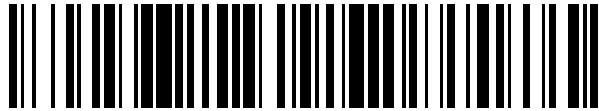


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 249**

21 Número de solicitud: **201131708**

51 Int. Cl.:
C09J 163/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **24.10.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **15.02.2012**

Fecha de la concesión: **10.12.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **20.12.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
20.12.2012

73 Titular/es:
**INSTITUT QUÍMIC DE SARRIÀ CETS FUNDACIÓ
PRIVADA (100.0%)
Via Augusta, 390
08017 BARCELONA, ES**

72 Inventor/es:
**PARELLADA LLOBET, Jorge;
ARBUSÁ AMORÓS, Jordi y
BORRÓS GÓMEZ, Salvador**

74 Agente/Representante:
PONTI SALES, Adelaida

54 Título: **COMPOSICIÓN ADHESIVA.**

57 Resumen:

Composición adhesiva.

La presente invención se refiere en primer lugar a una composición adhesiva que comprende un componente A y un componente B, donde dicho componente A comprende resina de bisfenol A; un disolvente hidrofílico, preferiblemente acetona o etanol o mezclas de los mismos; y gel de sílice (SiO₂) o alúmina (Al₂O₃) y dicho componente B comprende poliaminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente poliamidoaminas; politiol; y una combinación de aminas primarias y terciarias, preferiblemente 1-(2-aminoetil)piperazina y etilendiamina. Dicha composición presenta la ventaja de que cura, además de en seco, en presencia de agua o humedad en un tiempo inferior a 30 minutos y es flexible. Adicionalmente, el grado de flexibilidad es fácilmente controlable mediante la modificación de la composición adhesiva. La presente invención también se refiere a un proceso para la obtención de dicha composición adhesiva. La presente invención también se refiere a la utilización de la composición adhesiva de la presente invención para la unión de cualquier tipo de material, tanto en un medio con presencia de agua como sin ella, y de materiales donde sea necesario un comportamiento flexible.

ES 2 374 249 B1

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los adhesivos.

10 Antecedentes de la invención

Es bien conocida la importancia de los adhesivos en el mundo moderno, tanto a nivel industrial como profesional. Son utilizados en multitud de procesos de fabricación para realizar uniones, por ejemplo, en sectores tales como artes gráficas, transformación del papel y cartón, envase y embalaje, mueble y madera, industria del automóvil, etc. También son muy importantes en la instalación o unión de materiales, sobretodo en la construcción (adhesivos para pavimentos y revestimientos como moquetas, PVC, linoleum,...). Incluso a nivel doméstico o infantil, su uso está bastante extendido. Obviamente debido a esta gran variedad de campos de aplicación su composición es bastante variable. De este modo podemos tener, adhesivos sólidos, líquidos, de tipo acrílico, cianoacrilatos, epóxicos, etc...

A nivel técnico, un adhesivo se define como una mezcla de sustancias que sirve para mantener unidos dos soportes mediante interacciones superficiales. Estas interacciones pueden ser de tipo físico o de tipo químico (enlaces químicos). El mecanismo de unión de un adhesivo se basa en un equilibrio de dos fuerzas:

- 25 Fuerza adhesiva (Fa): es la fuerza que debe ejercerse para separar el adhesivo de la superficie.
 Fuerza cohesiva (Fc): es la fuerza que debe ejercerse para romper la estructura interna del adhesivo.

30 Un buen adhesivo se caracteriza por provocar roturas de tipo cohesivo, es decir, el adhesivo debe romperse antes que separarse del soporte. Puede interesar en algún caso que lo que deban aparecer sean roturas del soporte (para adhesivos estructurales).

Una rotura cohesiva se caracteriza por aparecer en un sistema en el que la $F_c < F_a$.

35 Esto se puede conseguir mediante adhesivos con baja Fc: uniones de baja resistencia o mediante sistemas que aporten Fa muy altas (incorporando promotores de adherencia, por ejemplo).

