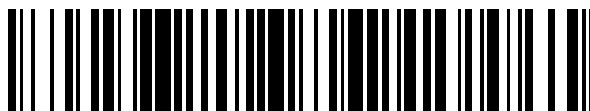


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 353**

51 Int. Cl.:

**C09J 123/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/EP2014/053062**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14131650**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14705331 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2961807**

54 Título: **Adhesivo termofusible que comprende compuestos de curado de cianoacrilato**

30 Prioridad:

**26.02.2013 US 201313777337**

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

**20.11.2018**

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE y**

**HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HEEMANN, MARCUS;**

**PAUL, CHARLES W.;**

**XENIDOU, MARIA;**

**SCHROEDER, MAJA;**

**KOSTYRA, SEBASTIAN y**

**PHELAN, MARISA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 690 353 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**

Adhesivo termofusible que comprende compuestos de curado de cianoacrilato

5 La presente invención se refiere a una composición de adhesivo que comprende un sistema de curado basado en compuestos reactivos de cianoacrilato.

10 Los adhesivos termofusibles son conocidos en la técnica. Tales adhesivos están basados en polímeros termoplásticos, que son no reactivos o que son un prepolímero reactivo, los cuales se puede aplicar a medida que se funden, y proporcionan la unión adhesiva de los mismos al enfriarse. El polímero aplicado se puede curar para proporcionar la máxima resistencia de la unión. Los adhesivos pueden contener una amplia gama de aditivos que pueden modificar propiedades específicas del adhesivo.

15 Son conocidos diferentes sistemas de curado. Un sistema de curado está basado en prepolímeros que contienen grupos NCO que reaccionan con la humedad o con componentes que contienen grupos OH para reticularse como grupo uretano. Por ejemplo, los documentos WO 2003/033562 A1 o EP 0797604 A1 divulgan tal adhesivo termofusible que contiene NCO. Un tipo diferente emplea prepolímeros que contienen silano los cuales se pueden reticular con humedad para proporcionar grupos reticulados Si-O-Si. Tales polímeros de reticulación necesitan una cantidad suficiente de agua como parte del proceso de reticulación. Por ejemplo, el documento EP 2411428 A1 divulga tales adhesivos. La reacción es controlada por la difusión de las moléculas de agua en la capa de adhesivo.

20 El documento WO 2010/023229 A1 divulga un adhesivo que se curará mediante radicales. El adhesivo formará una película no líquida que puede ser curada. Se aplica una solución del adhesivo y se seca para formar una película. Se divulgan composiciones que no se pueden fundir y solidificar de nuevo.

25 Si los adhesivos de la técnica anterior están basados en polímeros no reactivos, proporcionan una buena resistencia de la unión, pero esta unión se debilitará si los sustratos unidos se templan y/o se calientan. Si se aplican adhesivos termofusibles reactivos, se obtendrá rápidamente la resistencia en verde, tras lo cual la reacción química los reticulará finalmente y proporcionará la resistencia de adhesión final. Si se usan adhesivos basados en PU, la reticulación química necesita cierto tiempo para que toda la capa de adhesivo pueda reaccionar. Adicionalmente la síntesis de polímeros termofusibles reactivos adecuados conlleva ciertas limitaciones.

30 El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de adhesivo que se puede aplicar también como adhesivo termofusible, la cual tendrá en primer lugar una resistencia en verde y después se curará para dar el adhesivo totalmente curado.

35 Este objeto se resuelve mediante una composición de adhesivo que comprende (i) de un 10 a un 80 % en peso de al menos un derivado de ésteres cianoacrílicos, ésteres cianopentadienoato y ésteres malonato de metilideno, (ii) de un 15 a un 50 % en peso de un (co)polímero o (co)polímeros no reactivos basados en monómeros insaturados seleccionados entre ésteres de vinilo y/o (met)acrilatos de alquilo, (iii) de un 20 a un 70 % en peso de al menos una resina de hidrocarburo y, opcionalmente, (iv) un aditivo.

