

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 378**

51 Int. Cl.:

**C09J 11/00** (2006.01)

**C09J 183/02** (2006.01)

**C09J 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.01.2014 PCT/US2014/010059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14116398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2014 E 14743975 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2948513**

54 Título: **Adhesivo reactivo termofundible**

30 Prioridad:

**24.01.2013 US 201361756231 P**

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

**08.04.2020**

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**SUEN, WU**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 753 378 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 reactivo termofundible

5 Campo

Esta invención se refiere a composiciones de silano adhesivas termofundibles reactivas que tienen una mejor resistencia en verde, la producción de dichos adhesivos y el uso de dichos adhesivos.

10 Antecedentes

15 Las composiciones adhesivas termofundibles son sólidas a temperatura ambiente, pero, tras la aplicación de calor, se funden en un estado líquido o fluido en el que se aplican en forma fundida a un sustrato. Al enfriarse, la composición adhesiva recupera su forma sólida. La(s) fase(s) dura(s) formada(s) al enfriar la composición adhesiva imparte toda la cohesión (resistencia, tenacidad, deformación y resistencia al calor) a la unión final. Las composiciones adhesivas termofundibles son termoplásticas y pueden calentarse a un estado fluido y enfriarse a un estado sólido repetidamente. Las composiciones adhesivas termofundibles no incluyen agua ni disolventes.

20 Las composiciones adhesivas termofundibles curables o reactivas también son sólidas a temperatura ambiente y, tras la aplicación de calor, se funden a un estado líquido o fluido en el que se aplican la forma fundida a un sustrato. Al enfriarse, la composición adhesiva recupera su forma sólida. La(s) fase(s) formada(s) al enfriar la composición adhesiva y antes del curado imparte resistencia inicial o verde al enlace. La composición adhesiva se curará mediante una reacción de entrecruzamiento química tras la exposición a condiciones adecuadas tales como la exposición a la humedad. Antes de curar, la composición adhesiva permanece termoplástica y puede fundirse y resolidificarse. Una vez curada, la composición adhesiva está en una forma sólida irreversible y ya no es termoplástica. La composición adhesiva entrecruzada proporciona resistencia, tenacidad, deformación y resistencia al calor a la unión final. Las composiciones adhesivas curables termofundibles pueden proporcionar mayor resistencia y resistencia al calor en comparación con las composiciones adhesivas termofundibles no curables.

30 La capacidad de una composición de adhesivo termofundible reactivo para enfriarse de modo que la composición solidificada pero no entrecruzada puede unir rápidamente las partes que se unen entre sí se denomina resistencia en verde. Una composición adhesiva que desarrolle rápidamente resistencia en verde es deseable en operaciones comerciales, ya que permite que las partes unidas se procesen más rápidamente. Las composiciones adhesivas reactivas termofundibles se curarán en condiciones apropiadas, tales como exposición a la humedad, de modo que la resistencia de la unión adhesiva entre las partes continuará aumentando. Una alta resistencia al curado es deseable en operaciones comerciales ya que permite que las partes tensionadas se unan.

40 En algunas aplicaciones tales como revestimiento por rodillo de la composición de adhesivo se funde en el depósito de un equipo de recubrimiento de rodillo y se aplica como una película delgada mediante un rodillo a un sustrato. La composición adhesiva fundida en el equipo de revestimiento de rodillos reaccionará con la humedad del aire y comenzará a entrecruzarse. En algún momento, la entrecruzamiento progresará hasta un punto donde el equipo debe apagarse para que la composición adhesiva parcialmente entrecruzada se pueda eliminar y limpiar el equipo. El hecho de no limpiar la composición adhesiva parcialmente entrecruzada puede conducir a dificultades de aplicación y, en última instancia, a que la composición se cure y solidifique completamente en el equipo, lo que requiere el apagado del equipo y un desmontaje extenso. Por lo tanto, una larga vida laboral es deseable.

50 Algunas composiciones adhesivas formarán un cordón entre el sustrato recién recubierto y el equipo de aplicación, tal como un rodillo de recubrimiento cuando el sustrato recubierto se retira del equipo. Estos cordones de adhesivo calientes no son deseables ya que se acumulan en el equipo y requieren limpieza. Por lo tanto, es deseable minimizar la formación de cordones. Estos requisitos son contradictorios. Una composición adhesiva que se entrecruza rápidamente para proporcionar resistencia curada tendrá una vida útil corta. Una composición adhesiva que entrecruza lentamente tendrá una larga vida útil, pero desarrollará resistencia más lentamente, disminuyendo las operaciones comerciales posteriores. Puede ser difícil encontrar una composición adhesiva termofundible reactiva que tenga una combinación comercialmente deseable de resistencia en verde, resistencia curada, vida útil y formación de cordones.

55 La mayoría de las masas fundidas en caliente reactivas son composiciones termofundibles de uretano de curado por humedad. Los componentes reactivos de las composiciones termofundibles de uretano consisten principalmente en prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato que contienen grupos uretano y grupos isocianato reactivos que reaccionan con la superficie o la humedad atmosférica para extender la cadena y formar un nuevo polímero de poliuretano. Los prepolímeros de poliuretano se obtienen convencionalmente haciendo reaccionar dioles con diisocianatos. Al enfriar, los grupos isocianato en el prepolímero de poliuretano reaccionan con la humedad del ambiente para formar un enlace sólido irreversible entrecruzado.

