

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 834 624**

(51) Int. Cl.:

C09J 5/06 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 201/10 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
C08L 91/08 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2013 PCT/US2013/050977**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14018349**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2013 E 13823636 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020 EP 2877548**

(54) Título: **Adhesivo termofusible reactivo**

(30) Prioridad:

24.07.2012 US 201261674884 P
18.12.2012 US 201261738644 P
15.03.2013 US 201313839138

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2021

(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 2 834 624 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivo termofusible reactivo

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones adhesivas termofusibles reactivas con silano que tienen una resistencia en verde mejorada, A la producción de tales adhesivos y al uso de tales adhesivos.

10 Antecedentes de la invención

Las composiciones adhesivas termofusibles son sólidas a temperatura ambiente pero, Tras la aplicación de calor, se funden a un estado líquido o fluido en cuya forma fundida se aplican a un sustrato. Después del enfriamiento, la composición adhesiva recupera su forma sólida. La fase o fases duras formadas tras enfriar la composición adhesiva imparten toda la cohesión (fuerza, dureza, resistencia a la fluencia y al calor) a la junta final. Las composiciones adhesivas termofusibles son termoplásticas y pueden calentarse a un estado fluido y enfriarse a un estado sólido repetidamente. Las composiciones adhesivas termofusibles no incluyen agua ni disolventes.

20 Las composiciones adhesivas termofusibles curables o reactivas son también sólidas a temperatura ambiente y, tras la aplicación de calor, se funden a un estado líquido o fluido en cuya forma fundida se aplican a un sustrato. Después del enfriamiento, la composición adhesiva recupera su forma sólida. La fase o fases duras formadas tras enfriar la composición adhesiva y antes del curado imparten resistencia inicial o verde a la unión. La composición adhesiva se curará mediante una reacción de reticulación química tras la exposición a condiciones adecuadas tales como exposición a la humedad. Antes del curado, la composición de adhesivo se mantiene termoplástica y puede volver a fundirse y solidificarse. Una vez curada, la composición adhesiva está en una forma sólida irreversible y ya no es termoplástica. La composición adhesiva reticulada proporciona resistencia, dureza, resistencia a la fluencia y al calor adicionales a la junta final. Las composiciones adhesivas curables termofusibles pueden proporcionar una resistencia y resistencia al calor más altas en comparación con las composiciones adhesivas termofusibles no curables.

30 La capacidad de una composición adhesiva termofusible reactiva para enfriarse de modo que la composición solidificada pero no reticulada pueda unir rápidamente piezas juntas se denomina resistencia en verde. Una composición adhesiva que desarrolle rápidamente resistencia en verde es deseable en operaciones comerciales ya que permite que las piezas unidas se procesen más rápidamente. Las composiciones de adhesivo termofusible reactivas seguirán reaccionando con la humedad de modo que la fuerza de la unión adhesiva entre las piezas seguirá aumentando. Es deseable una alta resistencia al curado en operaciones comerciales, ya que permite unir piezas sometidas a tensión. En algunas aplicaciones tales como el revestimiento con rodillo, la composición adhesiva se funde en el depósito del equipo de revestimiento con rodillo y se aplica como una película delgada mediante un rodillo a un sustrato. La composición adhesiva fundida en el equipo de recubrimiento por rodillo reaccionará con la humedad del aire y comenzará a reticularse. En algún momento, la reticulación progresará hasta un punto en el que el equipo debe apagarse para que la composición adhesiva parcialmente reticulada pueda retirarse y el equipo se limpie. La falta de limpieza de la composición adhesiva parcialmente reticulada puede dar lugar a dificultades de aplicación y, en última instancia, a que la composición se cure y solidifique por completo en el equipo, requiriendo el apagado del equipo y un desmontaje extenso. Por lo tanto, es deseable una larga vida útil. Algunas composiciones adhesivas formarán una cadena entre el sustrato recién revestido y el equipo de aplicación cuando el sustrato revestido se retire del equipo. Estas tiras de adhesivo caliente son indeseables ya que se acumulan en el equipo y requieren limpieza. Por lo tanto, Es deseable minimizar el enfilado. Estos requisitos son contradictorios. Una composición adhesiva que se reticula rápidamente para proporcionar resistencia al curado tendrá una vida útil corta. Una composición adhesiva que se reticula lentamente tendrá una vida útil más larga pero desarrollará resistencia más lentamente, ralentizando las operaciones comerciales posteriores. Puede ser difícil encontrar una composición de adhesivo termofusible reactivo que tenga una combinación comercialmente deseable de resistencia en verde, resistencia de curado, vida útil y enfilado.

55 La mayoría de los termofusibles reactivos son composiciones termofusibles de uretano que curan con humedad. Los componentes reactivos de las composiciones termofusibles de uretano consisten principalmente en prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato que contienen grupos uretano y grupos isocianato reactivos que reaccionan con la humedad superficial o atmosférica para extender la cadena y formar un nuevo polímero de poliuretano. Los prepolímeros de poliuretano se obtienen convencionalmente haciendo reaccionar dióles con diisocianatos. Tras el enfriamiento los grupos isocianato en el prepolímero de poliuretano reaccionan con la humedad del ambiente para formar un enlace sólido irreversible reticulado.