No obstante, una de las dificultades actuales es encontrar adhesivos que sean capaces de curar cuando el lugar donde debe ser aplicado se encuentra en contacto con una humedad elevada o directamente en contacto con el agua y que además dicho curado se realice en el menor tiempo posible. Esto es de gran importancia cuando las condiciones de trabajo suelen estar rodeadas de un medio acuoso, como pueda ser por ejemplo en un barco, en la reparación de tuberías sumergidas, aplicaciones en fontanería, construcción y reparaciones náuticas, o bien, en general, cualquier utensilio que por sus características debe estar en contacto continuo con el agua y se necesita que el adhesivo actúe de la manera más rápida posible.

45 Actualmente existen composiciones adhesivas que se utilizan para curar en dichas condiciones acuosas pero su efectividad está lejos de ser óptima. Ejemplos de dichos productos comerciales son el Marine Adhesive fast cure 5200® de 3 M®, o el Hysol U-05FL® de Loctite®.

50 El documento JP200033633 describe un adhesivo resistente al agua que comprende dos componentes A y B, donde el componente A es una composición de resina epoxi modificada con uretano, resina bisfenol A y partículas acrílicas y el componente B es una poliamidoamina.

55 El documento JP 60023467 se refiere a un adhesivo con unas propiedades excelentes de resistencia en agua y está compuesto de formaldehído, resina epoxi de tipo bisfenol A y opcionalmente un endurecedor de la resina epoxi como por ejemplo, compuestos con grupos amino.

60 El documento JP59191713 describe la utilización de una mezcla de resina epoxi derivada de bisfenol A y poliamidoamina en una composición con óxido de hierro y un material fibroso para obtener un material con una gran adhesividad a metales, madera y buena resistencia en agua.

65 Los presentes inventores han obtenido sorprendentemente una composición adhesiva con la capacidad de curación en agua indicada en la presente invención, con la capacidad de unir cualquier tipo de material, ya sea en condiciones de seco o humedad, y presentando adicionalmente un comportamiento flexible una vez curado lo que lo hace especialmente indicado para solicitaciones donde se requiera una unión flexible y con variabilidad de forma. Ningunos de los documentos mencionados anteriormente describe una composición adhesiva que presente a la vez todas estas características.

Por consiguiente un primer objetivo de la presente invención es conseguir una composición adhesiva que tenga esta capacidad de curar, además de en medio seco, en medio acuoso o con humedad en el menor tiempo posible y a su vez sea flexible, siendo este último parámetro fácilmente controlable mediante la modificación de la composición adhesiva.

5

Otro objetivo de la presente invención es desarrollar un proceso mediante el cual se obtiene la composición adhesiva aquí descrita.

Otro objetivo más de la presente invención es poder utilizar la composición adhesiva de la presente invención para unir cualquier tipo de superficie en cualquier condición ambiental, ya sea con agua o sin ella.

10

Descripción resumida de la invención

La presente invención se refiere en primer lugar a una composición adhesiva que comprende un componente A y un componente B, donde dicho componente A comprende resina de bisfenol A; un disolvente hidrofílico, preferiblemente acetona o etanol o mezclas de los mismos; y gel de sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3) y dicho componente B comprende poliaminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente poliamidoaminas; politiol; y una combinación de aminas primarias y terciarias, preferiblemente 1-(2-aminoetil)piperazina y etilendiamina. Dicha composición presenta la ventaja de que cura, además de en seco, en presencia de agua o humedad en un tiempo inferior a 30 minutos y es flexible. Adicionalmente, el grado de flexibilidad es fácilmente controlable mediante la modificación de la composición adhesiva.

15

20

25

La presente invención también se refiere a un proceso para la obtención de dicha composición adhesiva.

Por último, la presente invención también se refiere a la utilización de la composición adhesiva de la presente invención para la unión de cualquier tipo de material, tanto en un medio con presencia de agua como sin ella, y de materiales donde sea necesario un comportamiento flexible.

30

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere en un primer aspecto a una composición adhesiva que comprende un componente A y un componente B, donde dicho componente A comprende:

35

- resina de bisfenol A;
- un disolvente hidrofílico, preferiblemente acetona o etanol o mezclas de los mismos; y
- gel de sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3)

40

y dicho componente B comprende:

45

- poliaminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente poliamidoaminas;
- politiol; y
- una combinación de aminas primarias y terciarias, preferiblemente 1-(2-aminoetil)piperazina y etilendiamina.

50

Dicha composición presenta la ventaja de que cura en presencia de agua en un tiempo inferior a 30 minutos y es flexible.

55

La resina bisfenol A utilizada en la presente invención presenta preferiblemente un peso molecular promedio en número inferior a 700 ($\text{W}_n < 700$).

