



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 350 441**

(21) Número de solicitud: 201000846

(51) Int. Cl.:
C09J 123/08 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO

B2

(22) Fecha de presentación: **23.06.2010**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **24.01.2011**

Fecha de la concesión: **30.08.2012**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
27.07.2012

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **11.09.2012**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:
11.09.2012

(73) Titular/es:

FOREST CHEMICAL GROUP S.L.
Polígono Plà de la Vallonga
Calle 8, Nave 1 A
03113 Alicante, ES

(72) Inventor/es:

Fernández Climent, Pedro

(74) Agente/Representante:

Martín Alvarez, Juan Enrique

(54) Título: **FORMULACIÓN ADHESIVA EN CALIENTE PARA EL PEGADO DE MATERIALES PLÁSTICOS**

(57) Resumen:

Se describe una formulación adhesiva en caliente destinada a la vinculación y pegado de materiales plásticos carentes de porosidad y polaridad superficial, tales como el polipropileno y similares, sin necesidad de un tratamiento previo de la superficie de pegado. La formulación consiste esencialmente en una combinación a base de poliolefinas amorfas; otros polímeros para conferir a la formulación propiedades de viscosidad, flexibilidad, cohesión y resistencia a la tracción; resinas tackificantes que proporcionan pegajosidad; ceras que permiten regular la velocidad de solidificación del adhesivo, y otros aditivos tales como plastificantes y antioxidantes, junto con un aditivo promotor de adhesión del tipo del ácido malónico.

ES 2 350 441 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Formulación adhesiva en caliente para el pegado de materiales plásticos.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a una formulación adhesiva en caliente para el pegado materiales plásticos, que presenta una excelente combinación de propiedades adhesivas mecánicas. La formulación adhesiva de la invención proporciona una solución eficaz para la realización de uniones entre sustratos plásticos tales como polietileno, polipropileno y otros, para los cuales hasta ahora era necesaria la realización de costosos tratamientos superficiales previos al proceso de pegado. Adicionalmente, la formulación adhesiva de la invención muestra unas características tales que admite ser aplicada en industrias tan diversas como las de envasado y embalaje, etiquetado, textil, automoción y otros ensamblajes industriales. Otro objeto de la invención consiste en proporcionar una formulación adhesiva que presente unas excelentes propiedades adhesivas tanto a altas temperaturas como a bajas temperaturas. Dicha formulación consiste esencialmente en una combinación de componentes tales como poliolefinas, otros polímeros, resinas tackificantes y ceras, junto con otros adhesivos, combinados en proporciones comprendidas dentro de gamas específicas que permiten obtener una formulación con las propiedades anteriores.

20 **Antecedentes de la invención**

Los adhesivos hot melt se utilizan principalmente en sectores industriales tan variados como los del envase y embalaje, textil, fabricación de etiquetas y cintas adhesivas, productos desechables (como por ejemplo los pañales), productos sanitarios, encuadernación de libros, procesos industriales de montaje de productos como muebles de madera, etc.

25 Los adhesivos hot melt tienen gran aplicación y aportan un gran rendimiento para el pegado sobre sustratos porosos y con polaridad superficial como en el caso de los distintos papeles de los envases de cartón. Sin embargo, para el pegado de sustratos sin porosidad y sin polaridad, un adhesivo hot melt no es por si solo capaz de realizar la unión, y es necesario aplicar tratamientos superficiales previos.

30 Los materiales plásticos tales como el polipropileno, constituyen sustratos más complicados de unir debido a la ausencia de porosidad en su superficie, lo cual impide que el adhesivo penetre y desarrolle puntos de anclaje físico sobre el sustrato y, sobre todo, debido a la ausencia de polaridad que presenta. La polaridad en un enlace químico significa que los electrones compartidos de un enlace químico son atraídos por uno de los dos átomos con más fuerza, 35 de modo que sobre éste establece una carga parcialmente negativa y sobre el otro una carga parcialmente positiva, con lo cual entre ambas entidades se genera un dipolo el cual está especialmente predisposto a realizar el enlace con otras especies químicas por atracción electrostática entre los electrones de enlace.