65 Las composiciones adhesivas termofundibles de uretano de curado por humedad tienen ciertas desventajas. Una desventaja es el contenido residual de monómero de los poliisocianatos, más particularmente los diisocianatos más volátiles. Algunas composiciones adhesivas termofundibles de uretano que curan la humedad pueden contener

cantidades significativas de diisocianatos monoméricos sin reaccionar. A la temperatura de aplicación termofundibles (típicamente de 100°C a 170°C) los diisocianatos monoméricos tienen una presión de vapor considerable y pueden expulsarse parcialmente en forma gaseosa. Los vapores de isocianato pueden ser tóxicos, irritantes y tener un efecto sensibilizante, por lo que deben tomarse medidas de precaución en el proceso de aplicación.

5 Las composiciones adhesivas termofundibles reactivas con silano se han desarrollado para evitar desventajas de las composiciones termofundibles reactivas con isocianato. Las composiciones adhesivas termofundibles reactivas con silano también son sólidas a temperatura ambiente y, tras la aplicación de calor, se funden en un estado líquido o fluido en el que se aplican en forma fundida a un sustrato. Al enfriarse, la composición recupera su forma sólida. Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano se basan en polímeros modificados con silano que comprenden grupos silano reactivos con la humedad que forman enlaces de siloxano cuando se exponen a la humedad, como en la atmósfera. Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano pueden estar libres de monómeros de isocianato residuales y de funcionalidad de isocianato. Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano ofrecen una buena adhesión curada y, dado que no hay isocianato, no existen preocupaciones acerca de la emisión de vapor de monómero de isocianato. Sin embargo, las composiciones adhesivas termofundibles reactivas con silano desarrollan una resistencia en verde más lenta que las composiciones adhesivas termofundibles de poliuretano reactivas.

20 El documento US2012/123016 A describe composiciones curables útiles para la preparación de adhesivos termofundibles que se adhieren a sustratos de plástico o metal y que comprenden un polímero terminado en aciloxisilano con un grupo terminal de silicio, microesferas de un copolímero de acrilato y una cera de poliamida como cera funcional básica.

25 El documento US 6 121 354 A describe composiciones termofundibles para su uso como sellador que comprende un copolímero de bloques de estireno, un prepolímero de poliuretano sililado y una cera de polietileno maleado como cera funcional ácida.

30 El documento EP 2 289 997 A se refiere a composiciones curables usadas como adhesivos termofundibles que comprenden un polímero que tiene un grupo funcional de silicio en el que el polímero está compuesto de una unidad de monómero de acrilato de alquilo y un polímero de tipo polioxialquileno y que además comprende una cera tal como una cera funcional básica o una cera funcional ácida.

35 El documento WO 2011/087741 A divulga adhesivos termofusibles reactivos que comprenden 10-50% en peso de un polímero modificado con silano, 20-60% en peso de fijadores que consisten en éster de colofonia o adhesivo aromático y cera funcional ácida.

40 Sigue existiendo una necesidad para una composición adhesiva termofundible reactiva con silano que tiene una combinación deseable de propiedades para uso comercial incluyendo el desarrollo rápido de la resistencia en verde, una larga vida útil y alta resistencia final (curado).

Breve resumen

45 Se ha descubierto que una composición adhesiva termofundible reactiva con silano que comprende un polímero modificado con silano; una cantidad efectiva de cera funcional básica; y una cantidad eficaz de cera funcional ácida desarrolla resistencia en verde más rápidamente y tiene una vida útil prolongada y una mayor resistencia final después del curado en comparación con la misma composición adhesiva termofundible modificada con silano sin cera funcional o la misma composición adhesiva termofundible modificada con silano con solo cera funcional ácida. Una realización está dirigida a una composición adhesiva termofundible reactiva con silano que comprende un polímero modificado con silano, una cantidad efectiva de cera funcional ácida, una cantidad efectiva de cera funcional básica y un promotor de adhesión de silano. Preferiblemente, el promotor de adhesión de silano es un promotor de adhesión de aminosilano.

50 Otra realización se refiere a un método para aumentar el desarrollo de resistencia en verde en una composición adhesiva termofundible reactiva con silano mediante la adición de una cantidad eficaz de cera funcional ácida y una cantidad eficaz de cera funcional básica.

55 Otra forma de realización está dirigida a un método para unir materiales entre sí que comprende aplicar la composición adhesiva termofundible reactiva con silano en una forma fundida a un primer sustrato, con lo que un segundo sustrato en contacto con la composición fundida aplicada al primer sustrato, y someter la composición aplicada a condiciones que permitirán que la composición se enfríe y cure a una forma sólida irreversible, dichas condiciones comprenden humedad.

60 Otra realización se refiere a un artículo de fabricación que comprende un sustrato unido a productos de reacción curados de una composición adhesiva termofundible reactiva con silano preparada a partir de un polímero modificado con silano y rangos de ambos, cera funcional ácida y cera funcional básica controlada.

65

Los compuestos divulgados incluyen cualquier y todos los isómeros y estereoisómeros. En general, a menos que se indique explícitamente lo contrario, los materiales y procesos descritos pueden formularse alternativamente para que comprendan, consistan o consistan esencialmente en cualquier componente, fracción o paso apropiado divulgado en este documento. Los materiales y procesos divulgados pueden formularse adicionalmente, o alternativamente, para que estén desprovistos, o sustancialmente libres, de cualquier componente, material, ingrediente, adyuvante, fracción, especie y pasos utilizados en las composiciones de la técnica anterior o que de otra manera no sean necesarios. para el logro de la función y/u objetivo de la presente divulgación.

