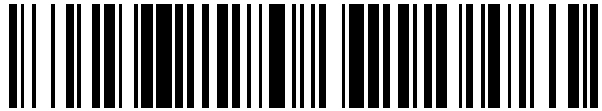


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 656**

51 Int. Cl.:

C09J 169/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2017 PCT/EP2017/060879**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17194445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2017 E 17722422 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3455318**

54 Título: **Formulaciones de adhesivo con propiedades térmicas y de unión mejoradas**

30 Prioridad:

09.05.2016 EP 16382204

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

07.10.2020

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)
Méndez Álvaro 44
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**SEGURA FERNÁNDEZ, SONIA;
MARÍN PERALES, LAURA;
RUIZ ORTA, CAROLINA;
GARCÍA RUIZ, MÓNICA;
ARANDILLA COLIAS, BORJA;
MARTÍN MARTÍNEZ, JOSÉ MIGUEL y
YÁÑEZ PACIOS, ANDRÉS JESÚS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 785 656 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

Formulaciones de adhesivo con propiedades térmicas y de unión mejoradas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones adecuadas para la preparación de formulaciones de adhesivo, particularmente adhesivos de fusión en caliente con propiedades de estabilidad térmica y adhesivas mejoradas, así como con control de tiempo abierto dependiendo de los requisitos de aplicación, y, en particular, se refiere a una composición que comprende una mezcla de poli(carbonatos de alquileno) con diferentes temperaturas de transición vítrea.

Antecedentes

10 Los adhesivos de fusión en caliente son una clase particular de adhesivos basados en composiciones termoplásticas que son sólidas a temperatura ambiente y forman unión con prácticamente todos los sustratos cuando se aplica presión. Se usan ampliamente para aplicaciones o bien permanentes o bien retirables. Los adhesivos de fusión en caliente han adquirido una importancia creciente en numerosas áreas de la tecnología de unión. Las ventajas de los adhesivos de fusión en caliente reside en el hecho de que desarrollan la fuerza de unión
15 necesaria mediante enfriamiento de la masa fundida y, por consiguiente, son adecuados para procesos de producción a alta velocidad.

20 Un requisito clave de los adhesivos de fusión en caliente es su comportamiento durante la fusión, aplicación y adhesión después de la solidificación. Los adhesivos de fusión en caliente requieren la aplicación de calor para usarse, de modo que si se aumenta la temperatura, puede reducirse la estabilidad del polímero durante la aplicación y, por consiguiente, se reduce la fuerza de la unión formada. Por tanto, las propiedades de unión del adhesivo no deben alterarse con la temperatura de aplicación del adhesivo y, por consiguiente, es importante encontrar formulaciones de adhesivo con estabilidad térmica mejorada para evitar su degradación durante la aplicación. Por tanto, se requieren particularmente adhesivos de fusión en caliente con estabilidad térmica, resistencia al calor y adhesión en un amplio intervalo de temperaturas.

25 En este sentido, se conoce en la técnica anterior sobre poli(carbonatos de alquileno) o mezclas de los mismos con estabilidad térmica mejoradas. Por ejemplo, en el documento WO2014/042603, la estabilidad térmica de poli(carbonatos de alquileno) se mejora incorporando un agente de terminación de extremos en la cadena de polímero, así como mediante la adición de uno o más antioxidantes.

30 El documento WO2013/034539 da a conocer mezclas de poli(ol-policarbonato) que tienen temperaturas de descomposición mayores de 180°C que comprenden en su estructura al menos dos unidades de repetición diferentes seleccionadas de $-R_1-O-C(=O)-O-$, $-R_2-O-C(=O)-O-$ y $-R_3-O-C(=O)-O-$, en las que R_1 , R_2 y R_3 son respectivamente una cadena de alquilo C_4 , C_5 y C_6 .

35 El documento WO2012/091343 describe un procedimiento para mejorar la estabilidad térmica de un poli(carbonato de propileno) mediante la introducción de un grupo uretano en el extremo de la cadena de polímero a partir de la reacción de un isocianato con un poli(ol).

El documento US 4.851.507 se refiere a un poli(carbonato de alquileno) termoplástico preparado mediante la copolimerización de CO_2 y una mezcla de epóxidos, concretamente óxido de propileno y un óxido de alquileno lineal o ramificado que tiene al menos cuatro átomos de carbono. La incorporación de este segundo epóxido permite mejorar la temperatura de descomposición del polímero resultante.

40 El documento WO2011/005664 describe un poli(carbonato de propileno) que tiene una estructura precisa y particular derivada de los parámetros de reacción usados durante la síntesis del mismo. Particularmente, tiene un porcentaje de uniones carbonato de al menos el 90%. Dicho documento también describe una mezcla de dos o más poli(carbonatos de propileno) que tienen diferentes pesos moleculares.

45 Los documentos WO2010/028362 y WO2012/071505 dan a conocer la preparación de poli(carbonatos de propileno) que tienen porcentajes de uniones carbonato mayores del 90% y pesos moleculares promedio en número menores de 20.000.

50 Otra propiedad importante de los adhesivos de fusión en caliente es su tiempo abierto o tiempo abierto para ensamblaje. Tiempo abierto se refiere generalmente a la cantidad de tiempo, después de aplicarse el adhesivo de fusión en caliente sobre un primer sustrato, en la que el adhesivo todavía puede crear una unión eficaz a un segundo sustrato. La cantidad de tiempo abierto que muestra un adhesivo de fusión en caliente particular depende generalmente de su temperatura de aplicación, velocidad de enfriamiento, velocidad de cristalización y la cantidad de cristalización que se producirá en última instancia.

La cantidad de tiempo abierto deseado varía de una aplicación a otra. Las aplicaciones de envasado requieren generalmente adhesivos de fraguado rápido que tienen tiempos abiertos de normalmente 5 a 15

segundos. El ensamblaje de piezas grandes, tales como paneles o muebles, requiere generalmente tiempos abiertos más largos para disponer de tiempo suficiente para aplicar el adhesivo en grandes áreas, seguido por la colocación y el ensamblaje de las piezas. Durante este ensamblaje, la capa de adhesivo debe seguir siendo flexible y pegajosa para garantizar una unión duradera.

5 Existen muchos ejemplos de adhesivos de tiempo abierto largo basados en composiciones de poliamida (véanse por ejemplo los documentos EP0334667, US5.672.677, EP0965627). Otros ejemplos de adhesivos de tiempo abierto largo incluyen composiciones de poliuretano bicomponente (documento WO02/062864). WO2014/042603 A1 se refiere a una composición de polialquilén carbonato con estabilidad térmica mejorada. La composición comprende uno o más polialquilén carbonatos.

10 A pesar de todos ellos, existe la necesidad de adhesivos de fusión en caliente que tengan una resistencia al calor mejorada y buenas propiedades de adhesión, pero también combinadas con un tiempo abierto controlado dependiendo de la aplicación final. Realmente, la temperatura de degradación, así como las propiedades de adhesión, son factores clave en el desarrollo de otras formulaciones de adhesivo, tales como adhesivos sensibles a la presión, y no sólo adhesivos de fusión en caliente.