40 El polipropileno es un material que está formado por largas cadenas de átomos de carbono saturadas de modo que no posee grupos polares como halógenos, carbonilos, grupos amino, ni instauraciones, lo cual impide el establecimiento de fuerzas de enlace covalente o parcialmente iónico entre el adherente y el sustrato al no haber distribuciones de carga (dipolos). A lo sumo, podrán establecerse fuerzas de enlace de tipo Van der Waals que son débiles.

45 Por estas razones, para poder realizar enlaces resistentes y duraderos entre dos sustratos de polipropileno, es necesario realizar un tratamiento superficial previo al proceso de pegado consistente en degradar o erosionar la superficie para crear irregularidades sobre ésta que propicien la aparición de puntos de anclaje físico, o bien en generar la aparición de grupos funcionales y distribuciones de carga para crear la aparición de los puntos de anclaje químico.

50 En el caso del polipropileno, los tratamientos superficiales habitualmente utilizados son la exposición de este a:

- Descarga corona
- Tratamientos UV (exposición a radiación ultravioleta mediante lámparas)
- Tratamiento con ultrasonidos
- Tratamiento con llama

55 Los tratamientos superficiales presentan evidentes inconvenientes tales como los bajos rendimientos productivos, los elevados costes especialmente en el caso de las descargas corona, la exposición a radiación UV, y los riesgos para la seguridad e higiene inherente al tratamiento con llama.

60 Las formulaciones adhesivas que existen actualmente en el mercado para el pegado de sustratos a base de polipropileno y polietileno, realizan uniones adhesivas débiles que con el tiempo y el proceso de ordenamiento cristalino pierden su adhesión; es decir, cuando las moléculas que conforman la capa de adhesivo se reordenan como fruto de la cristalización debida al enfriamiento, la interfase adhesivo/sustrato se vuelve muy débil y las fuerzas de unión son tan débiles que se produce un efecto de falso pegado. Por estas razones se comprenderá que existe en el estado actual de la técnica una necesidad que la invención pretende resolver mediante la provisión de un adhesivo capaz de realizar unio-

nes resistentes y duraderas entre sustratos de polipropileno sin necesidad de tratamiento previo, lo que supone un gran avance en la tecnología de los materiales plásticos y posibilita el desarrollo de otras aplicaciones industriales en las que la dificultad para realizar uniones entre materiales plásticos apolares constituye un freno en el desarrollo del sector. La formulación adhesiva que ha desarrollado la presente invención pretende ser extensible a otros sectores como, por ejemplo, la industria de la automoción en la que la tendencia actual es la sustitución del metal por otros componentes plásticos, como el polipropileno, debido a que son mucho más ligeros y pueden ser moldeados con formas complejas.

A tal efecto, la formulación adhesiva objeto de esta invención desarrolla unas fuerzas de enlace de modo que la unión entre los sustratos permanece duradera. La formulación adhesiva de esta invención posee baja viscosidad y tiempo abierto corto, lo que hace que sea aplicable en las líneas de producción de envases y proporcione uniones resistentes y duraderas sin necesidad de tratamientos previos sobre los sustratos de polipropileno a unir. Otro de los objetivos de esta invención consiste en que dicha formulación tenga el menor coste posible para facilitar su comercialización. Asimismo, otra de las finalidades de la invención es conseguir que las uniones adhesivas tengan la mayor resistencia térmica y buena flexibilidad a temperaturas bajas, de modo que las uniones no resulten quebradizas a bajas temperaturas.

En el documento ES-2084346 se hace referencia a adhesivos de fusión en caliente que comprenden especialmente copolímeros de etileno/ α -olefina en los que la α -olefina puede tener de 3 a 20 átomos de carbono, tal como los copolímeros de etileno/buteno-1, etileno/hexano-1/etileno/octeno-1, y etileno/octeto-1, y etileno/propileno. Estos copolímeros de etileno con intervalos prescritos de niveles de comonómero pueden prepararse mediante polimerización de las olefinas adecuadas en presencia de sistemas catalíticos que contienen metalloceno soportados o sin soportar.