60

A lo largo de toda la presente invención, tanto anteriormente como posteriormente, se entiende por "flexibilidad" en un material o que un material es "flexible" un material que presenta una elevada deformación en el límite elástico.

En la presente invención por "disolvente hidrofílico" se entiende cualquier disolvente que tiene la capacidad de disolverse parcial o totalmente en agua. Preferiblemente se utiliza acetona o etanol.

65

En una realización preferida, cada compuesto del componente A presenta las siguientes concentraciones: resina de bisfenol A entre 35 y 45% en peso, disolvente hidrofílico entre 10 y 15% en peso y SiO_2 o Al_2O_3 entre 10 y 15% en peso sobre la composición total y cada compuesto del componente B presenta las siguientes concentraciones: poliaminas alifáticas o aromáticas entre el 30 y 40% en peso, politiol entre el 3 y el 4,5% en peso, combinación de aminas primarias y terciarias entre el 0,5 y el 2,5% en peso sobre la composición total.

El politiol utilizado en la presente invención es preferiblemente un politiol de alto peso molecular. Cuanto mayor sea este peso molecular mayor flexibilidad se conseguirá en la composición adhesiva final.

En una realización particular, esta composición presenta adicionalmente una gran flexibilidad que experimentalmente se ha demostrado que corresponde a una deformación entre el 3 y el 5% al aplicar una carga entre 2,5 y 9 N, respectivamente.

En una realización particular, la presente composición puede comprender además, ya sea con el componente A o con el componente B, uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en: por lo menos un estabilizante de luz ultravioleta (por ejemplo, tipo tinuvins), polvo metálico, opcionalmente nanométrico, para conseguir un adhesivo conductor, por lo menos un agente antifúngico como por ejemplo sales de cobre, preferiblemente en un 0,5% en peso, por lo menos un antioxidante (por ejemplo, tipo BHT), por lo menos un disolvente orgánico miscible en agua (por ejemplo, etilenglicoles, alcoholes), por lo menos un agente regulador de la viscosidad y por lo menos un agente tixotropante, o mezclas de los mismos.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de la composición adhesiva descrita en la presente invención según cualquiera de las realizaciones anteriores que comprende la mezcla inicial de los componentes de B, opcionalmente también con los componentes de A a excepción de la resina de bisfenol A, y la posterior mezcla de la resina de bisfenol A con la mezcla inicial si ya contiene el resto de componentes de A o con la mezcla inicial y el resto de componentes de A si la mezcla inicial de los componentes de B no se mezcló con los componentes de A.

El objetivo de realizar la mezcla por separado de la resina de bisfenol A y los componentes de B es impedir el inicio de la reacción de curado, pudiendo ser posible la adición tanto del gel de sílice o alúmina como del disolvente hidrofílico en ambos componentes, a fin de ajustar una proporción estequiométrica adecuada dependiendo de las propiedades finales que se deseen conferir al adhesivo.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a la utilización de la composición adhesiva descrita en la presente invención según cualquiera de las realizaciones anteriores en la que los materiales a unir mediante dicha composición adhesiva son por ejemplo, pero sin limitarse a éstos, madera, metales, cerámicos, poliméricos o materiales compuestos con mezclas de dichos materiales.

En una realización particular, dichos materiales presentan agua en cualquiera de sus estados físicos sobre su superficie.

En otra realización particular, dichos materiales no presentan agua en cualquiera de sus estados físicos sobre su superficie.

En una realización preferida, la composición adhesiva descrita en la presente invención según cualquiera de las realizaciones anteriores se utiliza para unir materiales, tales como, pero sin limitarse a éstos, madera, metales, cerámicos, poliméricos o materiales compuestos con mezclas de dichos materiales, en los que la zona de unión entre la composición y la superficie del material requiere un comportamiento flexible o con movilidad.

45 Ejemplos

Los siguientes Ejemplos de composiciones se proporcionan para explicar e ilustrar la presente invención y no pretenden ser limitantes de la misma. Todos los porcentajes se refieren a % en peso.