40 La composición de adhesivo comprende de un 15 a un 50 % en peso de un (co)polímero o (co)polímeros no reactivos conocidos como polímeros de base termofusible. Preferentemente, el (co)polímero es sólido a temperatura ambiente (25 °C). Tales polímeros impartirán las propiedades de un adhesivo termofusible a la composición si se incorporan en una cantidad suficiente. Tales polímeros serán termofusibles y durante su periodo de enfriamiento proporcionarán las propiedades adhesivas de los productos termofusibles. Este (co)polímero o (co)polímeros no reactivos están basados en productos de polimerización de monómeros insaturados seleccionados entre ésteres de vinilo y/o (met)acrilatos de alquilo, por ejemplo ésteres de vinilo tales como butirato de vinilo, acetato de vinilo; (met)acrilatos de alquilo tales como acrilato de octilo, acrilato de hexilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo y los metacrilatos de alquilo correspondientes. Monómeros copolimerizables para tal polímero incluyen olefinas tales como etileno, propileno o estireno. Los polímeros son generalmente polímeros termoplásticos. Tales polímeros son generalmente conocidos y están disponibles en el mercado. La selección de los monómeros asegurará la provisión de una compatibilidad con el sistema reactivo de cianoacrilato.

45 Un grupo de polímeros termoplásticos no reactivos adecuados son copolímeros de ésteres de vinilo. Tales copolímeros son conocidos por el experto en la técnica. Estos son copolímeros con uno o más ésteres de vinilo diferentes y, opcionalmente, comonómeros.

50 Ejemplos de ésteres de vinilo de ácidos alcanóicos de 1 a 18 átomos de carbono son hexanoato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos alquil carboxílicos ramificados en la posición  $\alpha$ , preferentemente acetato de vinilo. El polímero puede comprender opcionalmente comonómeros adicionales, si lo permiten los parámetros de la copolimerización. Ejemplos son mono- o diésteres de ácido fumárico, maleico, itacónico, crotónico con alcoholes C4 a C18, ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes C1 a C12 tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de laurilo; (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, alquenos de 2 a 4 átomos de

carbono tales como etileno, propileno, isobutileno; los ésteres de alilo correspondientes a los ésteres de vinilo mencionados y haluros de vinilo. Asimismo se pueden polimerizar monómeros que incluyen un grupo funcional. Se pueden incorporar comonómeros, por ejemplo para modificar la polaridad del polímero, para modificar la temperatura de transición vítrea o la elasticidad del polímero.

Preferentemente, el copolímero tiene un contenido de más de un 70 % en moles de monómeros de acetato de vinilo. Como más preferentes son adecuados los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA). Estos polímeros son normalmente cristalinos o parcialmente cristalinos. Tienen un punto de fusión superior a 70 °C (medido mediante DSC).

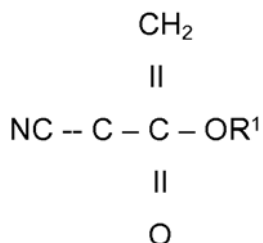
En otra realización, el adhesivo puede contener al menos un polímero basado en ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico. Los ésteres del ácido (met)acrílico se seleccionan entre ésteres (met)acrílicos con alcoholes de cadena lineal, ramificada o cicloalifáticos C1 a C20, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-, iso- o terc-butilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo, mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o mezclas de los mismos que tienen 5-80 átomos de carbono, por ejemplo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de metoxi(m)etoxietilo, metacrilato de 1-butoxipropilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol) metil éter o (met)acrilato de poli(propilenglicol) metil éter, por separado o combinados, que son particularmente adecuados. Adicionalmente, se pueden copolimerizar otros monómeros, por ejemplo, 1-alquenos tales como alquenos C2 a C8, en particular etileno, propileno o 1-hexeno, estireno, estirenos sustituidos tales como α-metilestireno, viniltolueno y p-metilestireno, compuestos heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, viniloxolano, vinilfuran, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles, viniloxazoles; derivados del ácido maleico. En particular, son útiles las mezclas de acrilatos y metacrilatos. Tales copolímeros son conocidos en diferentes composiciones, e incluyen tipos tales como homopolímeros, copolímeros aleatorios o copolímeros de bloques. Si es útil, el copolímero puede comprender también grupos funcionales, por ejemplo, grupos OH.

Ejemplos de tales copolímeros de (met)acrilato incluyen etileno acrilatos de alquilo, acrilato de alquilo/(met)acrilatos de alquilo, estireno/acrilatos de alquilo, y otros copolímeros. Una realización preferente de la invención incluye (met)acrilato de metilo/acrilato de alquilo, en particular copolímeros de (met)acrilato de metilo/acrilato de butilo que tienen de un 5 a un 35 % en moles de (met)acrilato de metilo.