En el documento ES-2179232 se hace referencia a una formulación adhesiva basada en SIS que solamente pueda aplicarse al etiquetado.

En el documento ES-2096346 se hace referencia a adhesivos que comprenden dos o más copolímeros de etileno- α -olefina de 3-20 átomos de carbono, tales como copolímeros de etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1, etileno/octeno-1 y etileno/4-metilpenteno-1. Estos copolímeros de etileno con niveles prescritos de gama de comonómeros pueden prepararse mediante polimerización de las olefinas adecuadas en presencia de compuestos de ciclopentadienil-metal de transición, soportados o sin soportar, y sistemas catalíticos de reactivo órgano-aluminio o anión no coordinante.

En el documento 742254 se hace referencia a la preparación de una cierta clase de polímeros de polí(éster-amidas) que son particularmente adecuados como composiciones adhesivas termofusibles particularmente ventajosas para unir plásticos, tales como polímeros de poliéster o policarbonato.

En el documento 5747573, relativo a la formación de contenedores de plástico, se utilizan formulaciones con polialfaolefinas amorphas y con plastificante sólido como benzoatos para mejorar su resistencia térmica.

En el documento 5512625 se hace referencia al uso de mezclas de polialfaolefinas amorphas y cristalinas para mejorar su resistencia térmica.

En el documento 5041492 se utilizan mezclas de polialfaolefinas amorphas, ceras y plastificantes para tratar de obtener un buen pegado en sustratos de polipropileno para automoción.

En el documento US-20080264562 se utilizan mezclas de polipropileno metallocénico, resinas, ceras y un polímero, semicristalino como aditivo promotor de la adhesión.

En el documento ES-2162210 se utilizan mezclas de polialfaolefinas amorphas y copolímeros de etileno/acrilato de n-butilo para obtener adhesivos especialmente dedicados al sector de la madera.

Sumario de la invención

Tal y como se ha mencionado en la presente descripción, el objetivo de esta invención consiste en el desarrollo de una formulación que permita resolver los problemas existentes en el estado actual de la técnica, relacionados con el pegado de materiales plásticos, mediante la provisión de un adhesivo termofusible capaz de desarrollar buenos enlaces entre sustratos plásticos apolares. Es otro objetivo de esta invención que dichos enlaces tengan una buena resistencia tanto a temperaturas elevadas como a bajas temperaturas, manteniendo a la vez una buena flexibilidad. Asimismo, esta invención tiene como finalidad que dicho adhesivo tenga el menor coste posible y sea perfectamente aplicable en líneas de producción industriales. Por último es objetivo final de esta invención conseguir una formulación adhesiva tipo que puede ir modificándose en los aditivos para obtener los adhesivos hot melt con las características físicas deseadas para cada aplicación, pero siempre teniendo un gran pegado.

Para alcanzar los objetivos enunciados anteriormente, la presente invención ha desarrollado una formulación adhesiva que tiene una excelente adhesión a temperatura ambiente y una excelente resistencia térmica a elevadas temperaturas, y una buena flexibilidad a bajas temperaturas de modo que no se vuelve quebradizo. La formulación adhesiva de la invención responde a la siguiente combinación:

- 10-70% de polialfaolefinas amorphas;

- 5-30% de otro polímero;
- 10-55% de una resina tackificante o una mezcla de resinas tackificantes;
- 5 - 0-20% de ceras;
- 0-30% de otros aditivos como plastificantes y/o antioxidantes, y
- 0-5% de un aditivo promotor de adhesión como el ácido malónico.