60 Las composiciones adhesivas termofusibles de uretano que curan por humedad tienen ciertas desventajas. Una desventaja es el contenido de monómero residual de poliisocianatos, más particularmente los diisocianatos más volátiles. Algunas composiciones adhesivas termofusibles de uretano curables por humedad pueden contener cantidades significativas de diisocianatos monoméricos sin reaccionar. A la temperatura de aplicación de la masa fundida (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 tienen

un efecto sensibilizante, por lo que deben tomarse medidas de precaución en el proceso de aplicación.

Se han desarrollado composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano para reemplazar las composiciones termofusibles reactivas de isocianato. Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano son también

5 sólidas a temperatura ambiente y, tras la aplicación de calor, se funden a un estado líquido o fluido en cuya forma fundida se aplican a un sustrato. Después del enfriamiento, la composición recupera su forma sólida. Las composiciones adhesivas de fusión en caliente reactivas de silano se basan en polímeros modificados de silano que comprenden grupos silano reactivos con la humedad que forman enlaces de siloxano cuando se exponen a la humedad tal como en la atmósfera. Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano ofrecen una buena
10 adhesión curada y, dado que no hay isocianato, no hay preocupaciones sobre la emisión de vapor de monómero de isocianato. Sin embargo, las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano desarrollan resistencia en verde más lentamente que las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de poliuretano. En el documento WO 2011/087741 A2 se desvela una composición adhesiva termofusible reactiva que comprende un polímero modificado
15 de silano.

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

20 Breve sumario de la invención

Se ha descubierto que una composición de adhesivo termofusible reactivo con silano que comprende un polímero modificado con silano y una cantidad eficaz de cera funcional ácida desarrolla resistencia en verde más rápidamente y tiene una vida útil prolongada en comparación con la misma composición adhesiva termofusible modificada de silano sin la cera funcional ácida. La presente invención se dirige a composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano que comprenden un polímero modificado con silano, del 0,1 % en peso al 15 % en peso de cera funcional ácida y un promotor de adhesión de aminosilano, en donde la relación molar de funcionalidad ácida de la cera funcional ácida y funcionalidad amino del aminosilano (R) es igual o menor que 1,8.

30 Otra realización se dirige a un método para aumentar el desarrollo de resistencia en verde en una composición adhesiva termofusible reactiva de silano añadiendo una cantidad eficaz de cera funcional ácida.

Otra realización se dirige a un método para unir materiales entre sí que comprende aplicar la composición adhesiva termofusible reactiva de silano en una forma fundida a un primer sustrato, poner un segundo sustrato en contacto con la composición fundida aplicada al primer sustrato y someter la composición aplicada a condiciones que permitan que la composición se enfríe y cure en una forma sólida irreversible, comprendiendo dichas condiciones humedad.

35 Otra realización se dirige a un artículo de fabricación que comprende un sustrato unido a productos de reacción curados de una composición adhesiva termofusible reactiva de silano preparada a partir de un polímero modificado con silano y un intervalo controlado de cera funcional ácida.

40 Los compuestos desvelados incluyen todos y cada uno de los isómeros y estereoisómeros. En general, a menos que se indique explícitamente lo contrario, los materiales y procesos desvelados pueden formularse alternativamente para comprender, consistir en o consistir esencialmente en, cualquier componente, resto o etapa apropiados desvelados en el presente documento. Los materiales y procesos desvelados pueden, adicional o alternativamente, formular de modo que estén desprovistos o sustancialmente libres, de cualquier componente, material, ingrediente, adyuvante, resto, especie y etapa usados en las composiciones de la técnica anterior o que de otro modo no son necesarios para lograr la función y/o el objeto de la presente divulgación.

45 50 Se aplican las siguientes conversiones de unidades:

$$1 \text{ psi} = 6,895 \text{ Kilopascales}$$

$$1 \text{ cps} = 1 \text{ mPas}$$

$$1 \text{ pulgada} = 2,54 \text{ cm}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = (T(^{\circ}\text{F}) - 32) \times 5/9$$

$$1 \text{ gramo/pie}^2 = 10,76 \text{ gramos/metro}^2$$

$$1 \text{ libra} = 0,45 \text{ kilogramos}$$

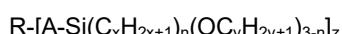
55 Descripción detallada de la invención

60 Como se usa en el presente documento, "forma sólida irreversible" significa una forma sólida en la que la composición adhesiva termofusible reactiva de silano ha reaccionado con la humedad para producir un material curado, termoendurecible, insoluble.

65 65 La composición adhesiva termofusible reactiva de silano comprende uno o más polímeros modificados con silano. El polímero modificado con silano tiene una estructura orgánica, que lleva uno o más grupos silano o silano alcoxilado

terminales o colgantes. Los grupos silano se hidrolizan por agua a grupos silanol, que pueden condensarse entre sí o con especies reactivas en las superficies adherentes. El polímero modificado con silano puede prepararse con una o más de una diversidad de estructuras poliméricas tales como poliuretano (por ejemplo, derivado de Baycoll 2458 de Bayer), poliéster, poliéster-éster, poliesteréter, poliolefina, policaprolactona, poliacrilato, polibutadieno, 5 policarbonato, poliacetal, amida de poliéster, politioéter, poliolefina y similares. Las cadenas principales ventajosas para el polímero modificado con silano incluyen poliuretano y poliéster y especialmente poliéster modificado con acrilato (preparado, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. N.º 6.350.345). La cadena principal 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 módulo bajo que tiene un módulo de Young para el polímero puro curado inferior a 344,75 kPa (50 psi); un polímero modificado con silano de alto módulo que tiene un módulo de Young para el polímero puro curado 10 igual o superior a 344,75 kPa (50 psi); o una combinación de polímero modificado con silano de módulo bajo y polímero modificado con silano de módulo alto.