Cuando se usa la palabra "aproximadamente" en el presente documento, significa que la cantidad o condición que modifica puede variar algo más allá de la cantidad establecida siempre que se realice la función y/o el objetivo de la divulgación. El experto en la técnica entiende que rara vez hay tiempo para explorar completamente el alcance de cualquier área y espera que el resultado revelado pueda extenderse, al menos en cierta medida, más allá de uno o más de los límites divulgados. Posteriormente, teniendo el beneficio de esta divulgación y entendiendo el concepto y las realizaciones divulgadas en el presente documento, una persona de habilidad ordinaria puede, sin esfuerzo inventivo, explorar más allá de los límites divulgados y, cuando se encuentra que las realizaciones no tienen características inesperadas, esas realizaciones están dentro el significado del término acerca de cómo se usa en este documento.

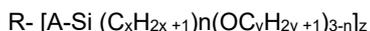
#### Descripción detallada

Las divulgaciones de todos los documentos citados en este documento se incorporan en su totalidad como referencia.

Como se usa en este documento, "forma sólida irreversible" significa una forma sólida en la que la composición de adhesivo termofusible reactivo de silano ha entrecruzado para producir una, termoestable, material insoluble curado.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano comprende uno o más polímeros modificados con silano. El polímero modificado con silano tiene una cadena principal orgánica, que tiene uno o más grupos terminales o colgantes de silano o silano alcoxilado. Los grupos silano se hidrolizan por agua en grupos silanol, que pueden condensarse entre sí o con especies reactivas en las superficies adherentes. El polímero modificado con silano se puede preparar con una o más de una variedad de cadenas principales de polímeros tales como poliuretano (por ejemplo, derivado de Baycoll 2458 de Bayer), poliéter, poliéster, poliéter, éter de poliéster, poliolefina, policaprolactona, poliacrilato, polibutadieno, policarbonato, poliacetato, poliéster amida, politioéter, poliolefina y similares. Las cadenas principales ventajosas para el polímero modificado con silano incluyen poliuretano y poliéter y especialmente poliéter modificado con acrilato (preparado, por ejemplo, como se describe en la patente de los Estados Unidos Núm. 6,350,345, cuyos contenidos se incorporan como referencia). La cadena principal orgánica del polímero modificado con silano puede estar libre de átomos de silicio. El polímero modificado con silano puede ser un polímero modificado con silano de bajo módulo que tiene un módulo de Young para el polímero puro curado inferior a 50 psi; un polímero modificado con silano de alto módulo que tiene un módulo de Young para el polímero puro curado igual o mayor que 50 psi; o una combinación de polímero modificado con silano de bajo módulo y polímero modificado con silano de alto módulo.

El polímero modificado de silano se puede representar por la fórmula



en el que R es la estructura principal orgánica;

A es un enlace que une el silano al esqueleto polimérico R;

n = 0, 1 o 2;

x e y son, independientemente, un número del 1 al 12.

El número de grupos silano z será preferiblemente más de uno por molécula (para generar una red completamente curada), y más preferiblemente al menos dos por molécula. Más preferiblemente, el polímero funcional de silano es telequérico o funcionalizado en el extremo, donde la mayoría o todos los extremos son funcionales de silano. El número de grupos silil éter por grupo final de silano, 3-n, es preferiblemente 2 o 3 (n=1 o 0). La composición adhesiva termofundible reactiva con silano se cura durante la exposición al agua o la humedad, cuando los grupos de silano se hidrolizan a grupos de silanol que pueden condensarse entre sí o con especies reactivas en las superficies a unir.

Los polímeros modificados con silano están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Momentive Performance Material con el nombre comercial SPUR, de Henkel Corporation con el nombre comercial FLEXTEC y de Kaneka Corporation con el nombre comercial MS Polymer y SILYL Polymer.

El polímero modificado con silano es ventajosamente líquido a temperatura ambiente.

La cantidad de polímero modificado con silano en la composición dependerá de su peso molecular y funcionalidad, pero será típicamente de 20-80% en peso, ventajosamente 25-60% en peso, y más ventajosamente de 30-50% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

- 5 La composición adhesiva termofundible reactiva con silano comprende una cantidad controlada de cera funcional ácida. Por "cera funcional ácida" se entiende que la cera incluye una fracción funcional que es ácido. La cera funcional ácida puede tener fracciones funcionales ácidas terminales o colgantes.

10 En la Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial, los contenidos del cual se incorporan por referencia en el presente documento, describe ceras. Los ejemplos de tipos de ceras que pueden usarse incluyen ceras naturales, ceras parcialmente sintéticas y ceras completamente sintéticas. Las ceras naturales se forman a través de procesos bioquímicos y son productos del metabolismo animal o vegetal. Las ceras parcialmente sintéticas se forman por reacción química de ceras naturales. Las ceras completamente sintéticas se preparan polimerizando materiales de partida de baja masa molar, tales como carbono, metano, etano o propano. Los dos grupos principales de ceras  
15 totalmente sintéticas son las ceras Fischer - Tropsch y las ceras de poliolefina tales como cera de polietileno, cera de polipropileno y sus copolímeros.

Los grupos funcionales ácidos se añaden a la molécula de cera, por ejemplo, injerto de ceras sintéticas con una fracción ácida, tal como ácido carboxílico o anhídrido maleico o por escisión de los ésteres y/o la oxidación de los  
20 alcoholes en las ceras parcialmente sintéticas. Las ceras funcionales ácidas pueden tener un número de saponificación (mg KOH/gm de cera) de menos de aproximadamente 90 y más ventajosamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30. Algunas ceras maleadas funcionales ácidas útiles pueden tener un 50% a aproximadamente un 95% de fracciones de anhídrido maleico unidos a la estructura principal de cera con el contenido restante de anhídrido maleico no unido a la estructura principal de cera.

25 Las ceras funcionales ácidos están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Clariant International Ltd, Suiza; EPChem International Pte Ltd, Singapur; Honeywell International Inc., EE. UU. y Westlake Chemical Corp, EE. UU. Las ceras funcionales ácidas ventajosas son las ceras de polipropileno maleado. Una cera de polipropileno maleado útil es AC 1325P disponible de Honeywell International Inc.