50 Para hacer más rápida la lectura, se han utilizado las siguientes abreviaciones:

Resina de Bisfenol A ($M_n < 700$) = RB-A

55 Politiol de alto peso molecular = DAP

1-(2-Aminoetil)piperazina = APZ

Etilendiamina = EDA

60 Composición 1

4 partes de RB-A (41%)

65 3 partes de Poliamidoamina (31%)

0,3 partes de DAP (3%)

ES 2 374 249 B1

0,1 partes de APZ (1%)

0,1 partes de EDA (1%)

5 1,125 partes de Acetona (11,5%)

1,125 partes de gel de sílice (11,5%)

10 Esta composición presenta un tiempo de curado de 25 minutos. El aspecto final del adhesivo es flexible presenta un excelente comportamiento frente al curado en presencia de agua.

15 Composición 2

4 partes de RB-A (41%)

3 partes de Poliamidoamina (31%)

20 0,4 partes de DAP (4%)

0,05 partes de APZ (0,5%)

25 0,05 partes de EDA (0,5%)

1,125 partes de Acetona (11,5%)

1,125 partes de gel de sílice (11,5%)

30 Esta composición presenta un tiempo de curado de 35 minutos. El aspecto final del adhesivo es muy flexible y presenta un muy buen comportamiento frente al curado en presencia de agua.

35 Composición comparativa 3

4 partes de RB-A (41%)

3 partes de Poliamidoamina (31%)

40 0,5 partes de DAP (5%)

1,125 partes de Acetona (11,5%)

45 1,125 partes de gel de sílice (11,5%)

Esta composición presenta un tiempo de curado cercano a 80 minutos.

50 Composición comparativa 4

4 partes de RB-A (41%)

55 3 partes de Poliamidoamina (31%)

0,25 partes de APZ (2,5%)

0,25 partes de EDA (2,5%)

60 1,125 partes de Acetona (11,5%)

1,125 partes de gel de sílice (11,5%)

65

Composición comparativa 5

4 partes de RB-A (53,34%)

5 3 partes de Poliamidoamina (40%)

0,3 partes de DAP (4%)

10 0,1 partes de APZ (1,33%)

0,1 partes de EDA (1,33%)

15 Esta composición presenta un tiempo de curado de 20 minutos, sin embargo no posee la capacidad de curar correctamente en presencia de agua.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Composición adhesiva que comprende un componente A y un componente B, donde dicho componente A comprende:

- resina de bisfenol A;
- un disolvente hidrofílico; y
- 10 - gel de sílice (SiO₂) o alúmina (Al₂O₃);

y dicho componente B comprende:

- 15 - poliaminas alifáticas o aromáticas;
- politiol; y
- una combinación de aminas primarias y terciarias.

20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el disolvente hidrofílico es acetona, etanol o una mezcla de los mismos.

25 3. Composición según la reivindicación 1, en la que la combinación de aminas primarias y terciarias es 1-(2-aminoetil)piperazina y etilendiamina.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que las poliaminas alifáticas o aromáticas son poliamidoaminas.

30 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cada componente del componente A presenta las siguientes concentraciones: resina de bisfenol A entre 35 y 45% en peso, disolvente hidrofílico entre 10 y 15% en peso y SiO₂ o Al₂O₃ entre 10 y 15% en peso sobre la composición total.

35 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cada componente del componente B presenta las siguientes concentraciones: poliamidoamina entre el 30 y 40% en peso, politiol entre el 3 y el 4,5% en peso, combinación de aminas primarias y terciarias entre el 0,5 y el 2,5% en peso sobre la composición total.

40 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en: por lo menos un estabilizante de luz ultravioleta, polvo metálico, por lo menos un antioxidante, por lo menos un agente antifúngico, por lo menos un disolvente orgánico miscible en agua, por lo menos un agente regulador de la viscosidad y por lo menos un agente tixotropante o mezclas de los mismos.

45 8. Proceso para la obtención de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende la mezcla inicial de los componentes de B, opcionalmente también con los componentes de A a excepción de la resina de bisfenol A, y la posterior mezcla de la resina de bisfenol A con la mezcla inicial si ya contiene el resto de componentes de A o con la mezcla inicial y el resto de componentes de A si la mezcla inicial de los componentes de B no se mezcló con los componentes de A.

50 9. Utilización de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que los materiales a unir son madera, metales, cerámicos, poliméricos o materiales compuestos con mezclas de dichos materiales.

10. Utilización de la composición según la reivindicación 9, en la que estos materiales presentan agua en cualquiera de sus estados físicos sobre su superficie.

55 11. Utilización de la composición según la reivindicación 9, en la que la zona de unión entre la composición y la superficie del material requiere un comportamiento flexible o con movilidad.