El polímero modificado con silano puede representarse mediante la fórmula



en donde R es la estructura orgánica;

A es un enlace que une el silano a la estructura del polímero R;

n=0, 1 o 2;

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

El número de grupos de silano z será preferentemente más de uno por molécula (para generar una red completamente curada) y más preferentemente al menos dos por molécula. Más preferentemente, el polímero con función de silano es telequético o funcionalizado en el extremo, donde la mayoría o todos los extremos son silanos funcionales. El 25 número de grupos silil éter por grupo terminal de silano, 3-n, es preferentemente 2 o 3 (n=1 o 0). La composición de adhesivo termofusible reactivo de silano cura durante la exposición al agua o la humedad, cuando los grupos silano se hidrolizan a grupos silanol que pueden condensarse entre sí o con especies reactivas en las superficies adherentes.

30 Los polímeros modificados con silano están disponibles en el mercado, 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 de polímero MS y polímero SILIL.

35 El polímero modificado con silano es ventajosamente líquido a temperatura ambiente para proporcionar una reacción más rápida de los grupos terminales de silano en la composición adhesiva termofusible reactiva de silano y para ayudar a la movilidad de los sitios reactivos y así aumentar el potencial de reacción covalente con la superficie de uno o ambos sustratos.

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

45 La composición adhesiva termofusible reactiva de silano comprende una cantidad controlada de cera funcional ácida. Por "cera funcional ácida" se entiende que la cera incluye un resto funcional que es ácido. La cera funcional ácida puede tener restos funcionales ácidos terminales o colgantes.

50 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, describe ceras. Algunos ejemplos de tipos de ceras que pueden usarse incluyen ceras naturales, ceras parcialmente sintéticas y ceras totalmente 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 mediante la reacción química de ceras naturales. Las ceras totalmente sintéticas se preparan polymerizando materiales de partida de baja masa molar, tales como carbono, metano, etano o propano. Los dos grupos principales de ceras totalmente sintéticas son las ceras de Fischer-Tropsch y las ceras de poliolefina tales como cera de polietileno, cera de polipropileno y copolímeros de las mismas.

55 Los grupos funcionales ácidos se añaden a la molécula de cera mediante, por ejemplo, injerto de ceras sintéticas con un resto ácido tal como ácido carboxílico o anhídrido maleico o mediante escisión de los ésteres y/u oxidación de los alcoholes en ceras parcialmente sintéticas. Las ceras funcionales ácidas pueden tener un índice de saponificación (mg de KOH/g de cera) de menos de 90 y más ventajosamente de 5 a 30. Algunas ceras maleadas funcionales ácidas útiles pueden tener del 50 % al 95 % de restos de anhídrido maleico unidos a la estructura de la cera y el resto con el contenido restante de anhídrido maleico no unido a la estructura de la cera.

60 Las ceras funcionales ácidas están disponibles en el mercado, 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 con funcionalidad ácida ventajosas son las ceras de polipropileno maleado. Una cera de polipropileno maleado útil es AC 1325P disponible de Honeywell International Inc.

La composición adhesiva termofusible de silano contendrá del 0,1 % en peso al 15 % en peso de cera funcional ácida. La cantidad de cera con función ácida es la cantidad de cera con función ácida que aumentará la resistencia en verde de una composición adhesiva termofusible reactiva de sililo sin degradar perjudicialmente otras propiedades de esa composición. Sorprendentemente, aunque se requiere cierta cantidad de cera para proporcionar más rápidamente 5 resistencia en crudo a la composición adhesiva termofusible reactiva de silano, el uso de demasiada cera puede degradar de manera perjudicial propiedades de la composición tales como la resistencia curada. Por lo tanto, la cantidad de cera con función ácida en la composición adhesiva termofusible reactiva de silano debe mantenerse en un intervalo controlado. Ventajosamente, la composición adhesiva termofusible de silano contendrá del 0,1 % en peso 10 al 4 % en peso de cera funcional ácida.

La composición adhesiva termofusible reactiva de silano puede comprender opcionalmente un adherente. La elección 15 del adherente dependerá de la estructura del polímero modificado con silano. Las opciones de adherente incluyen materiales naturales y derivados del petróleo y combinaciones de los mismos como se describe en C.W. Paul, "Hot Melt Adhesives", en Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury y A. V. Pocius eds., Elsevier, Nueva York, 2002, pág. 718.

