollo del módulo por medio de medición de DMA según la norma DIN ISO 6721-1. El máximo del factor de pérdida $\tan \delta_{\text{max}}$ se determina según ASTM D 4065-99, mientras que el inicio del factor de pérdida en el punto de reblandecimiento se determina a través del método de tangentes (véase la Figura 1).

Las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención pueden contener adicionalmente materiales sintéticos de poliolefina, resinas, ceras, plastificantes, polímeros polares o apolares, pigmentos, cargas, estabilizadores y/o antioxidantes, en concentraciones de aditivos habituales.

Otro objeto de la invención es el uso de las masas adhesivas termofusibles listas para uso según la invención como adhesivos termoplásticos. Preferentemente, las masas adhesivas termofusibles listas para uso están constituidas en 95 a 100 % en peso, preferentemente en 98 a 100 % en peso, de modo especialmente preferente 99 a 100 % en peso, por las ceras de poliolefina descritas anteriormente.

La masa adhesiva termofusible lista para uso según la invención se emplea en el pegado, el laminado, la fijación y el revestimiento de tejidos textiles de cualquier tipo, como por ejemplo revestimiento del reverso de alfombras, revestimiento del reverso de césped sintético, el pegado de bolsillos de núcleo de muelle (colchones), materiales no tejidos o de materiales de vellón. La masa adhesiva termofusible lista para uso según la invención es apropiada también para la producción de los más diversos artículos higiénicos, como pañales para bebés, pañales tipo pantaloncito, productos de incontinencia, compresas, vendas, en especial para el laminado de materiales fibrosos, tales como materiales de vellón con lamina.

Debido a las propiedades mecánicas mejoradas, la masa adhesiva termofusible lista para uso según la invención se puede usar también como agente aglutinante para la producción de pavimentos.

La masa adhesiva termofusible lista para uso según la invención es apropiada de modo especialmente ventajoso para el pegado, el laminado y la fijación de sustratos con una energía superficial total de $\gamma_{\text{tot}} < 30$ mN/m, los denominados sustratos de "baja energía superficial". Entre éstos cuentan en especial polipropileno, polietileno. Preferentemente, tales sustratos presentan una baja proporción polar $\gamma_p < 2$ mN/m de la energía superficial total. Esto último resulta de la suma de las proporciones de energía superficial polares y dispersas: $\gamma_{\text{tot}} = \gamma_p + \gamma_d$.

Los ejemplos siguientes explican la invención más detalladamente, pero sin limitarla a los mismos.

Ejemplos

Las viscosidades de fusión se determinaron según la norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación, los puntos de goteo se determinaron según la norma DIN 51801/2, los puntos de reblandecimiento anillo/bola se determinaron según la norma DIN EN 1427. Las temperaturas de transición vítrea, así como las entalpías de fusión, se

determinaron con ayuda del termoanálisis diferencial según la norma DIN EN ISO 11357-1 de -50 a 200°C con una tasa de calefacción de 10 K/min bajo nitrógeno.

5 La media ponderal de peso molecular M_w , la media numérica de peso molecular M_n , y el cociente resultante M_n/M_w (PDI) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel a 135°C en 1,2-diclorobenceno por medio de un patrón de PP.

La determinación de la tensión superficial de las masas adhesivas termofusibles, o bien de las ceras de poliolefina, se efectuó por medio del método de "gotas suspendidas" a través de una cámara de medición calentada, así como una cánula de cerámica calentada a 170°C. Las densidades de fusión necesarias para esta medida se determinaron igualmente a 170°C.

10 La volatilidad se determinó mediante termogravimetría a través de mediciones de TGA bajo nitrógeno. A tal efecto se calentaron a 300°C aproximadamente 10 mg de muestra con una tasa de calefacción de 5 K/min, y se registró la pérdida de masa. La medida se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de N_2 de 50 ml/min.

15 Las ceras de metaloceno-poliolefina indicadas en la tabla 1 se prepararon según el procedimiento indicado en el documento EP-A-0 571 882. La regulación del peso molecular en el sistema catalizador dado y en la relación de comonomeros dada se efectuó a través de la presión parcial de hidrógeno como regulador de peso molecular.