En cada caso, el copolímero no reactivo tendrá un peso molecular de 60 000 a 300 000 g/mol (medido mediante GPC). En particular, los polímeros son sólidos a temperatura ambiente, el punto de reblandecimiento es superior a 150 °C. El copolímero se seleccionará de modo que sea compatible con el sistema de cianoacrilato. La cantidad de uno o más copolímeros en el adhesivo es de un 15 a un 50 % en peso basado en la composición de adhesivo total.

Como componente adicional el adhesivo comprende un compuesto que reaccionará y se curará en condiciones húmedas. En particular, el adhesivo comprende de un 10 a un 80 % en peso de al menos un componente de olefina deficiente en electrones seleccionado entre al menos un derivado de ésteres cianoacrilato, ésteres malonato de metilideno o ésteres cianopentadienoato, y combinaciones de los mismos.

De forma adecuada, el componente de olefina deficiente en electrones comprende un cianoacrilato, en particular un 2-cianoacrilato. De forma adecuada, los componentes curables de la presente invención son cianoacrilatos y se pueden seleccionar entre 2-cianoacrilatos (α-cianoacrilatos) éster de alquilo, 2-cianoacrilatos éster de alcoxilquilo, di-cianoacrilatos o cianoacrilatos de alcohol adamantílico.



Los cianoacrilatos incluyen 2-cianoacrilatos con la estructura en la que R<sup>1</sup> se puede seleccionar entre grupos alquilo, alcoxilquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, arilalquilo, arilo, alilo, adamantilo y haloalquilo C1 a C16. De forma adecuada, los compuestos 2-cianoacrilato éster de alquilo tales como 2-cianoacrilato de metilo, 2-cianoacrilato de etilo, 2-cianoacrilato de n-butilo, 2-cianoacrilato de iso-butilo, cianoacrilato de propilo, 2-cianoacrilato de neopentilo, 2-cianoacrilato de fenil-etilo, cianoacrilato de propargilo, cianoacrilato de β-metoxietilo, cianoacrilato de octilo, cianoacrilato de alilo, cianoacrilato de β-etoxietilo, biscianoacrilato y combinaciones de los mismos, se pueden usar como componente curable de las composiciones de la presente invención. De forma adecuada, el componente de

olefina deficiente en electrones comprende un cianoacrilato de propargilo, neopentilo, fenil-etilo, o adamantilo o un di-cianoacrilato y combinaciones de los mismos.

5 Otros cianoacrilatos curables deseables que se pueden usar en la composición de la invención incluyen compuestos 2-cianoacrilato de alcoxialquilo, por ejemplo, compuestos 2-cianoacrilato de alcoxialquilo que tienen enlaces múltiples en la cadena de alcoxialquilo, tales como 2-cianoacrilato de 3-etoxilpropeno, 2-cianoacrilato de propoxiprop-1-eno, 2-cianoacrilato de 3-isopropoxiprop-1-eno, 2-cianoacrilato de 3-butoxiprop-1-eno, 2-cianoacrilato de 3-(2-etoxietoxi)prop-1-eno, 2-cianoacrilato de vinil acetato, 2-cianoacrilato de prop-1-ilo, 2-cianoacrilato de 3-etoxiprop-1-ino. De forma adecuada, los compuestos adhesivos di-cianoacrilatos se pueden emplear como  
10 componente curable. Por ejemplo, compuestos di-cianoacrilatos tales como 2,2'-dicianoacrilato de etilenglicol, 2,2'-dicianoacrilato de neopentilglicol, y una serie de otros 2,2'-dicianoacrilatos de polietilenglicol se han divulgado en la patente de Reino Unido GB 1 048 906. Di-cianoacrilatos adicionales que se pueden usar en la presente invención se han divulgado en diferentes documentos. Ejemplos de di-cianoacrilatos preferentes incluyen bis(2-cianoacrilato) de 2-buteno-1,4-diol, bis(2-cianoacrilato) de 2-butino-1,4-diol, bis(2-cianoacrilato) de 1,6-hexanodiol, bis(2-cianoacrilato) de 1,8-octanodiol. Composiciones de cianoacrilato específicas útiles en la presente invención se divulgan también en los documentos WO 2012/139965 A1 o WO201103768 A1.