10 Las formulaciones conforma a la invención poseen las siguientes propiedades:

- a) Son aplicables mediante los métodos de aplicación convencionales entre 150-200°C;
- b) Tienen un tiempo abierto de entre 5-35 segundos;
- c) Mantienen unas fuerzas de enlace aceptables, preferentemente en el rango de temperaturas de 0°-75°C;
- d) Poseen un punto de reblandecimiento de anillo y bola entre 100-140°C, y
- e) Poseen una viscosidad comprendida preferentemente entre 6000 - 15000 cP a 190°C, medida con un viscosímetro Brookfield con el husillo 27.

25 Descripción detallada de la invención

La formulación adhesiva desarrollada por la invención posee entre un 10-70% de una polialfaolefina amorfa y más preferiblemente entre un 20-70% de esta polialfaolefina amorfa. Las polialfaolefinas amorfas, comúnmente denominadas APAO, provienen de la polimerización a baja presión de eteno, propeno y 1-buteno como monómeros, mediante un proceso de Ziegler. Estos polímeros son predominante amorfos por lo que son conocidos como APAO polialfaolefinas amorfas. Las polialfaolefinas son los polímeros más adecuados para el pegado de sustratos apolares como los sustratos de polipropileno, presentan el inconveniente de su alto grado de cristalinidad, lo cual provoca que las uniones sean muy rígidas y frágiles, sobre todo, a bajas temperaturas, además del aumento de cohesión lento lo cual es negativo para procesos de ensamblaje industrial en los que se requieren set-time cortos. Dentro de las referencias comerciales las más propicias son las de Evonik denominadas Vestoplast®. Dentro de éstas, las más recomendadas son las que poseen pesos moleculares en masa M_w comprendido entre 34000 y 118000 o bien pesos moleculares en número M_n comprendidos entre 7300-23800 g/mol.

La formulación adhesiva de la invención incluye entre un 5-30% de otro polímero o copolímero termofusible, que con preferencia se elige entre los del grupo consistente en:

- Etileno/vinil/acetato
- Etileno/metil/acrilato
- 45 - Estireno/isopreno/estireno
- Estireno/buteno/isopreno
- Polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico
- 50 - Polipropileno y polietilenos amorfos.

Los polímeros son el esqueleto del adhesivo y le confieren las propiedades de viscosidad, flexibilidad, cohesión, resistencia a la tracción. De todos estos polímeros, el más ampliamente utilizado para las formulaciones de adhesivo hot melt es el etileno/vinil/acetato. El etileno/vinil/acetato (comercialmente conocido como EVA), es un copolímero formado por unidades monoméricas de etileno, vinilo y acetato. El grupo acetato proporciona polaridad al polímero, lo cual es positivo para aplicaciones en las que los sustratos a unir presentan polaridad como papel o cartón, pero produce un efecto contraproducente cuando los sustratos a unir son no polares como el caso del polipropileno. Además, los adhesivos formulados con EVA presentan una baja resistencia térmica. Ejemplos de productos comerciales son los Elvax® distribuidos por Dupont, los Evatanne® distribuidos por Arkema y los Alcudia® distribuidos por Repsol.

Los cauchos como el SIS y el SBS, son elastómeros y se caracterizan por su baja temperatura de transición vítrea lo que les confiere flexibilidad a bajas temperaturas, por lo que son empleados para formulación de adhesivos sensibles a presión que desarrollan fuerzas de enlace débiles cuya mayor aplicación es la industria del etiquetado. Estos 65 polímeros son interesantes como segundo polímero modificador de propiedades en caso de aplicaciones en las que se requiera una buena flexibilidad a bajas temperaturas, pero no ofrecen buenas resistencias cohesivas conforme aumenta la temperatura de servicio. Ejemplos comerciales de son los cauchos de Dynasol comercializados con los nombre de Calprene® y Solprene®.