30 Una cantidad eficaz de cera funcional ácida es la cantidad de cera con funcionalidad de ácido que aumentará la resistencia en verde de una composición de adhesivo termofundibles reactivo de sililo sin degradar perjudicialmente otras propiedades de esa composición. Sorprendentemente, aunque se requiere una cierta cantidad de cera para proporcionar más rápidamente resistencia en verde a la composición adhesiva termofundible reactiva con silano, el  
35 uso de demasiada cera puede degradar de manera perjudicial las propiedades de la composición, como la resistencia curada. Por lo tanto, la cantidad de cera funcional ácida en la composición adhesiva termofundible reactiva con silano debe mantenerse en un rango controlado. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano contiene del 0.1% en peso al 15% en peso de cera funcional ácida basada en el peso total de la composición adhesiva. Ventajosamente, la composición adhesiva termofundible reactiva con silano contendrá 0.1% en peso a  
40 aproximadamente 8% en peso o incluso 0.1% en peso a aproximadamente 4% en peso de cera funcional ácida basada en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano comprende una cantidad eficaz de cera funcional básica. Por "cera funcional básica" se entiende que la cera incluye al menos una fracción funcional que es básica, por ejemplo,  
45 fracciones amida o fracciones amina. La cera funcional básica puede tener terminales, dentro del esqueleto, o fracciones funcionales básicos colgantes. Los grupos funcionales básicos se agregan a la molécula de cera, por ejemplo, injertando ceras sintéticas con una fracción básica tal como amina o amida. Los grupos funcionales básicos también pueden introducirse haciendo reaccionar moléculas con funcionalidad básica en la molécula de cera.

50 Las ceras funcionales básicas están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Honeywell International Inc., de Estados Unidos y Vertellus Inc., Greensboro, Carolina del Norte y Crayvallac Inc. Las ceras funcionales básicas ventajosas son las ceras funcionales de amina y amida. Las ceras funcionales básicas útiles incluyen ACumist de Honeywell International Inc. y Paricin 220 de Vertellus Performance Materials Inc, etc.

55 La composición adhesiva termofundible reactiva con silano contendrá una cantidad eficaz de cera funcional básica. Sorprendentemente, la adición de cera funcional básica a la composición adhesiva termofundible reactiva compuesta por un polímero modificado con silano y cera funcional ácida permite que la composición resultante proporcione más rápidamente resistencia en verde en comparación con la composición adhesiva termofundible reactiva sin la cera  
60 básica.

Una cantidad eficaz de cera funcional básica es la cantidad de cera funcional básica que aumentará la resistencia en verde de una composición de adhesivo termofundible reactiva compuesta de un polímero modificado con silano y cera funcional ácida sin degradar perjudicialmente otras propiedades de esa composición. Sorprendentemente, aunque se requiere una cierta cantidad de cera funcional básica para mejorar la resistencia en verde de la composición adhesiva  
65 termofundible reactiva con silano, el uso de demasiada cera funcional básica parece degradar de manera perjudicial las propiedades de la composición, como la resistencia curada. Por lo tanto, la cantidad de cera funcional básica en

la composición adhesiva termofundible reactiva con silano debe mantenerse en un rango controlado. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano contiene 0.05% en peso a 8% en peso de cera funcional básica basada en el peso total de la composición adhesiva. Ventajosamente, la composición adhesiva termofundible reactiva con silano contendrá del 0.2% en peso al 4% en peso de cera funcional básica basada en el peso total de la composición adhesiva. Más ventajosamente, la composición adhesiva termofundible reactiva con silano contendrá del 0.2% en peso al 2% en peso de cera funcional básica en base al peso total de la composición adhesiva.

En algunas realizaciones la relación de cera funcional ácida de cera funcional básica ( $R_{A:B}$ ) está en el intervalo de 0: 1 a 10: 1, o simplemente 0 a 10. Más preferiblemente,  $R_{A:B}$  es en el rango de 1.5 a 2.5. Si bien las relaciones fuera de este rango son útiles, esta relación de cera funcional ácida a cera funcional básica proporciona un efecto sorprendentemente mejorado a la resistencia en verde de la composición adhesiva termofundible reactiva con silano equilibrada con una buena resistencia de adhesión final.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano puede comprender opcionalmente un fijador. La elección del fijador dependerá de la estructura principal del polímero modificado con silano. Las opciones de adhesivo incluyen materiales naturales y derivados del petróleo y combinaciones de los mismos como se describe en C.W. Paul, "Hot Melt Adhesives", in Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury and A. V. Pocius eds., Elsevier, New York, 2002, p. 718, incorporado como referencia en este documento.