Un adherente útil para la composición adhesiva de la invención incluye colofonia natural y modificada, adherente 20 aromático o mezclas de los mismos. Las colofonias naturales y modificadas útiles incluyen colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de resina, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, resinatos y colofonia polimerizada; ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, incluyendo, por ejemplo, como el éster de glicerol de colofonia de madera pálida, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster pentaeritritol de colofonia hidrogenada y el éster pentaeritritol modificado con fenólico de colofonia. Algunos ejemplos de colofonias y derivados de colofonia disponibles en el mercado que podrían usarse para la práctica de la invención incluyen Sylvalite RE 110L, Sylvares RE 115 y Sylvares RE 104 25 disponibles de Arizona Chemical; Dertocal 140 de DRT; Colofonia con cal N.º 1 GB-120 y Pencel C de Arakawa Chemical. Una colofonia natural y modificada preferida es un adherente de éster de colofonia tal como KE-100, disponible de Arakawa Chemical Co. Otro adherente de éster de colofonia preferido es un Komotac 2110 de Komo Resins. Los adherentes aromáticos útiles incluyen monómeros estirénicos, estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, metoxi estireno, butilestireno terciario, cloroestireno, cumarona, monómeros de indeno que incluyen indeno y 30 metilindeno. Se prefieren las resinas de hidrocarburos aromáticos que son resinas aromáticas modificadas fenólicas, resinas de hidrocarburos C₉, resinas de hidrocarburos C₉ aromáticos modificados con alifático, derivadas de olefinas aromáticas/alifáticas C₉ y disponibles de Sartomer y Cray Valley con el nombre comercial Norsolene y de la serie Rutgers de resinas de hidrocarburos aromáticos TK. Otros adherentes aromáticos preferidos son los de tipo alfa-metilestireno, tales como Kristalex 3100, Kristalex 5140 o Hercolite 240, todos disponibles de Eastman Chemical Co.

El componente adherente normalmente estará presente en una cantidad del 20 % en peso al 90 % en peso, ventajosamente del 25 % en peso al 45 % en peso, más ventajosamente del 30 % en peso al 40 % en peso, basado 35 en el peso total de la composición adhesiva. El adherente de colofonia estará presente del 0 al 30 % en peso, ventajosamente del 3 al 20 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva. El adherente aromático estará presente del 0 al 60 % en peso, ventajosamente del 15 al 40 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva de fusión en caliente reactiva con silano puede comprender opcionalmente un polímero o 40 copolímero acrílico (polímero acrílico). El polímero acrílico puede mejorar la resistencia en verde de la composición adhesiva termofusible 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 restos de 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 el 5 %, del polímero acrílico se injerte en el polímero 45 modificado con silano a través de los grupos silano. Un polímero acrílico no reactivo con silano no incluye grupos que sean 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 de 5,2 y un índice de hidroxilo de 9,5.

La cantidad de polímero acrílico sólido en la composición adhesiva dependerá de varios factores, incluyendo la 50 temperatura de transición vítrea y el peso molecular del polímero acrílico, pero normalmente estará presente en una cantidad del 10 al 45 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva termofusible reactiva de silano puede comprender opcionalmente un catalizador. Los agentes de curado adecuados para los grupos silano se describen en la Publicación de Patente de EE.UU. N.º 2002/0084030. El catalizador de ejemplo incluye compuestos de bismuto tales como carboxilato de bismuto; catalizadores de estaño orgánico tales como dineodecanoato de dimetilestaño, 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 55 XC-A209 disponibles de King Industries, Inc.); quelatos de aluminio (K-KAT 5218, K-KAT 4205 disponibles de King Industries, Inc.), Tipos KR (disponibles de Kenrich Petrochemical, Inc.); y otros compuestos organometálicos basados

en Zn, Co, Ni y Fe y similares. El nivel de catalizador en la composición de adhesivo termofusible reactivo con silano dependerá del tipo de catalizador usado, pero puede variar del 0,05 al 5 % en peso, ventajosamente del 0,1 al 3 % en peso y más ventajosamente del 0,1 al 2 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

- 5 La composición adhesiva termofusible reactiva de silano puede comprender opcionalmente un eliminador de humedad para prolongar la vida útil, tales como vinil trimetoxisilano o metacriloxipropiltrimetoxisilano. El nivel de eliminador de humedad empleado puede ser del 0 al 3 % en peso y preferentemente del 0 al 2 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.
- 10 La composición adhesiva comprende un promotor de la adhesión o agente de acoplamiento que promueve la unión de la composición a un sustrato. Algunos ejemplos se describen en: Michel J. Owen, "Coupling agents: chemical bonding at interfaces", en Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury y A. V. Pocius eds., Elsevier, Nueva York, 2002, pág. 403. Los promotores de adhesión preferidos incluyen organosilanos que pueden enlazar el polímero silano funcional a la superficie, tales como aminosilanos y epoxisilanos.
- 15 15 Algunos promotores de adhesión de aminosilano de ejemplo incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltetrioxisilano, N-(2-aminoethyl-3-aminopropil)trimetoxisilano, 3-aminopropilmethylketoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutyltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 1-butanamino-4-(dimetoximethylsilyl)-2,2-dimethyl, (N-ciclohexilaminometil)ketoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)-methylketoxisilano, (N-fenilaminoethyl)trimetoxisilano, (N-fenilaminometil)-methylketoxisilano o gamma-ureidopropiltrialcoxisilano. Los amino silanos particularmente preferidos incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltetraoxisilano. Algunos promotores de adhesión de epoxisilano de ejemplo incluyen 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltetraoxisilano o beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano. Otros promotores de la adhesión de silano incluyen mercaptosilanos. Algunos promotores de adhesión de mercaptosilano de ejemplo incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmethylketoxisilano o 3-mercaptopropiltetraoxisilano. El nivel de promotor de adhesión empleado puede ser del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso y más preferentemente el 0,2-3 % en peso. El promotor de adhesión, si es más reactivo a la humedad que el polímero modificado con silano, también puede servir como eliminador de humedad.
- 20 20 Sorprendentemente, Se ha demostrado que una composición adhesiva termofusible de silano que comprende un promotor de adhesión de aminosilano y que tiene una relación molar (R) de funcionalidad ácida a funcionalidad aminosilano dentro de un intervalo limitado proporciona una combinación ventajosa de resistencia en verde, resistencia final (curada) y vida útil. R se define como la relación molar entre la funcionalidad ácida de la cera con funcionalidad ácida y la funcionalidad amino del aminosilano. Para la cera modificada con anhídrido maleico, cada grupo funcional de anhídrido maleico generará 2 funcionalidades de ácido carboxílico. Esto se debe a la química del anhídrido y es bien conocido por los expertos en la materia.
- 30 30 35 R se define como R1/R2.