15 Sin embargo, en la bibliografía no existen documentos que describan mezclas de poli(carbonatos de alquileno) que tengan otras propiedades estructurales diferentes para su aplicación como adhesivos, y particularmente, como adhesivos de fusión en caliente con una estabilidad térmica mejorada y propiedades adhesivas aumentadas combinadas con un tiempo abierto controlado.

Breve descripción de la invención

20 Los autores de la presente invención han encontrado que una mezcla de poli(carbonatos de alquileno) que tienen diferente temperatura de transición vítrea (T_g) proporciona mejores propiedades de adhesión y una estabilidad térmica mejorada en comparación con los componentes aislados de dicha mezcla. Estas propiedades hacen que la mezcla sea muy útil para la fabricación de formulaciones de adhesivo, y particularmente, de adhesivos de fusión en caliente con tiempo abierto controlado.

25 Tal como puede deducirse de la parte experimental, la mezcla mejora de manera sinérgica la estabilidad térmica de cada componente puesto que tienen una temperatura de degradación significativamente menor. Además, dicha mezcla también proporciona una formulación de adhesivo con propiedades de adhesión significativamente mejoradas, particularmente una fuerza de pelado en lienzo y una adhesión a cizalla mejorados, en comparación con los componentes aislados.

30 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende:

- a) el 5-95% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- b) el 95-5% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C;

35

en la que:

- los valores de la temperatura de transición vítrea y el peso molecular promedio en número se miden siguiendo los métodos especificados a continuación.

40 En una realización preferida, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a), se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno), poli(carbonato de propileno y etileno) y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de limoneno), poli(carbonato de propileno y ciclohexeno), poli(carbonato de propileno y limoneno) y mezclas de los mismos.

45 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición tal como se definió anteriormente, dicho procedimiento comprende la mezcla del poli(carbonato de alquileno) que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C y el poli(carbonato de alquileno) que tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da hasta que se obtiene una mezcla homogénea.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a una formulación de adhesivo que comprende la composición a la que se hizo referencia anteriormente. En una realización preferida, la formulación de adhesivo es un adhesivo de fusión en caliente o un adhesivo sensible a la presión, más preferiblemente es un adhesivo de fusión en caliente con un tiempo abierto controlado.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la formulación de adhesivo en sustratos de unión.

Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención, los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) se refieren a los tomados del segundo calentamiento en experimentos de calorímetro de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se llevan a cabo experimentos no isotérmicos ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ de -85 a 200°C) utilizando un DSC TA Instruments Q2000 bajo flujo de nitrógeno, operando con un intra-enfriador bajo flujo de nitrógeno. Las calibraciones de temperatura y flujo de calor se realizan con indio como estándar.

Los valores del peso molecular promedio en número (M_n) de los poli(carbonatos de alquileno) se refieren a los determinados frente a estándares de poliestireno mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un Bruker 3800 equipado con un detector de RI de deflexión. Se utiliza como eluyente tetrahidrofurano a una velocidad de flujo de $1\text{ mL}/\text{min}$ a temperatura ambiente.

Tal como se mencionó anteriormente, el primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende:

- a) el 5-95% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da ; y
- b) el 95-5% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C .

Componente a)

El componente a) de la composición de la invención es un poli(carbonato de alquileno) que tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da .

El término poli(carbonatos de alquileno) (PAC) incluye los polímeros que tienen unidades de éter y carbonato (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Johnson Wiley and sons, vol. 3). Los poli(carbonatos de alquileno) usados como componente a) en la composición de la invención se preparan mediante copolimerización de uno o más epóxidos con CO_2 . Los PAC se conocen en la técnica, y el experto puede seleccionar a partir de una amplia gama atendiendo, por ejemplo, a sus propiedades de estructura, moleculares o físicas.

Según una realización de la invención, el PAC se deriva (o bien al usarse real o teóricamente) de uno o más epóxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de alquileno ($\text{C}_2\text{-C}_{20}$), alquioxilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), ariloxilo ($\text{C}_6\text{-C}_{20}$), arilalquioxilo ($\text{C}_6\text{-C}_{20}$), óxido de cicloalquilo ($\text{C}_4\text{-C}_{20}$), óxido de cicloalquileno ($\text{C}_5\text{-C}_{20}$) y mezclas de los mismos. A modo de ejemplo, compuestos de epóxido no limitativos pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epóxido-7-octeno, epifluorohidrina, epiclorohidrina, epibromohidrina, éster metílico de glicidilo, glicidil etil éter, glicidil normal propil éter, glicidil sec-butil éter, glicidil normal o isopentil éter, glicidil normal hexil éter, glicidil normal heptil éter, glicidil normal octil o 2-etil-hexil éter, glicidil normal o isononil éter, glicidil normal decil éter, glicidil normal dodecil éter, glicidil normal tetradecil éter, glicidil normal hexadecil éter, glicidil normal octadecil éter, glicidil normal icocil éter, isopropil glicidil éter, butil glicidil éter, t-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alil glicidil éter, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclo-dodeceno, óxido de alfa-pineno, 2,3-epóxido-norborneno, óxido de limoneno, dielidrina, 2,3-epóxido-propilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbeno, óxido de cloroestilbeno, óxido de dicloroestilbeno, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, benciloximetiloxirano, glicidil-metilfenil éter, clorofenil-2,3-epóxido propil éter, epoxipropil metoxifenil éter, bifenil glicidil éter, glicidil naftil éter, éster del ácido glicidilacético, propionato de glicidilo, butanoato de glicidilo, pentanoato de glicidilo normal, hexanoato de glicidilo normal, heptanoato de glicidilo, octanoato de glicidilo normal, hexanoato de glicidil-2-etilo, nonanoato de glicidilo normal, decanoato de glicidilo normal, dodecanoato de glicidilo normal, tetradecanoato de glicidilo normal, hexadecanoato de glicidilo normal, octadecanoato de glicidilo normal e icosanoato de glicidilo.

Según una realización de la invención, el PAC puede basarse en un oxirano $\text{C}_2\text{-C}_6$, por ejemplo un C_2 , un C_3 o un C_4 , tal como poli(carbonato de etileno) (PEC), poli(carbonato de propileno) (PPC – véase por ejemplo, Luinstra G. A.; Borchardt E., *Adv. Polim. Sci.* (2012) 245: 29–48 y Luinstra, G. A., *Polímero Reviews* (2008) 48:192–219), poli(carbonato de butileno) o poli(carbonato de hexileno). Los ejemplos de carbonato alifático cíclico pueden incluir poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de norborneno) o poli(carbonato de limoneno).

El poli(carbonato de alquileno) puede incluir mezclas de diferentes poli(carbonatos de alquileno). Tales mezclas pueden ser, por ejemplo, mezclas de poli(carbonato de propileno) y poli(carbonato de etileno), o poli(carbonato de propileno) o poli(carbonato de etileno) con otros poli(carbonatos de alquileno), tales como poli(carbonato de butileno), poli(carbonato de hexileno), poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de

norborneno) o poli(carbonato de limoneno). El poli(carbonato de alquileno) también incluye los resultantes de la copolimerización de CO₂ con dos o más epóxidos, y más particularmente óxido de etileno y óxido de propileno. En la presente invención "óxido de alquileno", "epóxido" u "oxirano" se consideran todos equivalentes.