20 Los ejemplos 1-13 muestran una selección de ceras de copolímero típicas basadas en etileno-propileno y su perfil de propiedades (viscosidad de fusión, EWP, tensión superficial, entalpía de fusión, temperatura de transición vítrea), clasificado según temperatura de reblandecimiento creciente. La temperatura de reblandecimiento tienen una influencia directa sobre la estabilidad termodimensional en la posterior aplicación como adhesivo termoplástico, y con ello la temperatura de uso máxima una vez efectuado el pegado. La temperatura de transición vítrea tiene influencia directa sobre la flexibilidad en frío de un pegado. Además, la entalpía de fusión (como medida de la cristalinidad) limita la tenacidad y la cohesión del pegamento tras un pegado. Por el contrario, la viscosidad de fusión y la tensión superficial de fusión son considerables para la aplicabilidad del adhesivo termoplástico líquido. En este caso, una tensión superficial reducida conduce a una mayor humectación de la superficie. Los ejemplos 5, 6, 9, 10 y 25 11, con contenido en propileno constante de 89 % en peso y 11 % en peso de etileno, muestran una modificación del perfil de propiedades con peso molecular creciente. El peso molecular se controló en este caso a través de una presión parcial de hidrógeno durante la polimerización. De este modo, el aumento del peso molecular conduce a un aumento de la viscosidad de fusión, del punto de reblandecimiento, de la cristalinidad en forma de la entalpía de fusión, de la tensión superficial de la fusión. La volatilidad aumenta simultáneamente con peso molecular creciente.

30

Tabla 1: propiedades de diversas ceras de copolimero de olefina de etileno-propileno

Ejemplo	Contenido en propileno [% en peso]	SFP [°C]	Calor de fusión [J/g]	de DSC	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	PDI	Viscosidad de fusión 170°C [mPas]	Temperatura de transición DSC [°C]	de vitrea	Tensión superficial 170°C [mN/m]	Volatilidad TGA [%@300°C]
1 (comp.)	90	86	31		22100	13300	1.7	1800	-28		21.6	0.5
2 (comp.)	91	88	30		29700	18500	1.6	7000	-26		23.1	0.1
3 (comp.)	90	90	36		8700	6000	1.5	200	-30		20.8	0.7
4 (comp.)		99	52		22300	13100	1.7	1500	-24		21.5	0.5
5 (comp.)	89	100	46		29700	17900	1.7	6300	-24		22.5	0.2
6 (comp.)	89	103	44		26300	14600	1.8	7800	-21		21.8	0.5
7 (comp.)		107			8800	5200	1.7	1300	n.b.		n.b.	n.b.
8 (comp.)		108	44		19800	7900	2.5	2300	n.b.		22.9	n.b.
9 (inv.)	89	117	54		30800	20700	1.5	8900	-20		21.9	0.1
10 (comp.)	89	120	64		32300	21700	1.5	9200	-20		22.2	0.2
11 (comp.)	89	135	77		35300	22800	1.5	9500			n.b.	0.1
12 (comp.)			48					60			n.b.	1.1
13 (comp.)	100	145	108		7200	4600	1.6	60	n.a.		19.5	2.6
n.b. no determinada			n.a. no determinable									

SFP: punto de reblandecimiento

n.a. no determinable

En lo que sigue se muestra que la cera de etileno-propileno según la invención (tabla 1, ejemplo nº 9) cumple los requisitos técnicos de aplicación de un adhesivo termoplástico listo para uso (tabla 2, ejemplos 5 y 9) en el sentido según la invención de modo especialmente apropiado (tabla 3, ejemplos 5 y 9)

A. Uso en recetas de adhesivo termoplástico

- 5 Empleando las ceras indicadas en la tabla 1 se prepararon masas adhesivas termoplásticas según las relaciones de mezcla indicadas en la tabla 2. Los componentes se fundieron conjuntamente y se agitaron 1 h a 180°C.

10 Para el control de la cohesión se colaron cuerpos moldeados a partir de las mezclas según la norma DIN 53455, y se analizó su estabilidad mecánica en el ensayo de tracción. El espectro de aplicación de temperaturas se determinó a través del intervalo elástico de entropía $\Delta T_{\text{entropy-el}}$ ($\tan \delta$) y resulta de la diferencia del máximo del factor de pérdida ($\tan \delta_{\text{max}}$) y el inicio del factor de pérdida ($\tan \delta_{\text{onset}}$): $\Delta T_{\text{entropy-el}} = T(\tan \delta_{\text{onset}}) - T(\tan \delta_{\text{max}})$. La determinación del factor de pérdida se efectuó por medio de medición de DMA según la norma DIN ISO 6721-1. El máximo del factor de pérdida ($\tan \delta_{\text{max}}$) se determinó según ASTM D (véase la Figura 1). La tasa de calefacción de la medición de DMA ascendía a 3 K/min, la amplitud ascendía a 20 μm , y la frecuencia de medición ascendía a 1 Hz. La geometría de cuerpo de ensayo ascendía siempre a 2 mm x 3,5 mm x 12,82 mm.