5 Los etileno/acrilatos son polímeros con prestaciones similares a las de los EVAs pero con temperaturas de transición vítreo mucho menores por lo que son especialmente recomendados para aplicaciones que necesiten flexibilidad de la unión adhesiva a bajas temperaturas. La desventaja de estos polímeros es esencialmente la misma que en el caso de los EVAs, es decir, el efecto negativo de la polaridad a la hora de realizar uniones adhesivas sobre materiales sin polaridad en la superficie. Ejemplos comerciales de estos polímeros son la gama Elvaloy® de Dupont y la gama Lotryl® de Arkema.

10 En base a lo anterior, se comprende que es necesaria la mezcla de polímeros, en unos porcentajes tales como descritos con anterioridad, y ejemplificada más adelante según resulta ideal para tener un buen equilibrio de propiedades entre adhesión, flexibilidad a bajas temperaturas y tiempo abierto.

15 Otro de los elementos que interviene en la formulación adhesiva de la presente invención, está constituido por las resinas tackificantes que proporcionan pegajosidad en caliente, disminuyen la viscosidad y, por tanto, mejoran la mojabilidad del adhesivo sobre el sustrato y aumentan el reblandecimiento del adhesivo mejorando sus propiedades a altas temperaturas. Las resinas utilizadas preferidas son:

- Derivados de colofonia tales como ésteres de colofonia
- Resinas de hidrocarburo lineal y aromáticas, puras mezclas de ambas
- Resinas Terpélicas o terpenofenólicas
- Resinas fenólicas
- Resinas de cumarona-indeno.

20 Los problemas que pueden presentar las resinas son problemas de compatibilidad con los polímeros existentes en la formulación, de tal modo que se produzca una separación de fases en la formulación y, por lo tanto, una considerable disminución de las propiedades mecánicas del adhesivo. Otro de los aspectos a controlar en la elección de las resinas y sus cantidades, es que aumentan la temperatura de transición vítreo de la formulación adhesiva con lo cual aumentan el grado de cristalinidad de modo que pueden provocar uniones quebradizas y frágiles y, por tanto, poco resistentes. Por último hay que tener en cuenta el alto grado de polaridad de las resinas lo cual puede provocar un efecto negativo a la hora de realizar uniones con sustratos no polares. Los porcentajes habituales de las resinas en las formulaciones de adhesivos hot melt varían entre 10-55%. Dentro de las resinas existentes en mercado se encuentran las colofonias como las Silvatac® y las Silvalyte® de Arkema o las Recmol® de Remsa. Entre las resinas sintéticas derivadas de hidrocarburo hidrogenadas parcial o totalmente se encuentran las Arkon® de Arakawa o las Kristalex® de Eastman.

25 Otro de los elementos de la formulación de un adhesivo de la invención son las ceras, cuyo porcentaje varía en las formulaciones entre 0-20%. Las ceras regulan el tiempo abierto del adhesivo, es decir controla la velocidad de solidificación del adhesivo. Así el tipo y la cantidad de cera en el adhesivo es fundamental para controlar la aplicabilidad a nivel industrial en las líneas de producción en las que la cadencia es elevada. Las ceras también disminuyen la viscosidad y aumentan el reblandecimiento del adhesivo dependiendo del punto de fusión de las ceras empleadas en la formulación y de las cantidades de éstas. Los tipos de ceras preferidas para la formulación de adhesivos hot melt son:

- 30 - Ceras parafínicas
- Ceras microcristalinas
- Ceras de polietileno
- 35 - Ceras de tipo Fischer-Tropsch

40 Los problemas asociados a las ceras son el elevado grado de cristalinidad que aportan a la formulación adhesiva y, por tanto, pueden hacer que la capa de adhesivo sea frágil y quebradiza dando lugar a uniones poco resistentes. Otra problemática asociada a la adecuada selección de la cera es el compromiso entre la regulación adecuada del tiempo abierto para que la formulación adhesiva se adapte a las líneas de producción automatizadas de la industria, y la resistencia térmica adecuada sin provocar el efecto de fragilidad anteriormente descrito.