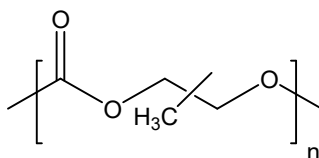
5 El peso molecular promedio en número del PAC debe ser mayor de 15.000 Da. En una realización preferida, el peso molecular promedio en número es mayor de 18.000 Da, más preferiblemente de entre 20.000 y 300.000 Da.

10 El policarbonato de alquileno debe tener una T_g igual a o menor de 30°C, preferiblemente de entre 10 y 29°C, más preferiblemente de desde 15 hasta 29°C, incluso más preferiblemente desde 15 hasta 28°C y lo más preferiblemente desde 15 hasta 27°C. Esta característica es esencial para el PAC incluido en la composición de la invención, denominado componente a), con el fin de conferir las propiedades adhesivas y térmicas deseadas al mismo.

En una realización preferida, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno), poli(carbonato de propileno y etileno) y mezclas de los mismos.

15 En una realización particular, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a), es poli(carbonato de propileno).

El poli(carbonato de propileno), también denominado PPC, es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de propileno en presencia de un catalizador. Dicha reacción proporciona un compuesto que contiene una unidad de repetición primaria que tiene la siguiente estructura:



20 En una realización particular, el poli(carbonato de propileno) se obtiene mediante la copolimerización de CO₂ y óxido de propileno en presencia de catalizadores de metal de transición, tales como catalizadores Salen de metal, por ejemplo catalizadores Salen de cobalto o catalizadores de glutarato de zinc. Los catalizadores y métodos adecuados incluyen los mencionados, por ejemplo, en los documentos WO2010/022388, WO2010/028362, WO2012/071505, US 8.507.708, US 4.789.727, *Angew. Chem. Int.*, 2003, 42, 5484-5487; *Angew. Chem. Int.*, 2004, 43, 6618-6639; y *Macromolecules*, 2010, 43, 7398-7401.

30 En otra realización particular, el poli(carbonato de propileno) se caracteriza porque tiene un alto porcentaje de uniones carbonato. Preferiblemente, el poli(carbonato de propileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 75% de unidades monoméricas adyacentes conectadas mediante uniones carbonato y menos de aproximadamente el 25% de uniones éter.

En otra realización particular, el poli(carbonato de propileno), denominado componente a), está comprendido en la composición de la invención en una proporción en peso de entre el 5% y el 95%, más preferiblemente de desde el 10 hasta el 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

Por tanto, en una realización particular, la composición de la invención comprende:

- 35 a) el 5-95% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- b) el 95-5% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

40 En otra realización particular, la composición de la invención comprende:

- a) el 10-90% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- 45 b) el 90-10% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

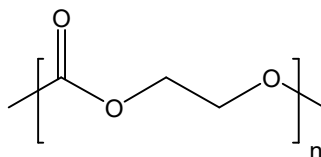
El poli(carbonato de propileno), denominado componente a), debe tener un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da. En una realización preferida, el peso molecular promedio en número del poli(carbonato

de propileno), denominado componente a) de la composición de la invención, es mayor de 18.000 Da, más preferiblemente de desde 20.000 hasta 300.000 Da, incluso más preferiblemente de entre 35.000 y 200.000 Da.

5 Dicho poli(carbonato de propileno) debe tener una Tg igual a o menor de 30°C, preferiblemente de entre 10 y 29°C, más preferiblemente de desde 15 hasta 29°C, incluso más preferiblemente desde 15 hasta 28°C, y lo más preferiblemente desde 15 hasta 27°C.

En otra realización particular, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a), es poli(carbonato de etileno).

10 El poli(carbonato de etileno), también denominado PEC, es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de etileno en presencia de un catalizador. Dicha reacción proporciona un compuesto que contiene una unidad de repetición primaria que tiene la siguiente estructura:



15 En otra realización particular, el poli(carbonato de etileno) se caracteriza porque tiene un alto porcentaje de uniones carbonato. Preferiblemente, el poli(carbonato de etileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 75% de unidades monoméricas adyacentes conectadas mediante uniones carbonato y menos de aproximadamente el 25% de uniones éter. Más preferiblemente, el poli(carbonato de etileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 80% de unidades monoméricas adyacentes conectadas mediante uniones carbonato, incluso más preferiblemente más del 85%, y lo más preferiblemente más del 90%.

20 En otra realización particular, el poli(carbonato de etileno) está comprendido en la composición de la invención en una proporción en peso de entre el 5% y el 50%, más preferiblemente de desde el 5 hasta el 25% en peso con respecto al peso total de la composición.

Por tanto, en una realización particular, la composición de la invención comprende:

- 25 a) el 5-50% en peso de poli(carbonato de etileno), en la que dicho poli(carbonato de etileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- b) el 95-50% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

En otra realización particular, la composición de la invención comprende:

- 30 a) el 5-25% en peso de poli(carbonato de etileno), en la que dicho poli(carbonato de etileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- b) el 95-75% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

35 El poli(carbonato de etileno) debe tener un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da. En una realización preferida, tiene un peso molecular promedio en número que oscila entre 50.000 y 300.000 Da, más preferiblemente entre 50.000 y 150.000 Da, incluso más preferiblemente entre 50.000 y 100.000 Da.

Dicho poli(carbonato de etileno) debe tener una Tg igual a o menor de 30°C, más preferiblemente de entre 10 y 29°C, incluso más preferiblemente de desde 15 hasta 25°C.

Componente b)

40 El componente b) de la composición de la invención es también un poli(carbonato de alquileno) sin embargo, al contrario que el poli(carbonato de alquileno) como componente a), tiene una Tg mayor de 30°C.

Dicho poli(carbonato de alquileno) también se refiere a los polímeros tales como los descritos anteriormente para el poli(carbonato de alquileno) como componente a) y puede prepararse también según los procedimientos mencionados anteriormente.

45 Sin embargo, como componente b) de la composición de la invención, dicho poli(carbonato de alquileno) se caracteriza porque tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C. Esta característica es también esencial para conferir las propiedades adhesivas y térmicas deseadas a la composición de la invención.

5 El poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), también puede incluir mezclas de diferentes poli(carbonatos de alquileno). Tales mezclas pueden ser, por ejemplo, mezclas de poli(carbonato de propileno) con otros poli(carbonatos de alquileno), tales como poli(carbonato de butileno), poli(carbonato de hexileno), poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de norborneno) o poli(carbonato de limoneno). Los poli(carbonatos de alquileno) también incluyen los resultantes de la copolimerización de CO₂ con dos o más epóxidos, más particularmente seleccionados de óxido de propileno, óxido de ciclohexeno y óxido de limoneno.

Sin embargo, en una realización preferida, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de limoneno), poli(carbonato de propileno y ciclohexeno); poli(carbonato de propileno y limoneno) y mezclas de los mismos.