15 La determinación del tiempo de bote abierto se efectuó tras fusión de las masas adhesivas termoplásticas a 140°C por medio de una película de fusión de 500 μm aplicada con rasqueta sobre una superficie de cartón no revestida. A tal efecto se presionaron en segundos bandas de papel (1 cm x 5 cm) sobre la película de fusión en enfriamiento. Tras endurecimiento completo del adhesivo termoplástico se retiran las bandas de papel. El final del tiempo de bote abierto se ha alcanzado al no presentarse un desgarro de fibra completo en el punto de pegado. La determinación de la fuerza de tracción (pull strength) del pegado entre dos bolsillos de un colchón de muelles en bolsillos, y con ello de la adhesión, se efectuó por medio de bolsillos de núcleo de muelles pegados mecánicamente mediante un ensayo de tracción en analogía a ASTM D751. A tal efecto se cortó una superficie de 10 cm x 10 cm del bolsillo pegado en la superficie adhesiva, y se midió bajo tracción. El material del bolsillo estaba constituido por un material no tejido a base de PP.

20

Tabla 2: adhesivos termoplásticos, así como mezclas de receta para aplicación

Adhesivo termoplástico n°	Cera Ej. 1 [% en peso]	Cera Ej. 2 [% en peso]	Cera Ej. 5 [% en peso]	Cera Ej. 6 [% en peso]	Cera (inv.) [% en peso]	Cera Ej. 9 [% en peso]	Cera Ej. 10 [% en peso]	Eivax® 220 [% en peso]	APAO [% en peso]	Resina [% en peso]	Licocene® PE 4201 [% en peso]	EVA-hotmelt Forbo
1 (comp.)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 (comp.)	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3 (comp.)	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4 (comp.)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
5 (inv.)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
6 (comp.)	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
7 (comp.)	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
8 (comp.)	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
9 (inv.)	-	-	-	-	96	-	-	-	-	4	-	-
10 (comp.)	-	-	-	-	-	-	-	96	-	4	-	-
11 (comp.)	-	-	97	-	-	-	-	-	-	-	3	-
12 (comp.)	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	6	-
13 (comp.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

Eivax® 220: copolímero de etileno-acetato de vinilo, fabricante Dupont AG
 Regalite® 1140: resina de hidrocarburo, fabricante Eastman
 Licocene® PE 4201: cera de polietileno
 Forbo: EVA-hotmelt (constituido por resina, EVA)
 n.b. no determinado
 n.a. no determinable
 EWP: punto de reblandecimiento

Tabla 3: propiedades técnicas de aplicación relevantes de adhesivos termoplásticos acabados en reactor en los ejemplos: pegado de bolsillos de colchones de núcleo de muelle en bolsillos, así como el revestimiento del reverso de césped sintético

Adhesivo termoplástico	Viscosidad de fusión 170°C [mPas]	Temperatura de transición vítrea DSC [°C]	EWP [°C]	$\Delta T_{\text{entropy-el}}$ (espectro aplicación temperatura)	Tensión de superficial 170°C [mN/m]	Cohesión [N/mm ²]	Tiempo de bote abierto 140°C [s]	Fuerza de tracción entre bolsillos [N]	Flexibilidad de arrollado de un césped sintético [cualitativa]	en el revestido
1 (comp.)	1800	-28	86	88	21.6	3.2	50		no se rompe	
2 (comp.)	Copolimero de E,P 7000	-26	88	83	23.1	4.9	70		no se rompe	
3 (comp.)	Copolimero de E,P 6300	-24	100	82	22.5	9.3	35	77	no se rompe	
4 (comp.)	Copolimero de E,P 7800	-21	103	84	21.8	10.5	15		no se rompe	
5 (inv.)	Copolimero de E,P 8900	-20	117	101	21.9	16.7	5	88	no se rompe	
6 (comp.)	Copolimero de E,P 9200	-20	120	103	22.2	18.3	2		se rompe	
7 (comp.)	EVA >100000	-34	70	76		7.5	35		no se rompe	
8 (comp.)	APAO 4000	-28	+124	89		1.0	18		no se rompe	
9 (inv.)	Copolimero de E,P + resina 9600	-18	116	99		16.4	7	89	no se rompe	
10 (comp.)	EVA + resina 93300	-32	70	73		7.4	55		no se rompe	
11 (comp.)	Copolimero de E,P- copolymer + cera de etileno 5600	-22	124	91	23.3	8.9	10		no se rompe	
12 (comp.)	Copolimero de E,P + cera de etileno 5000	-21	126	3	22.9	7.4	5		no se rompe	
13 (comp.)	EVA-hotmelt 4000		83	49			6	76	no se rompe	

5 Los adhesivos termoplásticos nº 5 y 9 cumplen el perfil de propiedades de un adhesivo termoplástico listo para uso según la invención, con un espectro de aplicación de temperatura amplio en el sentido de la invención, un tiempo de bote abierto corto, así como una cohesión elevada del adhesivo termoplástico. De la tensión superficial de fusión < 23 mN/m a 170°C resulta una buena humectación de la superficie a pegar. Los ejemplos comparativos 1-4, 6-8, así como 10-13, cumplen el perfil de propiedades necesario en al menos una propiedad (tiempo de bote abierto, tenacidad, resistencia, flexibilidad, espectro de aplicación de temperatura).