Un fijador útil para la composición adhesiva de la invención incluye colofonia natural y modificada, adhesivo aromático o mezclas de los mismos. Las colofonias naturales y modificadas útiles incluyen colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de aceite alto, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, resinatos y colofonia polimerizada; ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, que incluyen, por ejemplo, el éster de glicerol de colofonia pálida, de madera, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada y el éster de pentaeritritol modificado fenólico de colofonia. Los ejemplos de colofonias y derivados de colofonia disponibles comercialmente que podrían usarse para practicar la invención incluyen Sylvalite RE 110L, Sylvares RE 115 y Sylvares RE 104 disponibles de Arizona Chemical; Dertocal 140 de DRT; Rosed Limed No.1, GB-120 y Pencil C de Arakawa Chemical. Una colofonia natural y modificada útil es un fijador de éster de colofonia como KE-100, disponible de Arakawa Chemical Co. Otro adhesivo de éster de colofonia útil es un Komotac 2110 de Komo Resins. Los fijadores aromáticos útiles incluyen monómeros de estireno, estireno, alfametil estireno, viniltolueno, metoxiestireno, butil estireno terciario, clorostireno, cumarona, monómeros de indeno, incluidos indeno y metil indeno. Se prefieren las resinas de hidrocarburos aromáticos que son resinas aromáticas modificadas con fenólicos, resinas  $C_9$  de hidrocarburos, resinas de hidrocarburos  $C_9$  aromáticos modificados alifáticos, derivados de olefinas aromáticas/alifáticas  $C_9$  y disponibles de Sartomer y Cray Valley con el nombre comercial Norsolene y de Rutgers series de resinas de hidrocarburos aromáticos TK. Otros fijadores aromáticos útiles son los tipos de alfa-metilestireno como Kristalex 3100, Kristalex 5140 o Herculite 240, todos disponibles en Eastman Chemical Co.

El componente de fijador por lo general estará presente en una cantidad de aproximadamente 15% en peso a 90% en peso, ventajosamente de aproximadamente 20% en peso a 50% en peso, más ventajosamente de aproximadamente 25% en peso a 40% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva. El adhesivo de colofonia estará presente de 0 a 30% en peso, ventajosamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva. El fijador aromático estará presente de 0 a aproximadamente 60% en peso, ventajosamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano puede comprender opcionalmente un polímero o copolímero (polímero acrílico) acrílico. El polímero acrílico puede mejorar la resistencia en verde de la composición adhesiva termofundible enfriada. El polímero acrílico puede ser un polímero reactivo con silano o un polímero no reactivo. Un polímero reactivo con silano comprende grupos tales como ácido carboxílico, amina, tiol e hidroxilo que reaccionan con fracciones silano. Un grupo reactivo de silano preferido es el ácido carboxílico. El número de grupos debe ser suficiente para que una cantidad significativa, al menos 5%, del polímero acrílico se injerte en el polímero modificado con silano a través de los grupos silano. Un polímero acrílico reactivo no silano no incluye grupos que son reactivos con el polímero modificado con silano.

Un polímero acrílico reactivo útil es Elvacite 2903 de INEOS Acrylics. Elvacite 2903 es un copolímero acrílico sólido que comprende grupos ácido e hidroxilo, tiene un índice de acidez 5.2 y un índice de hidroxilo de 9.5.

La cantidad de polímero acrílico sólido en la composición de adhesivo dependerá de un número de factores, incluyendo la temperatura de transición vítrea y el peso molecular del polímero acrílico, pero típicamente estará presente en una cantidad de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 45% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano puede comprender opcionalmente un catalizador. Los agentes de curado adecuados para los grupos silano se describen en la Publicación de Patente de los Estados Unidos Núm. 2002/0084030, y se incorporan aquí como referencia. Catalizadores ejemplares incluyen compuestos de bismuto

tales como carboxilato de bismuto; catalizadores de estaño orgánicos tales como dineodecanoato de dimetiltin, óxido de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño; alcóxidos de titanio (tipos TYZOR®, disponibles de DuPont); aminas terciarias tales como bis (2-morfolinoetil) éter, 2,2'-dimorfolino-dietil-éter (DMDEE) y trietilendiamina; complejos de circonio (KAT XC6212, K-KAT XC-A209 disponible de King Industries, Inc.); quelatos de aluminio (K-KAT 5218, K-KAT 4205 disponible de King Industries, Inc.), tipos KR (disponible de Kenrich Petrochemical, Inc.); y otros compuestos organometálicos basados en Bi, Sn, Zn, Co, Ni y Fe y similares. El nivel de catalizador en la composición adhesiva termofundible reactiva con silano dependerá del tipo de catalizador utilizado, pero puede variar de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 5% en peso, ventajosamente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3% en peso y más ventajosamente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano puede comprender opcionalmente un eliminador de humedad para prolongar la vida útil, tales como viniltrimetoxisilano o metacriloxipropiltrimetoxisilano. El nivel de eliminador de humedad empleado puede ser de 0 a 3% y preferiblemente de 0 a 2%, basado en el peso total de la composición adhesiva.

La composición de adhesivo puede comprender un promotor de adhesión o agente de acoplamiento que promueve la unión de la composición a un sustrato. Se describen ejemplos en: Michel J. Owen, "Coupling agents: chemical bonding at interfaces", in Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury and A. V. Pocius eds., Elsevier, New York, 2002, p. 403, incorporado como referencia en este documento. Los promotores de adhesión preferidos incluyen organo-silanos que pueden unir el polímero con función silano a la superficie tal como aminosilanos y epoxisilanos. Algunos ejemplos de promotores de adhesión de aminosilano incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil-3-aminopropil)trimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetil-butyltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1-butanamino-4-(dimetoximetilsilil)-2,2-dimetil, (N-ciclohexilaminometil)triethoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano, (N-fenilaminoetil)trimetoxisilano, (N-fenilaminometil)-metildimetoxisilano o gamma-ureidopropiltrialcoxisilano. Los amino silanos particularmente preferidos incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano. Algunos ejemplos de promotores de adhesión de epoxisilano incluyen 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano o beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano. Otros promotores de adhesión de silano incluyen mercaptosilanos. Algunos promotores de adhesión de mercaptosilano ejemplares incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano o 3-mercaptopropiltriethoxisilano. El nivel de promotor de adhesión empleado puede ser del 0 al 10% en peso, preferiblemente del 0.1% en peso al 5% en peso y más preferiblemente del 0.2% en peso al 3% en peso basado en el peso total de la composición adhesiva. El promotor de adhesión puede actuar como un entrecruzante o, si es más reactivo a la humedad que el polímero modificado con silano, también puede servir como un eliminador de humedad.