10 En una realización más preferida, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), es poli(carbonato de propileno).

Dicho poli(carbonato de propileno) tiene la misma estructura que la mencionada anteriormente para el caso particular en el que el poli(carbonato de alquileno) del componente a) es un poli(carbonato de propileno) y puede prepararse también según los procedimientos mencionados anteriormente.

15 Sin embargo, como componente b) de la composición de la invención, dicho poli(carbonato de propileno) se caracteriza porque tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

En una realización particular, la temperatura de transición vítrea del poli(carbonato de propileno) como componente b) oscila entre 31 y 50°C, más preferiblemente entre 32 y 47°C, incluso más preferiblemente entre 32 y 45°C, y lo más preferiblemente entre 32 y 40°C.

20 En una realización particular, el poli(carbonato de propileno) como componente b) tiene un peso molecular promedio en número de desde 20.000 hasta 300.000 Da, incluso más preferiblemente de entre 35.000 y 200.000 Da. En una realización preferida, el peso molecular promedio en número del poli(carbonato de propileno), denominado componente b) de la composición de la invención, es mayor de 70.000 Da, más preferiblemente de desde 75.000 hasta 250.000 Da.

25 En otra realización, este poli(carbonato de propileno) se caracteriza porque tiene también un alto porcentaje de uniones carbonato. Preferiblemente, el poli(carbonato de propileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 75% de unidades monoméricas adyacentes conectadas mediante uniones carbonato y menos de aproximadamente el 25% de uniones éter. Más preferiblemente, el poli(carbonato de propileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 80% de unidades monoméricas adyacentes conectadas mediante uniones carbonato, incluso más preferiblemente más del 85%, y lo más preferiblemente más del 90%.

30 El poli(carbonato de propileno), denominado componente b), está comprendido en la composición de la invención en una proporción en peso de entre el 5% y el 95%.

Sin embargo, en una realización preferida, está comprendido en la composición de la invención en una proporción en peso de entre el 10 y el 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

35 En otra realización preferida, está comprendido en la composición de la invención en una proporción en peso de desde el 25 hasta el 95% en peso, más preferiblemente desde el 50 hasta el 95% en peso, incluso más preferiblemente desde el 75 hasta el 95% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Por tanto, en una realización particular, la composición de la invención comprende:

- 40 a) el 5-95% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- b) el 95-5% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

Lo más preferiblemente, la composición de la invención comprende:

- 45 a) el 5-95% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
- b) el 95-5% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

50 En otra realización preferida, la composición de la invención comprende:

a) el 10-90% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y

5 b) el 90-10% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

En otra realización preferida, la composición de la invención comprende:

a) el 5-50% en peso de poli(carbonato de etileno), en la que dicho poli(carbonato de etileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y

10 b) el 95-50% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

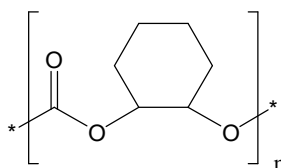
En otra realización particular, la composición de la invención comprende:

15 a) el 5-25% en peso de poli(carbonato de etileno), en la que dicho poli(carbonato de etileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y

b) el 95-75% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

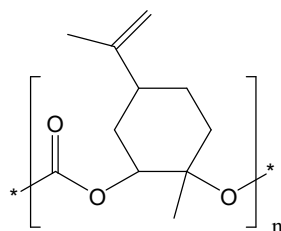
20 En otra realización particular, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), es poli(carbonato de ciclohexeno). Este polímero es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de ciclohexeno en presencia de un catalizador.

Dicha reacción proporciona un compuesto que contiene una unidad de repetición primaria que tiene la siguiente estructura:



25 En otra realización particular, el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), es poli(carbonato de limoneno). Este polímero es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de limoneno en presencia de un catalizador.

Dicha reacción proporciona un compuesto que contiene una unidad de repetición primaria que tiene la siguiente estructura:



30 El poli(carbonato de ciclohexeno) y el poli(carbonato de limoneno) se caracterizan porque tienen una Tg mayor de 30°C y hasta 115-140°C.

Para los componentes a) y b) y mezclas de los mismos, la temperatura de transición vítrea (Tg) se mide a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC) tomando el segundo calentamiento a partir de un experimento no isotérmico a 10°C/min desde -85°C hasta 200°C.

35 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de la invención, dicho procedimiento comprende la mezcla del poli(carbonato de alquileno), denominado componente a), y el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b).

Los componentes de la composición de la invención pueden mezclarse siguiendo procedimientos habituales en la técnica tales como los descritos en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª ed., vol.

14, capítulo Polymer Blends, página 9. Los procedimientos bien conocidos por el experto incluyen combinar disoluciones de los componentes mezclados, mediante mezclado con rodillos o mediante composición en una prensa extrusora o amasadora y similares.

5 En una realización, los poli(carbonatos de alquileo) se mezclan en una cámara o mezclador interno, tal como una cámara Haake, a temperaturas suficientes para fundir los polímeros, por ejemplo que oscilan entre 20°C y 250°C, normalmente entre 100°C y 200°C, durante el tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea.

10 En otra realización de la invención, los componentes de la composición de la invención se mezclan en un disolvente adecuado. Cualquier disolvente que pueda disolver todos los componentes es apropiado, y se prefieren los que son volátiles (por ejemplo THF, diclorometano, acetato de etilo o acetona). Tras completarse el mezclado, el disolvente podría eliminarse opcionalmente para proporcionar la mezcla.

Cada uno de los poli(carbonatos de alquileo) se añade a la mezcla en una proporción en peso que oscila entre el 5 y el 95% en peso.

15 En una realización preferida, el poli(carbonato de alquileo), denominado componente a), se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno), poli(carbonato de propileno y etileno) y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, dicho poli(carbonato de alquileo) es poli(carbonato de propileno) o poli(carbonato de etileno).

En una realización particular, cuando el poli(carbonato de alquileo), denominado componente a), es poli(carbonato de propileno) se añade a la mezcla en una proporción en peso de entre el 5% y el 95%, más preferiblemente de desde el 10 hasta el 90% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

20 En otra realización particular, cuando el poli(carbonato de alquileo), denominado componente a), es poli(carbonato de etileno) se añade a la mezcla en una proporción en peso de entre el 5% y el 90%, más preferiblemente de desde el 5 hasta el 50% en peso, incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 25% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

25 En otra realización preferida, el poli(carbonato de alquileo), denominado componente b), se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de limoneno), poli(carbonato de propileno y ciclohexeno), poli(carbonato de propileno y limoneno) y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, dicho poli(carbonato de alquileo) es poli(carbonato de propileno).