De forma adecuada, se pueden emplear  $\alpha$ -cianoacrilatos tales como los descritos en la patente europea EP 0 470 722 B1, cuyo contenido se incorpora por referencia al presente documento, como componente curable en las  
20 composiciones de la invención. Ejemplos específicos incluyen, si bien no se limitan a los mismos,  $\alpha$ -cianoacrilato de metilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de etilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de propilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de alilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de propargilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo,  $\alpha$ -cianoacrilato de 2-metoxietilo y  $\alpha$ -cianoacrilato de 2-etoxietilo. Son particularmente adecuados los  $\alpha$ -cianoacrilatos de neopentilo que tienen excelentes propiedades adhesivas incluso a altas temperaturas, además de propiedades para evitar el blanqueo. Ejemplos de  
25 cianoacrilatos alternativos incluyen, si bien no se limitan a los mismos, 2-cianoacrilato de 1-adamantilmétanol y bis-2-cianoacrilato de 1,10-decanodiol, cualquiera de los cuales se puede usar en la presente invención.

Malonatos de metilideno útiles incluyen aquellos con la estructura siguiente:



en la que  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente entre grupos alquilo, alcoxialquilo, cicloalquilo, alqueno, aralquilo, arilo, alilo, o haloalquilo C1 a C16.

35 La cantidad de componentes deficientes en electrones (en lo sucesivo en el presente documento denominados colectivamente "sistema CA") en el adhesivo es de un 10 a un 80 % en peso de la composición total.

El sistema CA usado en la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más aditivos, que se seleccionan preferentemente entre inhibidores de la polimerización aniónica, inhibidores de la polimerización radicalaria, espesantes, plastificantes, aceleradores, endurecedores, cargas, perfumes, colorantes, pigmentos, agentes resistentes al calor, modificadores reológicos, promotores de la adhesión, materiales ácidos (tales como el ácido cítrico), espesantes.

40

Se pueden incluir también aceleradores en las composiciones de cianoacrilato, tales como uno cualquiera o más seleccionados entre calixarenos y oxacalixarenos, silacoronas, éteres corona, ciclodextrinas, di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), compuestos hídricos etoxilados y combinaciones de los mismos. Uno o más inhibidores de la polimerización aniónica se pueden añadir al adhesivo monocomponente de la presente invención para aumentar la estabilidad del adhesivo monocomponente durante el almacenamiento. Ejemplos de inhibidores útiles incluyen dióxido de azufre, trióxido de azufre, óxido nítrico, fluoruro de hidrógeno, trifluoruro de boro, ácido metanosulfónico, ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos sulfónicos alifáticos, ácidos fosfóricos, sulfonas y combinaciones de los  
50 mismos.

Se pueden añadir uno o más inhibidores de la polimerización radicalaria al sistema CA usado en la presente invención con el fin de capturar radicales, los cuales se forman por la acción de la luz durante el almacenamiento. Tales inhibidores son normalmente del tipo fenólico que incluye, por ejemplo, hidroquinona e hidroquinona monometil éter. Se pueden añadir también uno o más plastificantes para contribuir adicionalmente a la durabilidad y a la resistencia al impacto, al calor y a la humedad. Plastificantes representativos incluyen ftalatos de alquilo, azelatos, adipatos, sebacatos, citratos, fosfatos, succinatos, benzoatos y trimelitados.

55

Se pueden añadir otros aditivos al sistema CA dependiendo de los usos previstos en cantidades que no influyan negativamente en la estabilidad o en las propiedades de la formulación. El uso de tales aditivos está dentro de la competencia de los expertos en la técnica de los adhesivos de cianoacrilato y no es necesario detallarlo en el presente documento.

5 Si están presentes, es deseable que la cantidad total de todos los aditivos en el sistema CA esté en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso basado en la cantidad total del sistema CA.

10 El adhesivo puede comprender también otros componentes además del (co)polímero no reactivo y el sistema CA. Tales ingredientes o aditivos se pueden añadir con el fin de conseguir las propiedades de rendimiento requeridas, por ejemplo, fuerza de cohesión, viscosidad, punto de reblandecimiento o estabilidad. Estos aditivos pueden incluir plastificantes, estabilizadores, antioxidantes para mejorar el comportamiento de envejecimiento del adhesivo, pigmentos o cargas, agentes fijadores para aumentar la pegajosidad. Preferentemente, el adhesivo carece de disolventes orgánicos.