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano puede comprender opcionalmente aditivos convencionales conocidos por un experto en la técnica de los adhesivos. Los aditivos convencionales que son compatibles con la composición adhesiva divulgada pueden determinarse simplemente combinando un aditivo potencial con la composición y determinando si permanecen homogéneos. Los ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen, sin limitación, rellenos, plastificantes, antiespumantes, modificadores de reología, agentes de liberación de aire y retardantes de llama.

El nivel total de aditivos puede variar dependiendo de la cantidad de cada aditivo particular, necesaria para proporcionar la composición adhesiva termofundible reactiva con silano con propiedades deseadas. El nivel de aditivos puede ser de 0 a 50% en peso basado en el peso total de la composición adhesiva.

A continuación, se muestra una composición adhesiva termofundible reactiva con silano a modo de ejemplo.

Componente	Intervalo (% en peso)	Intervalo preferido (% en peso)
Polímero modificado con solución salina	20 - 80	30-60
Cera funcional ácida	0.1 - 15	0.5 - 8
Cera funcional básica	0.1 - 8	0.2 - 4
Relación de Cera funcional ácida:Cera funcional básica (R <sub>A,B</sub> )	≥ 0	0-10
Fijador de Rosina natural y modificado	0 - 30	3 - 20
Fijador aromático	0 - 60	10 - 35
Polímero acrílico	10 - 45	15 - 35

(continuación)

Componente	Intervalo (% en peso)	Intervalo preferido (% en peso)
catalizador	0.05 - 5	0.05 - 2
Eliminador de humedad	0 - 3	0 - 1.5
Promotor de adhesión	0 - 10	0.1 - 2
Aditivos	0 - 50	5 - 40
R	0.1 - 1.8	0.3 - 1.2

La composición adhesiva termofundible reactiva con silano es preferiblemente libre de agua y/o disolvente, ya sea en la forma sólida y/o fundida.

5 La composición adhesiva termofundible reactiva con silano se puede preparar mezclando el fijador, ceras y otros componentes no reactivos con calor hasta que se mezcla homogéneamente. El mezclador se coloca al vacío para eliminar la humedad seguido de una mezcla calentada de los componentes reactivos.

10 La composición adhesiva termofundible reactiva con silano se pueden utilizar para artículos de bonos juntos mediante la aplicación de la composición de adhesivo termofundibles en forma calentada, fundida a un primer artículo, con lo que un segundo artículo en contacto con la composición fundida aplicada al primer artículo. Después de la aplicación del segundo artículo, la composición adhesiva termofundible reactiva con silano se somete a condiciones que le permitirán solidificarse, uniendo los artículos primero y segundo. La solidificación ocurre cuando la masa fundida  
15 líquida se somete a una temperatura por debajo del punto de fusión, típicamente a temperatura ambiente. La(s) fase(s) formada(s) al enfriar la composición adhesiva y antes del curado imparte resistencia inicial o verde a la unión. Después de la solidificación, el adhesivo se expone a condiciones tales como la humedad superficial o atmosférica que entrecruza y cura la composición solidificada a una forma sólida irreversible.

20 Las composiciones adhesivas termofundibles reactivas con silano son útiles para unir artículos compuestos de una amplia variedad de sustratos (materiales), que incluye, pero no limitado a la madera, metal, plásticos poliméricos, vidrio y textiles. Los usos no limitativos incluyen el uso en la fabricación de zapatos (calzado), el uso en la fabricación de ventanas y puertas, incluidas las puertas de entrada, puertas de garaje y similares, el uso en la fabricación de paneles, el uso en componentes de unión en el exterior de vehículos y similares.

25 Las temperaturas de aplicación de las composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano están determinadas por la estabilidad térmica de la composición y la sensibilidad al calor de los sustratos. Las temperaturas de aplicación preferidas están por encima de 120°C y por debajo de 170°C, más preferiblemente por debajo de 150°C, y lo más preferiblemente por debajo de 140°C.

30 Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano pueden aplicarse luego en forma fundida a sustratos utilizando una variedad de técnicas de aplicación conocidas en la técnica. Los ejemplos incluyen pistola de pegamento de fusión en caliente, revestimiento de matriz de ranura de fusión en caliente, revestimiento de rueda de fusión en caliente, revestimiento de rodillo de fusión en caliente, revestimiento de fusión por soplado, pulverización en espiral y  
35 similares. En realizaciones preferidas, la composición de adhesivo termofundibles se aplica a un sustrato utilizando un recubrimiento de rodillo termofundibles o se extruye sobre un sustrato.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

#### 40 Ejemplos

Las siguientes pruebas se usaron en los Ejemplos.

45 Número de ácido (ASTM D-1386) - Método de Prueba Estándar para el Número de Ácido (empírico) de número de Saponificación de Ceras Sintéticas y Naturales (ASTM D-1387) - Método de prueba estándar para el número de saponificación (empírico) de Viscosidad de Ceras Sintéticas y Naturales - la viscosidad fue medida utilizando un viscosímetro digital Brookfield con una unidad de calentamiento Thermosel, adaptador de muestra pequeño, 27 husillos (y 13 cámaras). Deseablemente, la viscosidad de la composición adhesiva termofundible reactiva con silano debe ser de aproximadamente 5 Pa.s a 25 Pa.s (5,000 a 25,000 cps) a 121°C (250°F).