30 En una realización particular, cuando el poli(carbonato de alquileo), denominado componente b), es poli(carbonato de propileno) sea añade a la mezcla en una proporción en peso de entre el 5% y el 95%, más preferiblemente de desde el 10 hasta el 90% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

En otra realización particular, el poli(carbonato de propileno), denominado componente b), se añade a la mezcla en una proporción en peso de entre el 10% y el 95%, más preferiblemente de desde el 50 hasta el 95% en peso, incluso más preferiblemente desde el 75 hasta el 95% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

35 La mezcla resultante de ambos componentes presenta una estabilidad térmica mejorada de manera sinérgica en comparación con los componentes aislados. Además, la combinación de dichos componentes proporciona propiedades de adhesión mejoradas, particularmente adhesión a cizalla, así como pelado en lienzo, cuando se compara también con las propiedades de cada componente solo. Todas estas características hacen que la composición de la invención sea muy adecuada para la preparación de formulaciones de adhesivo, tales como adhesivos sensibles a la presión o adhesivos de fusión en caliente, y particularmente adhesivos de tiempo abierto controlado.

Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una formulación de adhesivo que comprende la composición tal como se describió anteriormente. Dicha formulación de adhesivo comprende por tanto una composición que comprende:

- 45
- a) el 5-95% en peso de un poli(carbonato de alquileo), en la que dicho poli(carbonato de alquileo) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
 - b) el 95-5% en peso de un poli(carbonato de alquileo), en la que dicho poli(carbonato de alquileo) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.

50 La formulación de adhesivo de la invención es sólida a temperatura ambiente, sin embargo a mayores temperaturas se convierte en un líquido viscoso pegajoso que puede extruirse o aplicarse fácilmente sobre una superficie de sustrato, humedeciendo dicha superficie y penetrando algo en las superficies porosas, proporcionando una buena base para la adhesión al sustrato. Por tanto, la formulación de adhesivo de la presente invención debe aplicarse sobre un sustrato a una temperatura que permita que sea un líquido viscoso pegajoso, por ejemplo a una temperatura que oscila entre 150 y 180°C. El adhesivo puede aplicarse mediante un cepillo o una boquilla de

extrusión para proporcionar una capa depositada sobre una superficie de sustrato que se convierte en una capa pegajosa cohesiva fuertemente adherente al sustrato.

En una realización particular, la formulación de adhesivo es un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo de fusión en caliente. Más particularmente, la formulación de adhesivo es una formulación de adhesivo de tiempo abierto controlado. Por el término tiempo abierto se entiende el tiempo requerido tras haberse aplicado el adhesivo sobre un primer sustrato para que dicho adhesivo todavía pueda crear una unión eficaz con un segundo sustrato. Por tanto, una formulación de adhesivo de tiempo abierto controlado se refiere a una formulación de adhesivo que, cuando se aplica sobre una superficie de sustrato en forma de una capa, se convierte en una capa pegajosa adherente al sustrato a lo largo de un periodo de tiempo controlado, dependiendo de la aplicación final.

Se ha observado que cuanto mayor es la proporción de poli(carbonato de alquileo) que tiene una Tg menor de 30°C, más corto es el tiempo de adhesión. Por tanto, es posible controlar el tiempo abierto del adhesivo simplemente variando la proporción de los componentes en la mezcla.

Aunque puede obtenerse un adhesivo adecuado con la composición de la invención que tiene propiedades de adhesión y térmicas mejoradas, la formulación de adhesivo también puede incluir otros componentes y/o aditivos para aumentar los niveles de adhesión y/o las propiedades de procesamiento y servicio, por ejemplo viscosidad o flexibilidad.

En una realización particular, la formulación de adhesivo de la presente invención comprende además una resina fijadora.

Puede incorporarse opcionalmente una resina fijadora en la formulación de adhesivo de la invención en proporciones en peso que oscilan entre el 0 y el 30% en peso, más preferiblemente hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente hasta el 10% en peso basándose en el peso total de la formulación.

El término resina fijadora se reconoce bien en la técnica e incluye las sustancias que proporcionan pegajosidad a una formulación de adhesivo.

Se prefieren resinas compatibles con los otros componentes de la formulación de adhesivo. Los ejemplos de resinas adecuadas incluyen resinas de colofonia, resinas de hidrocarburos, resinas de terpeno y derivados de las mismas.

En una realización particular, la resina fijadora se selecciona de resinas de colofonia (también conocidas como resinas de rosina), resinas de ésteres de colofonia, resinas de colofonia completa o parcialmente hidrogenadas, resinas de ésteres de colofonia completa o parcialmente hidrogenadas, resinas de colofonia desproporcionadas, resinas de ésteres de colofonia desproporcionadas; resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos o derivados de las mismas; resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos completa o parcialmente hidrogenadas; resinas de terpeno, polímeros y copolímeros de terpeno, resinas fenólicas de terpeno y derivados hidrogenados de las mismas.

En una realización preferida, la resina fijadora es una resina de colofonia o un derivado de la misma. Preferiblemente, se selecciona de resina de colofonia, resina de colofonia completa o parcialmente hidrogenada, resina de colofonia desproporcionada, resina de éster de colofonia, resina de éster de colofonia completa o parcialmente hidrogenada y resina de éster de colofonia desproporcionada. Incluso más preferiblemente la resina fijadora es una resina de éster de colofonia hidrogenada, tal como éster de glicerol de resina de colofonia hidrogenada.

En otra realización preferida, la resina fijadora es una mezcla de una resina de colofonia o un derivado de la misma y una resina de hidrocarburo o un derivado de la misma, tal como se definió anteriormente.

En otra realización particular, la formulación de adhesivo de la invención comprende además del 0,1 al 10% en peso de al menos un plastificante, basándose en el peso total de la formulación de adhesivo. Preferiblemente, comprende desde el 0,5 hasta el 7% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso de al menos un plastificante.

Tales plastificantes deben estar libres de agua y ser compatibles con los componentes de la formulación de adhesivo. En una realización particular, el al menos un plastificante se selecciona de aceites blancos medicinales, aceites minerales, aceites vegetales o animales, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como adipatos, sebacatos, ftalatos, citratos, benzoatos, melitatos y sulfonatos aromáticos, alcoholes, glicoles o polioles, incluyendo poliéter polioles y poliéster polioles, y mezclas de los mismos.

El plastificante se añade a la formulación en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades reológicas deseadas, particularmente viscosidad o flexibilidad, y para dispersar cualquier catalizador que pueda estar presente en el sistema.

Además de los componentes mencionados anteriormente, también pueden añadirse compuestos auxiliares y/o aditivos habituales a la formulación de adhesivo.

5 En una realización particular, la formulación de adhesivo comprende del 0 al 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, basándose en el peso total de la formulación de adhesivo. Más particularmente, comprende desde el 0,01 hasta el 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 3% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso.

Tales aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, antioxidantes, lubricantes, estabilizadores, colorantes, retardantes de la llama, cargas inorgánicas y/u orgánicas y agentes de refuerzo.

10 En una realización particular, la formulación de adhesivo de la invención comprende del 0 al 5% en peso de al menos un antioxidante, basándose en el peso total de la composición de adhesivo. Más particularmente, comprende desde el 0,01 hasta el 5% en peso de al menos un antioxidante, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 3% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso.

15 En una realización, el al menos un antioxidante se selecciona de fenoles impedidos estéricamente, fosfitos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, es una mezcla de un fenol impedido estéricamente y un fosfito.