Para la cera modificada con anhídrido maleico,

$$40 \quad R1 = \text{Número de milí mol de funcionalidad ácida} = N^{\circ} \text{ de saponificación (mg de KOH/g)} / 56,11.$$

Para el promotor de adhesión de aminosilano,

$$R2 = \text{Número de milí mol de funcionalidad amino} = \text{peso de aminosilano} \times 1000/179.$$

R es igual o menor que 1,8. Ventajosamente, R puede estar entre 1 : 0,3 y 1,2 : 1.

- 45 La composición adhesiva de fusión en caliente reactiva con silano puede comprender opcionalmente aditivos convencionales conocidos por un experto en la materia. Los aditivos convencionales que son compatibles con una composición de acuerdo con la presente invención 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, cargas, plastificantes, desespumantes, modificadores reológicos, agentes de liberación de aire y retardantes de llama.
- 50 55 El nivel total de aditivos variará dependiendo de la cantidad de cada aditivo particular necesario para proporcionar la composición adhesiva termofusible reactiva de silano con las propiedades deseadas. El nivel de aditivos puede ser del 0 al 50 % en peso.

A continuación se muestra un ejemplo de composición adhesiva termofusible reactiva de silano.

Componente	intervalo (% en peso)	intervalo preferido (% en peso)
polímero modificado con silano	20 - 80	30-60
cera funcional ácida	0,1 - 15	0,5-8
adherente de colofonia natural y modificada	0-30	3 - 20
adherente 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	igual a o menor que 1,8	1 : 0,3 - 1,2 : 1

La composición adhesiva de fusión en caliente reactiva con silano está preferentemente libre de agua y/o disolvente en forma sólida y/o fundida.

- 5 La composición de adhesivo termofusible reactivo con silano puede prepararse mezclando el adherente, la cera y otros componentes no reactivos con calor hasta que se combinen homogéneamente. El mezclador se coloca al vacío para retirar la humedad seguido de una mezcla caliente de los componentes reactivos.
- 10 Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano pueden usarse para unir artículos entre sí aplicando la composición adhesiva termofusible en forma fundida a un primer artículo, poniendo un segundo artículo en contacto con la composición fundida aplicada al primer artículo. Después de la aplicación del segundo artículo, la composición adhesiva termofusible reactiva de silano se somete a condiciones que le permitirán solidificar, uniendo el primer y el segundo artículos. La solidificación se produce cuando el líquido fundido se somete a una temperatura por debajo del punto de fusión, normalmente a temperatura ambiente. La unión basada en la solidificación y antes del curado se denomina resistencia en verde. Después de la solidificación, el adhesivo se expone a condiciones tales como la humedad superficial o atmosférica para curar la composición solidificada a una forma sólida irreversible.
- 15 Las composiciones adhesivas de fusión en caliente reactivas con silano son útiles para unir artículos compuestos por una amplia diversidad de sustratos (materiales), incluyendo pero no limitado a madera, metal, plásticos poliméricos, vidrio y textiles. Los usos no limitantes incluyen el uso en la fabricación de calzado (zapatos), el uso en la fabricación de puertas, incluyendo puertas de entrada, puertas de garaje y similares, el uso en la fabricación de paneles, el uso para unir componentes en el exterior de vehículos y similares.
- 20 Las temperaturas de aplicación de las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano están determinadas por la estabilidad térmica de la composición y la sensibilidad al calor de los sustratos. Las temperaturas de aplicación preferidas son superiores a 120 °C e inferiores a 170 °C, más preferentemente por debajo de 150 °C y lo más preferentemente por debajo de 140 °C.
- 25 Las composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano pueden aplicarse después en forma fundida a los sustratos usando una diversidad de técnicas de aplicación conocidas en la técnica. Algunos ejemplos incluyen pistola de pegamento termofusible, recubrimiento de matriz ranurada termofusible, recubrimiento de rueda termofusible, recubrimiento de rodillo termofusible, recubrimiento fundido por soplado, pulverizador en espiral y similares. En realizaciones preferidas, la composición adhesiva de fusión en caliente se aplica a un sustrato usando un revestidor de rodillo termofusible o se extruye sobre un sustrato.
- 30 35 La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