50 Resistencia final (curada) mediante Prueba de Adhesión al Cizallamiento (TLS): el adhesivo se aplicó a un sustrato de PVC limpio. Se usó un aplicador de extracción de acero inoxidable (BYK-Gardner) para obtener un espesor controlado de 0.76 mm (0.030 pulgadas). Se esparcieron espaciadores de cuentas de vidrio de 0.020 de grosor sobre la capa

## ES 2 753 378 T3

adhesiva para controlar el grosor final de la línea de unión. Se unieron tiras de vidrio limpias de 2.54 cm (1 pulgada) por 7.62 cm (3 pulgadas) al adhesivo aplicado con un área superpuesta de 2.54 cm (1 pulgada) por 2.54 cm (1 pulgada) utilizando presión manual. Los enlaces terminados se acondicionaron a 22°C/50% (72°F/50%) HR durante dos semanas antes de la prueba para permitir el curado completo de la humedad. Las muestras de tracción se tiraron a lo largo del eje largo a 12.7 mm/min (0.5 pulgadas/min) hasta el fallo en una máquina de ensayo de tracción Instron, ya sea a temperatura ambiente o inmediatamente después de calentar la muestra durante 0.5 horas en un horno a 82°C (180°F). Deseablemente, en sustratos de vidrio a PVC, la resistencia final de la composición adhesiva termofundible reactiva con silano debe ser mayor que 0.41 MPa (60 psi) a temperatura ambiente y mayor que 0.137 MPa (20 psi) a 82°C (180°F).

La Resistencia en Verde y el desarrollo de la resistencia mediante TLS - Los enlaces de cizallamiento de vueltas se realizaron y probaron como se describe anteriormente, pero se probaron durante el proceso de curado (2 horas, 1 día y una semana) después de la unión. Esta prueba caracteriza la capacidad de la estructura unida para sobrevivir al manejo en la fabricación antes del curado completo. Los fundidos térmicos tienen la ventaja de una alta resistencia en el estado verde que minimiza el inventario de trabajo.

Los siguientes materiales se usaron en los Ejemplos.

AC 1325P, una cera de polipropileno maleado disponible de Honeywell International Inc. El fabricante afirma que AC 1325P tiene un 78% de anhídrido maleico unido; un número de saponificación de 18 mg de KOH/g de cera; y una viscosidad de 1600 cps a 190°C.

La paricina 220 es N-(2-hidroxietil) 12-hidroxiestearamida disponible de Vertellus Inc., Greensboro, N.C.

El MAX 951 es un poliéter terminado en silano de bajo módulo, comercializado por Kaneka Corp.

Elvacite 2903 es un polímero acrílico sólido, disponible en Ineos Acrylics.

Kristalex 3100 es un fijador de alfa-metilestireno, disponible de Eastman Chemical Co.

El A1110 es un promotor de adhesión, disponible de Momentive Performance Materials.

El KBM903 es un promotor de adhesión, disponible de Shin Etsu Silicone.

El A515 es un agente de liberación de aire, disponible de BYK Chemie.

Teckros H95 es un fijador de éster de colofonia hidrogenado, disponible de Teckrez, Inc.

El Reaxis C233 es un catalizador de estaño disponible de Reaxis Inc.

El EB50 866 es un absorbente de UV disponible de BASF.

### Ejemplo 1

Se prepararon muestras de composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano de acuerdo con la siguiente tabla. El agente de liberación de aire, el absorbente de UV, el polímero acrílico, los fijadores y cualquier cera funcional se combinaron, se calentaron a aproximadamente 149°C (300°F) y se agitaron hasta que se homogeneizaron. Se aplicó vacío para eliminar el agua y la temperatura se redujo a aproximadamente 132°C (270°F). Se añadió polímero modificado con silano y se mezcló al vacío hasta homogeneidad. El promotor de adhesión y el catalizador se añadieron y se mezclaron al vacío hasta homogeneidad. El adhesivo final se vertió en un recipiente, se selló bajo nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente.

La muestra A es un ejemplo comparativo sin cera funcional ácida y sin cera funcional básica. La muestra B es un ejemplo comparativo con 8 partes (2.2%) de cera funcional ácida y sin cera funcional básica. Las muestras 1-4 son ejemplos de ejemplos inventivos con 8 partes de cera funcional ácida y cantidades variables de cera funcional básica. La muestra 5 es un ejemplo con 4 partes de cera funcional básica y sin cera funcional ácida.

Material	A	B	5	1	2	3	4
Polímero modificado con silano <sup>1</sup>	140	140	140	140	140	140	140
Fijador <sup>2</sup>	52	52	52	52	52	52	52
Polímero acrílico <sup>3</sup>	92	92	92	92	92	92	92

ES 2 753 378 T3

(continuación)

Material	A	B	5	1	2	3	4
Fijador <sup>4</sup>	52	52	52	52	52	52	52
Absorbente de UV <sup>5</sup>	3	3	3	3	3	3	3
Agente de liberación de aire <sup>6</sup>	3	3	3	3	3	3	3
Promotor de adhesión <sup>7</sup>	4	4	4	4	4	4	4
Catalizador <sup>8</sup>	4	4	4	4	4	4	4
Cera funcional ácida <sup>9</sup>	0	8	0	8	8	8	8
Cera funcional básica <sup>10</sup>	0	0	4	0.8	1.6	4	8
Material	A	B	5	1	2	3	4
total (gramos)	350	358	355	359.8	361.6	365	370
(R:A:B)	---	---	---	10	5	2	1
1 Max 951 2 Teckros H95 3 Elvacite 2903 4 Kristflex 3100 5 EB50 866 6 A515 7 A-1110 8 Reaxis C233 9 A-C 1325 10 Paricin 220							