20 Se conocen bien en la técnica fenoles impedidos estéricamente y se refieren a compuestos fenólicos que contienen radicales voluminosos estéricamente, tales como terc-butilo, en proximidad estrecha al grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, pueden caracterizarse por compuestos fenólicos sustituidos con grupos terc-butilo en al menos una de las posiciones orto en relación con el grupo hidroxilo fenólico. En una realización particular, el fenol impedido estéricamente tiene grupos terc-butilo en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo. Los fenoles impedidos representativos incluyen tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, propionato de n-octadecil-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), 4,4'-metilbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,3,5-triazina, 2,4, 6-tris(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenoxi)-1,3,5-triazina, fosfonato de di-n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, 4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etil-3,5-di-terc-butilo y hexa-(3,3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de sorbitol.

25 En una realización particular, fosfitos son fosfitos sustituidos de manera aromática, preferiblemente trifenilfosfitos sustituidos o no sustituidos. Los ejemplos de estos fosfitos incluyen trifenilfosfito, trisn-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-fosfito.

30 En una realización particular, la formulación de adhesivo de la invención comprende desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso de al menos un antioxidante seleccionado de fenoles impedidos estéricamente, fosfitos sustituidos de manera aromática y mezclas de los mismos. En una realización, el antioxidante es una mezcla de un fenol impedido estéricamente y un fosfito sustituido de manera aromática, por ejemplo una mezcla de tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol y tris(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito.

35 Como lubricantes, pueden usarse líquidos no reactivos para suavizar el adhesivo sensible a la presión o para reducir su viscosidad para lograr un procesamiento mejorado.

También pueden usarse modificadores de la viscosidad, tales como benzoatos, ftalatos o aceites de parafina.

40 Los estabilizadores pueden incluir estabilizadores frente a la oxidación, estabilizadores frente a la hidrólisis y/o estabilizadores frente a UV. Los ejemplos de estabilizadores frente a la hidrólisis incluyen carbodiimidas alifáticas o aromáticas oligoméricas y/o poliméricas. Como estabilizadores frente a UV, pueden usarse hidroxibenzotriazoles, dibutiltiocarbamato de zinc, butilcatecol 2,6-diterciario, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas y fosfitos para mejorar la estabilidad frente a la luz de la formulación de adhesivo. También se han usado pigmentos de color para este fin.

45 La formulación de adhesivo de la invención puede comprender además uno o más colorantes adecuados. Los agentes colorantes inorgánicos típicos incluyen, pero no se limitan a, dióxido de titanio, óxidos de hierro y óxidos de cromo. Los pigmentos orgánicos pueden incluir colorantes azoicos/diazoicos, ftalocianinas y dioxazinas así como negro de carbono.

50 La formulación de adhesivo de la invención puede comprender además uno o más retardantes de la llama adecuados para reducir la inflamabilidad. La elección del retardante de la llama depende a menudo de la aplicación de servicio prevista de la formulación y el escenario de pruebas de inflamabilidad relacionado que dicta esa aplicación. Los ejemplos de tales retardantes de la llama incluyen ésteres de fosfato clorados, parafinas cloradas y polvos de melamina.

Los aditivos opcionales de la formulación de adhesivo de la invención incluyen cargas. Tales cargas las conocen bien los expertos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, negro de carbono, dióxido de titanio, carbonato de calcio, sílices tratadas en la superficie, óxido de titanio, sílice pirogénica, talco, aluminio trihidratado y similares. En determinada realización, se usa una carga de refuerzo en cantidad suficiente para aumentar la fuerza de la composición y/o para proporcionar propiedades tixotrópicas a la composición.

Otro aditivo opcional que va a usarse en la formulación de adhesivo de la invención incluye arcillas. Las arcillas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, caolín, caolín tratado en la superficie, caolín calcinado, silicatos de aluminio y silicatos de aluminio anhidros tratados en la superficie. Las arcillas pueden usarse en cualquier forma. Preferiblemente, la arcilla está en forma de polvo pulverizado, perlas secadas por pulverización o partículas finamente trituradas.

La formulación de adhesivo de la presente invención puede incluir además ceras como aditivo opcional. Las ceras útiles incluyen por ejemplo ceras de parafina, ceras microcristalinas y macrocristalinas, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas, polietileno y subproductos de polietileno en los que el Mw es inferior a 3.000, ceras de propileno, y ceras funcionalizadas tales como hidroxilestearamida y ceras de amidas grasas. También son adecuados interpolímeros de etileno/alfa-olefina de peso molecular ultra bajo preparados usando un catalizador de geometría constreñida (por ejemplo metaloceno), que pueden denominarse ceras homogéneas. La cantidad de cera que va a añadirse se calcula de modo que la viscosidad se reduce hasta un intervalo deseado sin afectar de manera adversa a las propiedades adhesivas de la formulación.

La formulación de adhesivo de la invención puede aplicarse como un recubrimiento fino a una variedad de sustratos. Tras la aplicación de la formulación de adhesivo para proporcionar una capa sobre una superficie de sustrato de grosor adecuado, preferiblemente de desde 0,05 hasta 0,3 mm, forma una masa blanda, elástica que tiene buenas características de adhesión por contacto. Además, una vez aplicada sobre la superficie de sustrato, la adhesión no es inmediata sino que puede controlarse a lo largo del tiempo con el fin de permitir la adhesión correcta de los sustratos. Esto es particularmente ventajoso cuando, por ejemplo, tienen que unirse estructuras grandes o las que tienen irregularidades de superficie a lo largo de las superficies de acoplamiento.

En una realización particular, la formulación de adhesivo es un adhesivo sensible a la presión. Dicho adhesivo presenta una pegajosidad que permanece a un alto nivel durante periodos mayores de tres meses y pueden realizarse uniones de buena calidad durante este periodo mediante la simple aplicación de presión ligera a un sustrato colocado contra la capa sin aplicación de otros incentivos, tales como calor.

En una realización más particular de la invención, el adhesivo sensible a la presión es un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente. Más particularmente, las uniones se forman poniendo el adhesivo en contacto con el sustrato y aplicando presión y temperatura, de modo que el adhesivo humedece el sustrato en contacto y, posteriormente, forma un material duro que sigue siendo pegajoso permanentemente sobre el sustrato.

La formulación de adhesivo de la presente invención puede prepararse mediante métodos convencionales, por ejemplo, mezclando los componentes de la formulación de adhesivo. Dichos componentes pueden mezclarse en una mezcladora o cámara, tal como una cámara Haake, a temperaturas suficientes para fundir los polímeros, por ejemplo que oscilan entre 20°C y 250°C, normalmente entre 100°C y 200°C, durante el tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea. Los diferentes aditivos, si hay alguno, pueden añadirse antes o después de mezclar los poli(carbonatos de alquileno) o los componentes a) y b) de la composición de la presente invención.

Este procedimiento puede llevarse a cabo en una prensa extrusora.