- 40 Las siguientes pruebas se usaron en los Ejemplos.
- Número de ácido (ASTM D-1386) - Método de prueba convencional para el número de ácido (empírico) de ceras sintéticas y naturales
- 45 Número de saponificación (ASTM D-1387) - Método de prueba convencional para el número de saponificación (empírico) de ceras sintéticas y naturales
- 50 Viscosidad - la viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield con una unidad de calentamiento Thermosel y un eje 27. De manera deseable, la viscosidad de la composición adhesiva termofusible reactiva de silano debe ser de 5.000 a 20.000 mPas a 121,11 °C (de 5.000 a 20.000 cps a 250 °F).
- Fibrosidad - Evaluación visual de las cadenas de la composición adhesiva que se extienden entre un sustrato recién revestido y el aparato de revestimiento con rodillo. De manera deseable, la fibrosidad de la composición adhesiva termofusible reactiva de silano no debería ser mayor que moderada.
- 55 Resistencia final (curada) mediante la prueba de adherencia por cizallamiento traslapado (TLS) - el adhesivo se aplicó a un sustrato de PVC limpio. Se usó un aplicador de reducción de acero inoxidable (BYK-Gardner) para obtener un espesor controlado de 0,051 cm (0,020 pulgadas). Se rociaron espaciadores de perlas de vidrio de 0,010 pulgadas de

espesor sobre la capa adhesiva para controlar el espesor de la línea de unión final. Se pegaron tiras de vidrio limpias de 2,54 cm por 10,16 cm (1 pulgada por 4 pulgadas) al adhesivo aplicado con un área de superposición de 2,54 cm por 2,54 cm (1 pulgada por 1 pulgada) usando presión manual. Las uniones terminadas se acondicionaron a 22,22 °C (72 °F)/50 % de HR durante dos semanas antes de la prueba para permitir un curado por humedad completo. Las muestras de tracción se tiraron a lo largo del eje largo a 1,27 cm/min (0,5 pulgadas/min) hasta que fallaron en una máquina de prueba de tracción Instron a temperatura ambiente o inmediatamente después de calentar la muestra durante 0,5 h en un horno a 82,22 °C (180 °F). Deseablemente, sobre sustratos de vidrio a PVC, la resistencia final de la composición de adhesivo termofusible reactivo con silano debe ser superior a 413,7 kPa (60 psi) a temperatura ambiente y superior a 137,9 kPa (20 psi) a 82,22 °C (180 °F).

10 Resistencia en verde por TLS - se hicieron y probaron uniones de cizallamiento traslapadas como se describe anteriormente, pero se probaron en gran parte sin curar poco tiempo (2 horas a una semana) después de la unión. Esta prueba caracteriza la capacidad de la estructura adherida para sobrevivir a la manipulación en la fabricación antes del curado completo. Los termofusibles tienen la ventaja de una alta resistencia en estado verde que minimiza el inventario de trabajo.

20 Resistencia en verde mediante prueba de tracción en voladizo (CPT) - Se proporcionan dos sustratos de pino recién cepillados (en 24 horas) de 30,48 cm por 5,08 cm x 1,27 cm (12 pulgadas por 2 pulgadas por 0,5 pulgadas) de espesor. Un sustrato se recubre con rodillo con 107,6 gramos/metro² (10 gramos/pie²) de adhesivo fundido. La segunda muestra se coloca sobre la muestra revestida de modo que haya un área de superposición de 7,62 cm por 5,08 cm (3 pulgadas por 2 pulgadas) y el área de superposición se presione ligeramente. Los sustratos adheridos se dejan reposar durante un corto tiempo (típicamente 5 minutos, 10 minutos o 1 hora) para permitir que el adhesivo solidifique. Se fija un sustrato y se aplica una fuerza creciente en la dirección del espesor (perpendicular a las direcciones de largo y ancho) hasta que falla la unión.

25 Vida útil - El tiempo requerido para que la composición termofusible reactiva con silano fundido cuando se expone a una humedad atmosférica del 20 % al 80 % de humedad relativa se gelifique lo suficiente como para requerir la eliminación del aparato de recubrimiento con rodillo. La vida útil se determina visualmente mediante la formación de porciones de grumos gelificados en la composición de fusión en caliente reactiva con silano fundido de 5,08 a 15,24 cm (2 a 6 pulgadas).

30 Los siguientes materiales se usaron en los Ejemplos.

35 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 índice de saponificación de 18 mg de KOH/g de cera; y una viscosidad de 1600 mPas (1600 cps) a 190 °C.

40 AC 596P, una cera de polipropileno maleado disponible de Honeywell International Inc. El fabricante afirma que AC 596P tiene un 85 % de anhídrido maleico unido; un índice de saponificación de 50 mg de KOH/g de cera; y una viscosidad de 150 mPas (1600 cps) a 190 °C.

45 MAX 951 es un poliéster terminado en silano de módulo bajo, disponible en el mercado de Kaneka Corp.

DMDEE es un bis(2-morfolinoetil) éter disponible de VWR Inc.

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

KE-100 es un éster de colofonia hidrogenado, disponible de Arakawa Chemical Co.

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

Silquest A-174 es un eliminador de humedad, disponible de Momentive Performance Materials.

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

KBM503 es un promotor de adhesión, disponible de Shin Etsu Silicone.

A515 es un agente de liberación de aire, disponible de Byk Chemie.