45 Adicionalmente, en la formulación adhesiva de la invención intervienen otros componentes a tener en cuenta tales como:

Aditivos Antioxidantes:

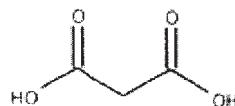
50 Los antioxidantes son necesarios en la formulación adhesiva de la invención puesto que evitan la degradación térmica del adhesivo, algo especialmente importante dado que las temperaturas de aplicación son 160-190°C y el elevado tiempo de residencia del adhesivo hot melt en el tanque aplicador calefactado acelera la descomposición térmica.

Aditivos plastificantes, modificadores reológicos, etc.

Dentro de los aditivos, los plastificantes tanto líquidos como sólidos son aditivos especialmente útiles para flexibilizar el adhesivo y mejorar sus prestaciones a bajas temperaturas. Los plastificantes son moléculas que impiden el acercamiento de las cadenas de polímero durante el proceso de cristalización del adhesivo de modo que esta distancia entre moléculas minimiza las fuerzas de atracción internas del adhesivo y posibilita que ante un esfuerzo éste, se deforme antes de romperse. Uno de los plastificantes más habituales son los derivados del polibutileno.

Otro de los componentes de esta formulación adhesiva de la invención es el ácido malónico. El ácido malónico es un ácido dicarboxílico que responde a la fórmula:

15



empleado en la formulación adhesiva como aditivo, en la gama del 0-5%, para realizar un tratamiento superficial sobre la superficie del sustrato a unir de modo que se creen los puntos de anclaje necesarios para realizar un buen pegado. La adherencia se basa en 2 tipos de fuerzas: enlaces van der Waals y uniones químicas. Las fuerzas de van der Waals son la base de la adherencia. Estas fuerzas de atracción actúan entre el adhesivo y el sustrato. Por su parte, los enlaces químicos producen el tipo de adherencia más resistente. Estas fuerzas se desarrollan cuando el sustrato tiene grupos químicos que reaccionan con el adhesivo, lo cual no es el caso de los sustratos plásticos objeto de esta invención.

Algunos grupos químicos destacan por su capacidad para formar enlaces de van der Waals. Estos grupos pueden mejorar la adherencia cuando están presentes en el adhesivo o en el sustrato. En la tabla que sigue, se incluyen estos grupos en orden descendente aproximado de propiedades de adherencia.

Grupo	Atracción de van der Waals
Ácido orgánico	Alta
Nitrilo	Alta
Amida	Alta
Oxhidrilo	Intermedia
Éster	Intermedia
Acetato	Intermedia
Cloruro	Intermedia
Éter	Baja
Etileno	Baja

Los polímeros que tienen propiedades bajas de adherencia pueden mejorarse con la adición de un pequeño porcentaje de un ácido orgánico o de acrilonitrilo. En el caso de la presente invención, se utiliza ácido malónico para mejorar la adhesión de las formulaciones objeto de la misma.

El mezclado de los componentes de las formulaciones adhesivas se realiza en una mezcladora de acero inoxidable de doble camisa, con aceite térmico y equipada con un agitador tipo cowles.

Los métodos de ensayo aplicados son:

Viscosidad: Viscosidad medida mediante un viscosímetro tipo RVT Brookfield con el husillo 27 a 190°C.

Punto de reblandecimiento: Punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola según ASTM E28.

Adhesión: La adhesión se midió con respecto al tiempo, es decir, contabilizando el tiempo transcurrido hasta que se produce el efecto de falsa adhesión descrito anteriormente, si es que se produce. Los especímenes son probetas de polipropileno. El despegue se realiza manualmente y se considera malo si transcurrida una hora después de pegado

ES 2 350 441 B2

presenta fallo de adhesión, se considera regular si transcurren al menos tres horas y se considera bueno si transcurren doce horas y no se produce el efecto de fallo de adhesión e incluso no se pueden despegar. Los ensayos se realizaron por triplicado y las uniones fueron acondicionadas a 20°C, 4°C y -2°C. Además de someter a ensayo las formulaciones objeto de la invención, se realizaron ensayos comparativos con dos adhesivos actualmente existentes en el mercado.