La formulación de adhesivo puede obtenerse también en forma de una película por medio de una mezcla de todos los componentes en disolución, por ejemplo mediante colada en disolución a partir de un disolvente, tal como THF, diclorometano, acetato de etilo o acetona.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la formulación de adhesivo para unir sustratos. Estos sustratos pueden ser flexibles o, alternativamente, rígidos. En una realización particular, uno de los sustratos que va a unirse es delgado y flexible, preferiblemente en forma de películas, películas de múltiples capas, papel, aluminio o construcciones de múltiples capas a partir de papel, aluminio y películas de polímero.

La formulación de adhesivo según la invención puede usarse para unir sustratos tales como vidrio, metal, cerámica, madera, papel recubierto o no recubierto, envases de cartón y plásticos, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN), poliamida (PA), polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS) y celofán. Pueden pegarse entonces sustratos flexibles delgados tales como películas, películas de múltiples capas o papel a tales sustratos sólidos.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. Los expertos en la técnica reconocerán que pueden realizarse muchas variaciones sin alterar el funcionamiento de la invención.

Ejemplos

Medición y determinación de Tg

- Se tomó la temperatura de transición vítrea (Tg) a partir del segundo calentamiento en experimentos de calorímetro diferencial de barrido (DSC) según el siguiente procedimiento. Se llevaron a cabo experimentos no isotérmicos (10°C/min desde -85 hasta 200°C) usando un aparato de DSC Q2000 de TA Instruments bajo flujo de nitrógeno, que funcionaba con un enfriador interno bajo flujo de nitrógeno. Se realizaron las calibraciones de temperatura y flujo de calor con indio como patrón.

Medición del peso molecular promedio en número (Mn)

- Los valores del peso molecular promedio en número (Mn) de los poli(carbonatos de alquileno) utilizados en la preparación de las composiciones poliméricas se determinaron frente a estándares de poliestireno mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un Bruker 3800 equipado con un detector de RI de deflexión. Se usó como eluyente tetrahidrofurano a una velocidad de flujo de 1 mL/min a temperatura ambiente.

Ejemplo 1. Preparación de adhesivos sensibles a la presión

Se prepararon diferentes composiciones de polímero que contenían una mezcla de poli(carbonatos de alquileno) (PAC) según el procedimiento detallado a continuación.

- Se usaron poli(carbonatos de propileno) (PPC) que tenían una Tg mayor de 30°C como componente b) para preparar las diferentes muestras. Dichos PPC tienen las siguientes propiedades:

Tabla 1

PAC(b)	Mn (Da)	PDI	Uniones carbonato (%)	Tg (°C)	TGA (°C)
PPC1	80.000	1,6	>90	36	231
PPC5	236.000	1,2	>90	32	229

- Se usaron poli(carbonatos de alquileno), o bien poli(carbonato de propileno) (PPC) o bien poli(carbonato de etileno) (PEC), que tenían una Tg menor de 30°C como componente a) para preparar las diferentes muestras. Tienen las siguientes propiedades:

Tabla 2

PAC(a)	Mn (Da)	PDI	Uniones carbonato (%)	Tg (°C)	TGA (°C)
PPC2	24.000	5,0	>75	19	248
PPC3	23.000	1,4	>90	24	260
PPC4	129.000	1,9	>90	27	228
PPC6	64.000	2,6	>75	22	244
PEC1	73.000	3,3	>90	18	214

- PEC1 y PPC2 los suministró Empower Materials como QPAC25 y QPAC40; PPC6 lo suministró TaiZhou BangFeng Plastic Co., Ltd, mientras que PPC1, PPC3, PPC4 y PPC5 eran materiales experimentales preparados según los procedimientos descritos en *Angew. Chem. Int.*, 2003, 42, 5484-5487; *Angew. Chem. Int.*, 2004, 43, 6618-6639; *Macromolecules*, 2010, 43, 7398-7401.

Se prepararon las composiciones de polímero mezclando los poli(carbonatos de alquileno) en las cantidades enumeradas en la tabla 3 a continuación:

- Se usó cada PAC en las proporciones indicadas en cada caso. Se mezclaron en una mezcladora interna Haake con un tiempo y una temperatura suficientes para obtener una mezcla homogénea, normalmente a 170°C y 50 rpm durante 8 minutos. Se moldearon por compresión las muestras de la mezcladora a 170°C y 100 bar durante 3 min usando una prensa de polímeros Collin para formar placas cuadradas para caracterizaciones adicionales.

Tabla 3

Muestra	PAC(b) Tg > 30°C	Porcentaje en peso de PAC(b) en la mezcla (%)	PAC(a) Tg < 30°C	Porcentaje en peso de PAC(a) en la mezcla (%)
Muestra 1	PPC1	50	PPC3	50
Muestra 2		25		75
Muestra 3		75		25
Muestra 4		75	PPC2	25
Muestra 5		50		50
Muestra 6		25		75
Muestra 7		10		90
Muestra 8		90		10
Muestra 9		90		PEC1
Muestra 10		80	20	
Muestra 11		50	PPC4	50
Muestra 12		90	PPC6	10

5 Para fines comparativos, también se prepararon composiciones de polímero no cubiertas por la presente invención a partir de los PAC(a) y PAC(b) enumerados en la tabla 1 y 2 anteriores. Estas composiciones de polímero comparativas se prepararon mezclando los poli(carbonatos de alquilenos) en las cantidades enumeradas en la tabla 4 a continuación y siguiendo el mismo procedimiento que se describió anteriormente para las composiciones de polímero de la invención:

Tabla 4

Muestra	PAC	Porcentaje en peso de PAC en la mezcla (%)	PAC	Porcentaje en peso de PAC en la mezcla (%)
Muestra comparativa 1	PPC1 (Tg>30°C)	50	PPC5 (Tg>30°C)	50
Muestra comparativa 2	PPC2 (Tg<30°C)	90	PEC1 (Tg<30°C)	10
Muestra comparativa 3		80		20

Ejemplo 2. Medición de la estabilidad térmica y las propiedades adhesivas

10 Termogravimetría

Se usó un instrumento de TGA de Mettler para las mediciones termogravimétricas. Se realizaron experimentos no isotérmicos en el intervalo de temperatura 30-700°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno. Se toma el valor de TGA del primer máximo de las curvas termogravimétricas derivadas (DTG).

15 La tabla 5 muestra los datos experimentales de las propiedades térmicas de las diferentes muestras sometidas a prueba.

Tabla 5

ES 2 785 656 T3

Muestras	TGA (°C)
PPC1	231,1
Muestra 1	291,9
Muestra 2	287,0
Muestra 3	290,1
PPC3	260,0
PPC1	231,1
Muestra 4	291,5
Muestra 5	292,5
Muestra 6	292,7
Muestra 7	293,2
Muestra 8	282,0
PPC2	248,0
PPC1	231,1
Muestra 9	245,6
Muestra 10	244,7
PEC1	214,1
PPC1	231,1
Muestra 11	288,0
PPC4	228,0
PPC1	231,1
Muestra 12	263,2
PPC6	244,0
PPC1	231,1
Muestra comparativa 1	228,2
PPC5	229,0
PPC2	248,0
Muestra comparativa 2	240,0
Muestra comparativa 3	240,0
PEC1	214,1

Tal como puede deducirse a partir de estos resultados, la mezcla de poli(carbonatos de alquileno) que tiene diferentes temperaturas de transición vítrea mejora de manera sinérgica la estabilidad térmica de cada componente aislado puesto que la temperatura de degradación resultante de dicha mezcla es significativamente mayor. Este efecto no se observa en el caso de composiciones que tienen poli(carbonatos de alquileno) que tienen altas temperaturas de transición vítrea mayores o menores de 30°C.