60 Ejemplo 1

65 Se prepararon muestras de composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano de acuerdo con la siguiente tabla. La muestra A es un ejemplo comparativo sin cera funcionalizada con ácido. El agente de liberación de aire, polímero acrílico y adherentes se combinaron, se calentaron a 151,66 °C (305 °F) y se agita hasta que esté homogéneo. Se aplicó vacío para retirar el agua y la temperatura se redujo a 137,78 °C (280 °F). Cuando la temperatura alcanzó los 137,78 °C (280 °F), se añadió el polímero modificado con silano y se mezcló al vacío hasta

obtener una homogeneidad. Se añadieron el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y el promotor de adherencia y se mezclaron al vacío hasta obtener una homogeneidad. Se añadió el catalizador y se mezcló al vacío hasta que obtener una homogeneidad. El adhesivo final se vertió en un recipiente, se enfrió a temperatura ambiente y se selló en nitrógeno.

5

Material	Muestra (% en peso)					
	A	1	2	3	4	5
polímero modificado con silano ¹	43	43	43	41,5	42	40
adherente ²	26	26	26	25	25	24
polímero acrílico ³	22	22	21	21	21	20
adherente ⁴	6	6	6	5,9	6	6
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano ⁵	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
agente de liberación de aire ⁶	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
promotor de adhesión ⁷	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
catalizador ⁸	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
cera funcional ácida ⁹	0	1,2	2,4	4,7	4,8	9,1
R (relación molar de funcionalidad ácida/amina)	0	0,38	0,92	1,15	1,84	3,68

1 Max 951
 2 Krystalex 3100
 3 Elvacite 2903
 4 KE100
 5 KBM503
 6 A515
 7 Silquest A1110
 8 DMDEE
 9 AC1325P

Propiedad	Muestra					
	A	1	2	3	4	5
R	0	0,38	0,92	1,15	1,84	3,68
Transparencia	transparente		transparente		transparente	transparente
Viscosidad [mPas a 121,11 °C (cps a 250 °F)]	6763	14050	8325	10250	8925	9700
Fibrosidad	muy alta	muy alta	moderada		muy alta	moderada
Resistencia en verde CTP [kg (lbs)]						
5 min	5,89 (13)	8,61 (19)	9,52 (21)	9,97 (22)	10,43 (23)	7,25 (16)
1 h	10,43 (23)	13,60 (30)	9,97 (22)	15,64 (34,5)	14,51 (32)	10,43 (23)
2 h	12,24 (27)	16,32 (36)	12,70 (28)	16,78 (37)	11,33 (25)	10,88 (24)
Resistencia final TLS [kPa (psi)] vidrio/PVC						
Temperatura ambiente	951,51 (138)	792,92 (115)	861,87 (125)	868,77 (126)	131,00 (19)	27,58 (4)
82,22 °C (180 °F)	186,16 (27)	124,11 (18)	137,90 (20)	172,37 (25)	0 (0)	---
vida útil (minutos)	40	26	60	50	>60	>60

La muestra A sin cera funcional ácida ($R = 0$) tenía una resistencia en verde inaceptablemente baja de 5,89 kg (13 libras) a los 5 minutos. La muestra 2 (cera funcional ácida al 2,4 % y $R = 0,92$) tenía una resistencia en verde aceptable de 9,52 kg (21 libras), una larga vida útil de 60 minutos y una buena resistencia final (curada) a temperatura ambiente de 861,97 kPa (125 psi). La muestra 3 ($R = 1,15$) también dio resultados satisfactorios. La Muestra 4 ($R = 1,84$) y la Muestra 5 ($R = 3,68$) tenían ambas resistencias finales (curadas) a temperatura ambiente inaceptablemente bajas por debajo de 131,00 kPa (19 psi) (temperatura ambiente) 0 kPa (0 psi) [82,22 °C (180 °F)].

10

Ejemplo 2

Se prepararon muestras de composiciones adhesivas termofusibles reactivas de silano de acuerdo con la siguiente tabla. La muestra A es un ejemplo comparativo sin cera funcionalizada con ácido.

Material	Muestra (% en peso)		
	A	6	7
polímero modificado con silano ¹	43	42	42
adherente ²	26	25	25
polímero acrílico ³	22	21	21
adherente ⁴	6	6	6
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano ⁵	0,9	0,9	0,9
agente de liberación de aire ⁶	0,4	0,4	0,4
promotor de adhesión ⁷	0,2	0,1	0,1
catalizador ⁸	0,2	0,2	0,2
cera funcional ácida ⁹	0	4,8	9,1
R (relación molar de funcionalidad ácida/amina)	0	5,11	10,22

1 Max 951
 2 Krystalex 3100
 3 Elvacite 2903
 4 KE100
 5 KBM503
 6 A515
 7 Silquest A1110
 8 DMDEE
 9 AC596P

Propiedad	Muestra		
	A	6	7
Transparencia	transparente	transparente	transparente
Viscosidad [mPas a 121,11 °C (cps a 250 °F)]	6763	6413	8250
Fibrosidad	muy alta	moderada	baja
Resistencia en verde CTP [kg (lbs)]			
5 min	5,89 (13)	10,43 (23)	10,88 (24)
1 h	10,43 (23)	15,42 (34)	12,70 (28)
2 h	12,24 (27)	15,42 (34)	12,70 (28)
Resistencia final TLS [kPa (psi)] vidrio/PVC			
Temperatura ambiente	138	3	6
82,22 °C (180 °F)	27	0	0
vida útil (minutos)	40	>60	>60

El AC596P usado en las muestras 6 y 7 es una cera de polipropileno maleado con un índice de saponificación de 50 mg de KOH/g de cera. Por lo tanto, AC596P tiene un contenido de anhídrido maleico más alto que la cera AC1325P usada en las muestras 1-5. La Muestra 6 (4,8 % en peso de cera con función ácida y R = 5,11) y la Muestra 7 (9,1 % en peso de cera con función ácida y R = 10,22) ambas tenían buena resistencia en verde y vida útil pero ambas tenían una resistencia final (curado) inaceptablemente baja.