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131708

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.10.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09J163/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DE 102005021051 A1 (FENOPLAST FÜGETECHNIK GMBH) 16.11.2006, párrafos [0006],[0043],[0060].	1-11
X	US 3891583 A (DRISKO R. W et al.) 24.06.1975, columna 1, línea 59 – columna 3, línea 45.	1-11
X	EP 1921100 A1 (AIR PROD & CHEM) 14.05.2008, ejemplos, párrafos [0027],[0029],[0038].	1-11
X	EP 1806375 B1 (COGNIS IP MAN GMBH) 01.04.2009, ejemplo 2.	1-11
A	US 2005143496 A1 (HENKEL CO.) 30.06.2005, párrafos [0034]-[0050].	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.02.2012

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09J, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.02.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DE 102005021051 A1 (FENOPLAST FÜGETECHNIK GMBH)	16.11.2006
D02	US 3891583 A (DRISKO R. W et al.)	24.06.1975
D03	EP 1921100 A1 (AIR PROD & CHEM)	14.05.2008
D04	EP 1806375 B1 (COGNIS IP MAN GMBH)	01.04.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición adhesiva bicomponente de resina epoxi, el procedimiento de obtención de la composición y sus usos para la unión de distintos materiales, especialmente aquellos en los que hay presencia de agua o que requieran uniones flexibles.

El documento D01 divulga una composición adhesiva de resina epoxi formada por dos componentes: A: resina epoxi de epiclorhidrina con bisfenol A en un porcentaje del 35%, sílice pirogénica (1%) y otros componentes; B: poliaminoamida (30%), 1-(2-aminoetil)piperazina (8%), trietilentetramina (4%) y otros compuestos (párrafo [0060]). La composición se prepara en un cartucho que consta de dos cámaras donde se mezclan por separado ambos componentes, y una boquilla en la que se juntan (párrafo [0006]). El adhesivo tiene aplicación en ingletes de puertas y ventanas (párrafo [0043]).

El documento D02 divulga una composición de adhesivo epoxi de curado bajo el agua para superficies de acero que consiste en un polímero epoxi como componente A y una mezcla formada por una resina polimercaptano, una amina terciaria (2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, una agente tixotrópico (sílice "fumed") además de otros compuestos como componente B. Los componentes A y B se mezclan uniformemente en el momento anterior a su aplicación. Ver columna 1, línea 59-columna 3, línea 45.

El documento D03 divulga una composición adhesiva de resina epoxi formada por mezcla de una resina epoxi derivada del bisfenol A con sílice "fumed" a la que se adiciona un agente de curado constituido por una mezcla de poliaminas con aminas primarias y terciarias (ejemplos, párrafo [0038]). Además, las formulaciones adhesivas pueden contener otros aditivos tales como disolventes, reguladores de la viscosidad, agentes tixotrópicos, poliamidas, etc. (párrafos [0027]). La aplicación de las composiciones adhesivas se lleva a cabo sobre una diversidad de sustratos entre los que se encuentran los metales, la madera y el hormigón (párrafo [0029]).

El documento D04 recoge en el ejemplo 2 una composición adhesiva, con flexibilidad mejorada, formada por 100 partes de una resina epoxi, 20 partes del producto de reacción de una resina epoxi sin curar con una poliamina (poliamidoamina), 80 partes de un politiol (Capcure®) y 5 partes de una amina terciaria (Versamine® EH-30).

El estado de la técnica muestra diferentes composiciones de resinas epoxi del bisfenol A que utilizan distintas aminas como agentes de curado en combinación o no con politioles y con otros componentes adicionales tales como sílices coloidales que actúan de agentes tixotrópicos, disolventes, etc.

Dado que con dichas composiciones se consiguen formulaciones adhesivas con capacidad de curado en presencia de agua y mayor flexibilidad (Ver documentos D02 y D04), aunque se pueda reconocer novedad a la invención definida en las reivindicaciones 1 a 11, no así actividad inventiva dado que, en ausencia de un efecto técnico mejorado respecto a las composiciones divulgadas, se trata de una selección arbitraria dentro de los componentes usuales de adhesivos de tipo epoxi ya conocidos en el estado de la técnica.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1 a 11 carecen de actividad inventiva según el artículo 8.1. de la Ley 11/1986 de patentes.