Ensayos de pelado en Ten lienzo

Se sometieron a prueba las propiedades adhesivas bajo tensión de desprendimiento T en uniones adhesivas de lienzo-adhesivo de fusión en caliente-lienzo. El lienzo es un material poroso con una textura similar al cartón y bordes de libros que se unen comúnmente con adhesivos de fusión en caliente.

10 Para las uniones adhesivas con lienzo, se usaron probetas de 30x150 mm, sin ningún tratamiento de superficie, usando el lado no pintado del lienzo.

15 Se aplicó la formulación de adhesivo a 180°C con un esparcidor (se controló la temperatura por medio de un dispositivo Brookfield Thermosel) sobre la superficie de una de las dos probetas que iban a unirse. Posteriormente, se unieron las probetas aplicando una presión de 0,88 MPa durante 10 segundos. Se aplicó la presión por medio de una prensa hidráulica.

Se realizaron ensayos de pelado en T 1 hora tras haberse realizado las uniones adhesivas usando una máquina de pruebas universal Instron 4411 (Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona, España) a una velocidad de desprendimiento de 10 mm/min. Se determinó visualmente el tipo de fallo de las superficies separadas.

Ensayos de adhesión a cizalla

20 Para evaluar las propiedades adhesivas de las formulaciones de adhesivo, se realizaron pruebas de adhesión a cizalla. Para hacer eso, se prepararon uniones adhesivas de aluminio-adhesivo de fusión en caliente-aluminio. Antes de realizar las uniones adhesivas, se trataron las superficies del metal que iban a unirse mediante un tratamiento de fricción mecánica que consistía en rayar la superficie con un estropajo (Scotch Brite®) para mejorar la rugosidad de dicha superficie, seguido por limpiarla con isopropanol para eliminar contaminantes de superficie, y dejar que se evaporara el disolvente durante al menos 30 minutos.

30 Una vez realizado el tratamiento de superficie, se aplicó una gotita de adhesivo a 180°C sobre una de las probetas de aluminio que iba a unirse y, posteriormente, se colocó encima la otra probeta de aluminio, aplicando un peso de 2 kg sobre la unión (equivalente a una presión de 65,3 KPa) durante 10 segundos. Se controló la temperatura a la que se aplica el adhesivo por medio de un dispositivo Brookfield Thermosel. Se dejaron enfriar las uniones durante 1 hora a temperatura ambiente.

Entonces, se realizaron los ensayos de adhesión a cizalla usando una máquina de pruebas universal Instron 8516 (Instron, Buckinghamshire, Inglaterra) a una velocidad de desplazamiento de abrazadera de 10 mm/min.

35 Los resultados facilitados en la tabla 6 corresponden a un promedio de 5 ensayos y se determinó visualmente el tipo de fallo de las superficies separadas.

La tabla 6 a continuación muestra los datos experimentales de las propiedades adhesivas de las diferentes muestras:

Muestra	Tiempo abierto (100% de adhesión) (s)	Fuerza pelado lienzo (N/m)	Adhesión aa cizalla (KPa)
PPC1	10	143	725
Muestra 1	<1	540	800
Muestra 2	<1	586	1.040
PPC3	<1	309	590
PPC1	10	143	725
Muestra 4	5	444	1.100
Muestra 5	5	515	800

ES 2 785 656 T3

Muestra 6	<1	426	1.700
Muestra 7	<1	519	900
PPC2	<1	370	638
PPC1	10	143	725
Muestra 9	5	394	2000
Muestra 10	5	228	2000
PEC1	5	217	2.200
PPC1	10	143	725
Muestra comparativa 1	30	288	2100
PPC5	5	439	2200

5 Tal como puede observarse a partir de los resultados experimentales, la composición según la presente invención proporciona una formulación de adhesivo con propiedades de adhesión significativamente mejoradas, particularmente una fuerza de pelado enlienzo y una adhesión a cizalla mejorados, en comparación con los componentes aislados.

Además, dependiendo de la aplicación final, puede seleccionarse la formulación de adhesivo más apropiada en vista del tiempo requerido para unir los sustratos puesto que, según los datos obtenidos, el tiempo abierto difiere de una formulación a otra.

10 Realmente, se ha observado que cuanto mayor es la proporción de poli(carbonato de alquileno) que tiene una Tg menor de 30°C, más corto es el tiempo de adhesión. Por tanto, es posible controlar el tiempo abierto del adhesivo simplemente variando la proporción de los componentes en la mezcla.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:
 - 5 a) el 5-95% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
 - b) el 95-5% en peso de un poli(carbonato de alquileno), en la que dicho poli(carbonato de alquileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C;

en la que:

10 los valores de la temperatura de transición vítrea y el peso molecular promedio en número se miden siguiendo los métodos especificados en la descripción.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a), se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno), poli(carbonato de propileno y etileno) y mezclas de los mismos.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a), tiene una Tg de entre 10 y 30°C.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), es poli(carbonato de propileno).
5. Composición según la reivindicación 4, en la que el poli(carbonato de propileno) tiene una Tg de entre 31 y 50°C.
- 20 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
 - a) el 10-90% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
 - 25 b) el 90-10% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el poli(carbonato de propileno), denominado componente a), tiene un peso molecular promedio en número de desde 20.000 hasta 300.000 Da.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
 - 30 a) el 5-25% en peso de poli(carbonato de etileno), en la que dicho poli(carbonato de etileno) tiene una temperatura de transición vítrea igual a o menor de 30°C y un peso molecular promedio en número mayor de 15.000 Da; y
 - b) el 95-75% en peso de poli(carbonato de propileno), en la que dicho poli(carbonato de propileno) tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 30°C.
9. Composición según la reivindicación 8, en la que el poli(carbonato de etileno) tiene un peso molecular promedio en número de desde 50.000 hasta 300.000 Da.
- 35 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el poli(carbonato de alquileno), denominado componente a) y componente b), es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de alquileno en presencia de un catalizador.
- 40 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el poli(carbonato de alquileno), denominado componente b), tiene en promedio más del 75% de unidades monoméricas adyacentes conectadas mediante uniones carbonato.
12. Procedimiento para la preparación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo dicho procedimiento mezclar los poli(carbonatos de alquileno), denominados componente a) y componente b), hasta que se obtiene una mezcla homogénea.
- 45 13. Formulación de adhesivo que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Formulación de adhesivo según la reivindicación 13, que es un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo de fusión en caliente.

15. Formulación de adhesivo según la reivindicación 14, en la que el adhesivo de fusión en caliente es un adhesivo de tiempo abierto controlado.