15 La composición de adhesivo comprende al menos una resina fijadora, es decir, al menos una resina de hidrocarburo, como componente adicional. La resina proporciona una adherencia adicional. Se añade en una cantidad de un 20 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso. Por ejemplo, las resinas se seleccionan entre resinas de hidrocarburo aromáticas, alifáticas y/o cicloalifáticas, así como versiones modificadas o hidrogenadas de las mismas. Ejemplos incluyen resinas de hidrocarburo de petróleo alifáticas o alicíclicas y derivados hidrogenados de las mismas, alcohol hidroabietílico y ésteres del mismo, resinas naturales modificadas tales como ácidos de resina de resina balsámica, colofonia de aceite de bogol (colofonia *tall-oil*) o colofonia de madera, ésteres de colofonio hidrogenados; resinas de terpeno, tales como estireno-terpenos,  $\alpha$ -metilestireno-terpenos, resinas de terpeno modificadas con fenol así como derivados hidrogenados de las mismas; copolímeros de ácido acrílico, preferentemente copolímeros de estireno-ácido acrílico. También son posibles resinas que contienen grupos funcionales. De acuerdo con una realización, las resinas son sólidas, tienen un punto de reblandecimiento de 70 a 20 140 °C (método del anillo y bola, DIN 52011). En otra realización, se pueden incorporar adicionalmente resinas líquidas (a 25 °C) para ajustar el comportamiento de fusión y el punto de fusión del adhesivo. Preferentemente, hasta el 50 % de todas las resinas de la composición se pueden seleccionar entre resinas líquidas.

30 El plastificante se usa preferentemente para ajustar la viscosidad y está comprendido en el adhesivo termofusible de acuerdo con la invención en una concentración de generalmente un 0 a un 25 % en peso, preferentemente de un 0 a de hasta un 15 % en peso. Plastificantes adecuados incluyen aceites blancos medicinales, hidrocarburos parafínicos, aceites minerales nafténicos; ftalatos, por ejemplo, ftalato de diisononilo, ftalato de dioctilo; adipatos; oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o polibutadieno hidrogenados; componente de polioxialquileo, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol; poliésteres líquidos, por ejemplo, ésteres de glicerol, ésteres benzoato, aceites vegetales o animales y derivados de los mismos. Preferentemente se seleccionan plastificantes basados en compuestos hidrocarburo y aceites. Tales plastificantes se seleccionan de modo que sean compatibles con el adhesivo. El plastificante puede influir en la viscosidad del adhesivo, por ejemplo para obtener un adhesivo termofusible o un adhesivo viscoso. El peso molecular del plastificante es normalmente de 200 a 20 000 g/mol. La cantidad del plastificante está contenida dentro del intervalo de aproximadamente un 1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 2 a un 5 % en peso.

45 Los estabilizadores, más particularmente estabilizadores UV, o los antioxidantes adecuados para su uso como aditivos de acuerdo con la presente invención incluyen fosfitos, fenoles, fenoles con impedimento estérico de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles que contienen azufre y fósforo. Compuestos adecuados en el contexto de la invención son, por ejemplo, hidroquinona, hidroquinona metil éter o fenotiazina. Estos se añaden a la composición en cantidades normalmente de aproximadamente un 0,1 a un 3,0 % en peso. La selección y las propiedades son conocidas para el experto en la técnica.

50 En una realización específica, el adhesivo termofusible consistirá en de un 10 a un 80 % en peso de derivados de ésteres cianoacrílicos, ésteres cianopentadienoato, ésteres malonato de metilideno, de un 15 a un 50 % en peso de al menos un (co)polímero no reactivo tal como se ha descrito anteriormente, de un 20 a un 80 % en peso de al menos un agente fijador y de un 50 a un 0 % en peso de aditivos.

55 En particular, la composición consistirá en de un 20 a un 40 % en peso de derivados de ésteres cianoacrílicos, ésteres cianopentadienoato, ésteres malonato de metilideno, de un 20 a un 40 % en peso de al menos un (co)polímero no reactivo tal como se ha descrito anteriormente, de un 35 a un 70 % en peso de al menos un agente fijador y de un 50 a un 0 % en peso de aditivos.