El efecto de la cantidad de cera funcional ácida sobre la resistencia en bruto también se observa cuando se prueba mediante cizallamiento por tracción (TLS). La siguiente tabla ilustra la resistencia en verde de TLS para varios sustratos de prueba diferentes.

Resistencia en verde TLS [kg (lbs)]	Muestra		
	A	3	6
R	0 (0)	0,52 (1,15)	
HPL a CRS			
2 horas	1,58 (3,5)	10,20 (22,5)	
24 horas	1,49 (3,3)	14,51 (32)	

(continuación)

Resistencia en verde TLS [kg (lbs)]		Muestra	
1 semana		15,51 (34,2)	13,74 (60,3)
HPL a PB			
2 horas		1,81 (4)	18,14 (40)
24 horas		3,62 (8)	17,91 (39,5)
1 semana		21,31 (47)	49,89 (110)
SMC a SMC			
2 horas		1,54 (3,4)	9,97 (22)
24 horas		1,81 (4)	18,59 (41)
1 semana		20,59 (45,4)	42,22 (93,1)
Sustrato de prueba: HPL es laminado de alta presión. CRS es acero laminado en frío. PB es tablero de partículas. SMC es un compuesto moldeado en láminas.			

Hay una mejora muy significativa en la resistencia en verde entre la Muestra A (adhesivo sin cera) y la Muestra 3 (adhesivo que comprende cera funcional ácida). Como se muestra en la tabla anterior, el desarrollo de la resistencia es mucho más rápido con la muestra 3.

REIVINDICACIONES

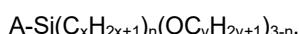
1. Una composición adhesiva termofusible reactiva de silano que comprende:
 un polímero modificado con silano y del 0,1 % en peso al 15 % en peso de cera con función ácida, que comprende además un promotor de adhesión de aminosilano en donde la relación molar de funcionalidad ácida de la cera funcional ácida y funcionalidad amino del aminosilano (R) es igual o menor que 1,8.

2. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, en donde la relación molar (R) está en el intervalo de 0,3 a 1,2.

3. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1 estando libre de funcionalidad isocianato.

4. La composición de adhesivo termofusible reactivo con silano de la reivindicación 1 que comprende además uno o más de un adherente seleccionado de éster de colofonia, adherente aromático o mezclas de los mismos; un polímero acrílico; y un catalizador.

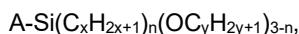
5. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado con silano es un líquido a temperatura ambiente y comprende al menos un grupo sililo con una fórmula de



en donde

A es un enlace a la cadena principal del polímero modificado con silano;
 x es 1 a 12;
 y es 1 a 12; y
 n es 0, 1 o 2.

6. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado con silano comprende una pluralidad de grupos sililo terminales, cada uno de los cuales tiene independientemente una fórmula de

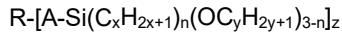


en donde

A es un enlace a la cadena principal del polímero;
 x es 1 a 12;
 y es 1 a 12; y
 n es 0, 1 o 2; y
 el grupo sililo del polímero líquido modificado con silano está funcionalizado en los extremos.

7. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado con silano tiene una estructura principal seleccionada de poliuretano, poliéter, poliéster, poliacrilato o poliolefina.

8. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, en donde el polímero modificado con silano tiene una fórmula



en donde

R es una estructura orgánica del polímero modificado con silano sin átomos de silicio,
 A es un enlace que une el grupo silano al esqueleto del polímero R n = 0, 1 o 2;
 x e y son, independientemente un número del 1 al 12; y
 z es al menos uno.

9. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, que comprende además un adherente de colofonia seleccionado del grupo que consiste en ésteres de colofonia total o parcialmente hidrogenados.

10. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1, que comprende además un adherente aromático seleccionado del grupo que consiste en resinas de alfa-metilestireno, resinas de hidrocarburos C₉, resinas de hidrocarburos C₉ aromáticos modificados con alifático, resinas aromáticas fenólicas modificadas, resinas derivadas de olefinas aromáticas/alifáticas C₉ y mezclas de las mismas.

11. La composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1 estando libre de agua y disolvente.
12. El método de aplicación de una composición adhesiva termofusible reactiva de silano que comprende:
 - 5 proporcionar la composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1 en forma sólida a temperatura ambiente;
 - 10 calentar la composición adhesiva termofusible reactiva de silano a un estado fundido en el punto de uso;
 - 10 aplicar la composición adhesiva termofusible reactiva de silano fundida a un primer sustrato;
 - 10 poner un segundo sustrato en contacto con la composición adhesiva fundida aplicada al primer sustrato;
 - 10 enfriar la composición adhesiva fundida aplicada en un estado sólido;
 - 10 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 sustratos.
15. Un artículo de fabricación que comprende la composición adhesiva termofusible reactiva de silano de la reivindicación 1.