10 Los ejemplos de ceras de poliolefina de etileno-propileno en la tabla 1 y en la tabla 3 muestran que un aumento del punto de reblandecimiento, y con éste de la estabilidad termodimensional, está vinculado casi siempre a un aumento de la cristalinidad, y simultáneamente a la pérdida de flexibilidad. Hasta el momento, solo se pudo combatir este problema mediante correspondiente composición. El adhesivo termoplástico nº 5 muestra también sin composición una combinación de propiedades óptima para la aplicación (Figura 1).

REIVINDICACIONES

- 1.- Masa adhesiva termofusible lista para uso que contiene al menos 95 % en peso de una o varias ceras de de copolímero poliolefina, que se produjeron con ayuda de catalizadores de metaloceno, seleccionándose la cera de copolímero de poliolefina a partir de propileno y uno o varios monómeros adicionales seleccionados a partir de etileno y 1-alquenos ramificados o no ramificados on 4 a 20 átomos de carbono, y ascendiendo el contenido en unidades estructurales procedentes de propileno en las ceras de copolímero a 80 hasta 99,9 % en peso, y presentando la masa adhesiva termofusible una tensión superficial de la fusión, medida a una temperatura de 170°C, de 23 mN/m como máximo, caracterizada por que la cera de copolímero de poliolefina contiene
- 5
- unidades de propileno y etileno, y
- 10
- el contenido en unidades estructurales procedentes de propileno se sitúa entre 85 y 95 % en peso, y
 - la cera o las ceras de copolímero de poliolefina presentan un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de 15.000 a 25.000 g/mol, y un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de 25.000 a 35.000 g/mol,
 - un punto de goteo o reblandecimiento anillo/bola en el intervalo de 100 a 120°C,
- 15
- un calor de fusión de 60 J/g como máximo, una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, de 8.000 a 15.000 mPa.s, y
 - una temperatura de transición vítrea de -15°C como máximo,
- y presentando la masa adhesiva termofusible un intervalo de temperaturas elástico de entropía $\Delta T_{\text{entropy-el}}$ ($\tan \delta$), medido como diferencia de temperatura de transición vítrea T_g ($\tan \delta_{\text{max}}$) a partir del factor de pérdida y la temperatura de reblandecimiento (inicio del módulo de pérdida $\tan \delta_{\text{onset}}$) de 80 a 110°C, y un calor de fusion en el intervalo de 40 a 60 J/g, una viscosidad de fusion, medida a una temperatura de 170°C, entre 8000 y 11.000 mPa.s, una temperatura de transición vítrea de -20°C como máximo.
- 20
- 2.- Masa adhesiva termofusible lista para uso según la reivindicación 1, caracterizada por que ésta se produce sin composición ulterior directamente en el reactor de polimerización, y se produce como mezcla de reactor en el caso de empleo de varias ceras de poliolefina diferentes.
- 25
- 3.- Masa adhesiva termofusible lista para uso según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada por que ésta contiene además una o varias sustancias seleccionadas a partir de materiales sintéticos de poliolefina, resinas, ceras, plastificantes, polímeros polares o apolares, pigmentos, cargas, estabilizadores y antioxidantes en cantidades de aditivos.
- 30
- 4.- Uso de la masa adhesiva termofusible lista para uso según la invención, conforme a una o varias de las anteriores reivindicaciones 1 a 3, para el pegado y la laminación y fijación de sustratos de "baja energía superficial" con una energía superficial menor que 30 mN/m.
- 5.- Uso según la reivindicación 4, caracterizado por que las ceras de poliolefina están contenidas en las masas adhesivas termofusibles en proporciones entre 95 y 100 % en peso.
- 35
- 6.- Uso según la reivindicación 4 y/o 5, caracterizado por que la cera de poliolefina o las ceras de poliolefina corresponden a la masa termofusible lista para uso.
- 7.- Uso según una o varias de las reivindicaciones precedentes 4-6, caracterizado por que éste es empleado como agente aglutinante para la producción de señalización de tráfico.
- 40
- 8.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 4-7 precedentes, como adhesivo termoplástico para el revestimiento del reverso de tejidos textiles.
- 9.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 4-8, caracterizado por que éste se emplea para el pegado, el laminado, la fijación y el revestimiento de tejidos textiles (alfombras, césped sintético, fundas de colchones, bolsillos de núcleo de muelles, pañales, materiales no tejidos).

Figura 1: determinación del espectro de aplicación de temperaturas $\Delta T_{entropieel}$ a partir de $\tan \delta_{max}$ y $\tan \delta_{onset}$ por medio del adhesivo termoplástico nº 3