60 Preferentemente, está contenido de un 0,1 a un 3 % en peso de antioxidantes.

65 En otra realización preferente, el (co)polímero no reactivo se seleccionará entre EVA, preferentemente con un contenido de acetato de vinilo de más de un 70 % en moles, o entre copolímeros basados en acrilatos de alquilo /(met)acrilatos de alquilo, preferentemente que contienen de un 5 a un 35 % en moles de metacrilatos de alquilo.

Otra realización preferente contendrá adicionalmente de un 2 a un 10 % en peso de plastificante, por ejemplo, un plastificante de tipo éster, preferentemente triacetina, ésteres de ácidos grasos, aceite de ricino o 1,2-dicarboxilato de diisononilciclohexano.

5 El adhesivo de acuerdo con la invención se puede fabricar mediante procedimientos conocidos. El copolímero o copolímeros se pueden mezclar y combinar con los otros aditivos deseados tales como el sistema CA, el agente fijador y el antioxidante, y esto puede ser favorecido mediante calentamiento y fusión de los compuestos sólidos o viscosos. La operación de mezcla se efectuará hasta que se forme una mezcla transparente. El aire atrapado se puede eliminar mediante aplicación de un vacío. El proceso de fabricación asegurará que no haya agua  
10 contaminado la composición. Tales procedimientos son conocidos en la técnica.

El adhesivo de acuerdo con la invención puede ser viscoso, pastoso o sólido a temperatura ambiente. Una realización de la invención proporciona el adhesivo en forma de un sólido a temperatura ambiente (25 °C), como adhesivo termofusible. Este se puede calentar, transferir en forma fundida y aplicar posteriormente. La temperatura  
15 de aplicación es de aproximadamente 60 a 200 °C, preferentemente de hasta 160 °C, siendo lo más preferente de hasta 130 °C. Tras la solidificación, se desarrolla una resistencia de adhesión inicial. La capa del adhesivo se polimerizará en condiciones ambientales y proporcionará una unión térmicamente estable fuerte. Otra realización incluye un adhesivo viscoso a temperatura ambiente. Normalmente, la viscosidad a 25 °C es superior a 50 000 mPas (viscosímetro Brookfield, EN ISO 2555). Para mejorar la capacidad de aplicación es útil calentar  
20 también tal adhesivo a una temperatura elevada antes de su uso, por ejemplo hasta 60 °C. Por tanto, el adhesivo incluye un amplio intervalo de viscosidades para su aplicación, por ejemplo, a 160 °C, la viscosidad está normalmente en el intervalo de 100 mPas a 500 000 mPas, preferentemente de 1000 a 100 000 mPas. El adhesivo se debe almacenar en ausencia de humedad.

25 El adhesivo de acuerdo con la invención se puede aplicar a diferentes sustratos. Como adhesivo termofusible, el componente termofusible proporcionará una unión inicial. Seguidamente el sistema CA reaccionará desde la superficie del sustrato y reaccionará para formar un material polimérico. Sin ninguna teoría, se espera que se desarrolle una IPN durante el curado. Los sustratos que se pueden unir incluyen metales o aleaciones, vidrios y esmaltes, madera, tejidos naturales o sintéticos, cuero, piedra, cerámica, plásticos, papel o cartón, plásticos o  
30 materiales compuestos. El adhesivo se puede usar en múltiples áreas de aplicación, por ejemplo, en laminación, encuadernación, ensamblado de calzado, envasado, aplicaciones de papel y aplicaciones de fijación de colorantes, en la industria de la construcción, en la unión de metales, en la industria automovilística y en todas las otras áreas de aplicación de los adhesivos termofusibles.

35 Las composiciones de acuerdo con la invención tienen propiedades de aplicación mejoradas. Puesto que la viscosidad a baja temperatura es elevada, se pueden unir también incluso superficies irregulares y huecos. Como adhesivo termofusible, se consigue también una elevada resistencia en verde tras el enfriamiento. La composición reduce el olor típico de los sistemas de cianoacrilato. El curado final se consigue sin una operación adicional para proporcionar una unión adhesiva elástica y estable, aunque en relación con la humedad del entorno.