Propiedad	A	B	5	1	2	3	4
(R:A:B)	---	---	---	10	5	2	1
R							
Claridad	Tr <sup>1</sup>	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
Viscosidad (cps @ 250°F)	8975	18900	20600	17800	17000	22050	19750
Dureza Shore A	63.3	70	65	80	78.7	78.3	80
Resistencia TLS (psi) vidrio/PVC							
2 horas	25	22	40.6	31	32	46	40
Modo de falla <sup>1</sup>	CF	AF	CF	AF	AF	CF	CF
24 horas	26	50	56	45	41	68	46
Modo de falla	AF	AF	CF	AF	CF	CF	CF
168 horas	98	102	99.6	85	76	101	111

# ES 2 753 378 T3

(continuación)

Propiedad	A	B	5	1	2	3	4
Modo de falla	AF	AF	CF	AF	AF	AF	AF
Resistencia Final TLS (psi) vidrio/PVC							
Temperatura ambiente	166.8	142.7	102	120.8	130	125.1	99
Modo de falla	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
180°F	36.2	37	17.1	49.6	36	25.5	23.4
Modo de falla	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
1 Tr indica que la muestra es traslúcida 2 AF = modo de falla predominantemente adhesiva; CF = modo de falla predominantemente cohesiva. La transición del modo de falla cohesiva a un modo de falla adhesiva indica que el entrecruzamiento es adhesivo. Temperatura de 180°F es 82°C and temperatura de 250°F es 121°C. 1 psi = 6894 Pa, 1000 cps es 1 Pa.s							

5 La muestra 3 proporciona el mejor rendimiento, teniendo los mejores resultados en resistencia en verde y velocidad de fraguado, como se muestra por los resultados de adhesión a las 2 horas, 24 horas y 168 horas. Las otras muestras tienen una resistencia en verde más baja o una resistencia de adhesión final más débil.

10 Se pueden hacer muchas modificaciones y variaciones de esta invención sin apartarse de su alcance, como será evidente para los expertos en la materia. Las realizaciones específicas descritas en el presente documento se ofrecen solo a modo de ejemplo, y la invención se limitará solo por los términos de las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo de equivalentes a los que tienen derecho tales reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva termofundible reactiva con silano que comprende:

5 un polímero modificado con silano; 0.1% en peso a 15% en peso de cera funcional ácida basada en el peso de la composición adhesiva; y 0.05% en peso a 8% en peso de cera funcional básica basada en el peso de la composición adhesiva.

10 2. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1, que comprende 0.1% en peso a 2% en peso de cera funcional básica basada en el peso de la composición adhesiva.

3. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1, en la que la relación de cera funcional ácida a cera funcional básica ( $R_{A:B}$ ) está preferiblemente en el intervalo de 0 a 10.

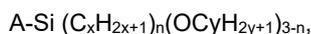
15 4. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1 que comprende además un promotor de adhesión de aminosilano.

20 5. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1 que comprende además un promotor de adhesión de aminosilano en el que la relación molar de funcionalidad ácida de la cera funcional ácida y la funcionalidad amino del aminosilano (R) es igual o inferior a 1.8.

6. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1 no tiene funcionalidad isocianato.

25 7. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1 que comprende además uno o más de un fijador seleccionado de éster de colofonia, hidrocarburo hidrogenado, agente de adherencia aromático o mezclas de los mismos; un polímero acrílico; y un catalizador.

30 8. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1, en la que el polímero modificado con silano es un líquido a temperatura ambiente y comprende al menos un grupo sililo con una fórmula de



en el que

35 A es un enlace a la cadena principal de polímero modificado con silano;

x es de 1 a 12;

y es de 1 a 12; y

40 n es 0, 1 o 2 y en el que preferiblemente el grupo sililo del polímero líquido modificado con silano está funcionalizado en el extremo.

45 9. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1, en la que el polímero modificado con silano tiene una estructura principal seleccionada de poliuretano, poliéter, poliéster, poliacrilato o poliolefina.

10. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1, en la que el polímero modificado con silano tiene una fórmula



en el que

R es una estructura principal orgánica del polímero modificado con silano sin átomos de silicio,

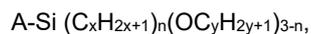
55 A es un enlace que une el grupo silano al esqueleto del polímero R,

n=0, 1 o 2;

60 x e y son, independientemente un número del 1 al 12; y

z es al menos uno.

65 11. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1, en la que el polímero modificado con silano comprende una pluralidad de grupos sililo telequéricos, cada uno de los cuales tiene independientemente una fórmula de



en el que

- 5 A es un enlace con la cadena principal del polímero;
- x es de 1 a 12;
- 10 y es de 1 a 12; y
- n es 0, 1 o 2.
12. La composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1 está libre de agua y disolvente.
- 15 13. Un método para aplicar una composición adhesiva termofundible reactiva con silano que comprende:
- proporcionar la composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1 en forma sólida a temperatura ambiente;
- 20 calentar la composición adhesiva termofundible reactiva con silano a un estado fundido en el punto de uso;
- aplicar la composición adhesiva termofundible reactiva con silano fundido a un primer sustrato;
- 25 poner un segundo sustrato en contacto con la composición adhesiva fundida aplicada al primer sustrato;
- enfriar la composición adhesiva fundida aplicada a un estado sólido;
- 30 someter la composición adhesiva enfriada a condiciones suficientes para curar irreversiblemente la composición adhesiva enfriada para formar una unión entre el primer y el segundo sustrato.
14. El método de la reivindicación 13, en el que la etapa de aplicar la composición adhesiva termofundible reactiva con silano fundido se selecciona de aplicación por pulverización, extrusión y revestimiento con rodillo.
- 35 15. Un artículo de fabricación que comprende productos de reacción curados de la composición adhesiva termofundible reactiva con silano de la reivindicación 1.