40 Ejemplo 1:

Se mezcló un 30 % en peso de 2-cianoacrilato de etilo estabilizado con 50 ppm de BF<sub>3</sub> en un recipiente seco con un  
45 50 % en peso de una resina de hidrocarburo (Kristallex F 100) y un 20 % en peso de un copolímero sólido no reactivo basado en acrilato de butilo/ metacrilato de metilo. La composición era sólida a temperatura ambiente y tenía una viscosidad de 4500 mPa.s a 160 °C.

Ejemplo 2:

50 Se mezcló un 20 % en peso de 2-cianoacrilato de etilo estabilizado con 50 ppm de BF<sub>3</sub> en un recipiente seco con un 37 % en peso de una resina de hidrocarburo (Kristallex F 100), un 5 % en peso de triacetato de glicerina y un 38 % en peso de un polímero no reactivo basado en acrilato de butilo/ metacrilato de metilo. La composición era sólida a temperatura ambiente y tenía una viscosidad de 40 000 mPa.s a 100 °C.

55 Ejemplo 3:

Se mezcló un 20 % en peso de 2-cianoacrilato de etilo estabilizado con 50 ppm de BF<sub>3</sub> en un recipiente seco con un  
60 40 % en peso de una resina de hidrocarburo (Kristallex F 100), un 20 % en peso de una resina líquida (Novares HA 100) y un 20 % en peso de un polímero no reactivo basado en EVA (Levamelt). La composición era sólida a temperatura ambiente y tenía una viscosidad de 8000 mPa.s a 130 °C.

Los adhesivos se pueden almacenar en ausencia de agua. Se pueden calentar para su aplicación y se aplican a una temperatura entre 100 y 130 °C sobre un sustrato (vidrio). Inmediatamente después de su aplicación el sustrato revestido se presiona contra el segundo sustrato. Los sustratos unidos se ensayan. Estos fallaron por destrucción de  
65 los sustratos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de adhesivo que comprende (i) de un 10 a un 80 % en peso de al menos un derivado de ésteres cianoacrilicos, ésteres cianopentadienoato y ésteres malonato de metilideno, (ii) de un 15 a un 50 % en peso de un (co)polímero o (co)polímeros no reactivos basados en monómeros insaturados seleccionados entre ésteres de vinilo y/o (met)acrilatos de alquilo, (iii) de un 20 a un 70 % en peso de al menos una resina de hidrocarburo y, opcionalmente, (iv) un aditivo.
- 10 2. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el (co)polímero no reactivo se selecciona entre al menos uno de un copolímero de éster de vinilo y un copolímero de (met)acrilato, preferentemente copolímeros de etileno y acetato de vinilo y/o de acrilato de alquilo/(met)acrilato de alquilo.
- 15 3. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el (co)polímero no reactivo se selecciona entre al menos uno de un copolímero de etileno y acetato de vinilo y de acrilato de alquilo/(met)acrilato de alquilo.
- 20 4. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el (co)polímero no reactivo es sólido a 25 °C.
- 25 5. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el adhesivo comprende hasta un 50 % en peso de resinas líquidas.
- 30 6. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un plastificante seleccionado entre un éster aromático, un poliéter polioli, un aceite de hidrocarburo o mineral.
- 35 7. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero no reactivo se selecciona entre EVA que tiene un contenido de acetato de vinilo de más de un 70 % en moles; o entre copolímeros de acrilato de alquilo/(met)acrilato de metilo que tienen un contenido de un 5 a un 35 % en moles de monómeros de (met)acrilato de metilo.
- 40 8. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el copolímero no reactivo tiene un punto de reblandecimiento superior a 150 °C.
- 45 9. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un estabilizador que carece de disolventes orgánicos.
- 50 10. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una viscosidad de 100 a 100 000 mPas a 160 °C.
11. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, que es un adhesivo termofusible con un punto de reblandecimiento de aproximadamente 60 a 130 °C.
12. La composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, que es un adhesivo termofusible con un punto de reblandecimiento de aproximadamente 60 a 130 °C y una viscosidad de 1000 a 100 000 mPas a 160 °C.
13. Un procedimiento para unir sustratos, que comprende:  
calentar la composición de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1 a una temperatura de 60 a 130 °C;  
aplicar la composición de adhesivo calentada a un primer sustrato; y  
unir directamente la composición de adhesivo aplicada a un segundo sustrato.
14. El procedimiento para unir sustratos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la composición de adhesivo se aplica al primer sustrato en una capa de hasta 50 µm de espesor.