5

La práctica de la invención se ilustra en los ejemplos que se han recogido en la tabla que sigue.

	Materia prima	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
10	Vestoplast 708	15	15	15	20	15	15	20	20	20	15
15	Vestoplast 792	15	15	15	0	15	10	5	5	5	10
20	Vestoplast 828	20	20	20	35	20	25	25	25	25	25
25	PA 446	13	13	-	-	-	-	-	-	-	-
30	PA 443	-	-	13	13	-	-	-	-	-	-
35	Elvax 410	-	-	-	-	13	13	18	15	12	15
40	Arkon M 100	21,5	21	21	26	21	21	21	21	21	21
	Recmol 100E	10	10	10	-	10	10	5	5	5	5
	LP 1040P	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Daelim PB 450	-	-	-	-	-	-	-	3	6	3
	Ácido malónico	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	BHT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Adhesión 20 °C	Mala	Buena	Regular	Buena						
	Adhesión 4 °C	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena
	Adhesión -2 °C	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Regular	Buena	Buena	Buena

35

Los ejemplos de la tabla anterior muestran cómo la adición de ácido malónico mejora la adhesión sobre las formulaciones adhesivas. Por otro lado se muestra cómo la adecuada combinación de las APAO y otro polímero termoplástico, en este caso EVA, permite mejorar la adhesión y la cohesión del adhesivo. Por último, también se aprecia cómo se puede mejorar la adhesión y la cohesión del adhesivo a bajas temperaturas adicionando las concentraciones adecuadas de plastificante, en este caso el Daelim®.

REIVINDICACIONES

1.-Formulación adhesiva en caliente para el pegado de materiales plásticos, en particular el pegado de materiales que carecen en su superficie de porosidad y polaridad tales como polipropileno y similares, sin necesidad de aplicación de ningún tipo de tratamiento superficial previo y cuya unión adhesiva presenta características de resistencia térmica incrementada y flexibilidad mejorada a bajas temperaturas frente a las formulaciones habituales actualmente existentes, caracterizada porque comprende una combinación integrada por los siguientes componentes:

-50-55% de copolímeros y terpolímeros de eteno, 1-buteno y propeno, del tipo poli-alfa-olefinas amorfas;

-5-30% de copolímero de etileno/acetato de vinilo;

-10-55% de resina de colofonia o una resina taquificante de hidrocarburo hidrogenada C9 o mezcla de las mismas como resina taquificante;

-5-20% de cera de polietileno;

-0.5-30% de otros aditivos como plastificantes antioxidantes, y

-0.5% de un aditivo promotor de adhesión.

2.-Formulación adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque las poli-alfa-olefinas amorfas son copolímeros y terpolímeros de eteno, 1-buteno y propeno producidos mediante un método de polimerización de Ziegler, de modo que son polímeros con bajo grado de cristalización.

3.-Formulación adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque la resina taquificante o mezcla de resinas taquificantes incluye una resina de hidrocarburo C9 hidrogenada de tipo Arkon M100 y éster de colofonia del tipo Recmol E100.

4.-Formulación adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque la cera es de polietileno tal como LP 1040P.

5.-Formulación adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el otro aditivo mencionado es un plastificante del tipo polibuteno cuya función es flexibilizar la formulación adhesiva en caso de que las condiciones de servicio finales lo exijan.

6.-Formulación adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el aditivo promotor de adhesión es un promotor de adhesión destinado a incrementar las fuerzas de unión, y consiste especialmente en ácido malónico.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201000846

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 23.06.2010

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: **C09J123/02**(01.01.2006)
C09J153/02(01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5026752 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25.06.1991, columna 2, línea 62-columna 6, línea 14; Tabla II.	1-5
X	US 2005054779 A1 (ZHOUP.) 10.03.2005, párrafos [0007], [0056], [0059], [0060], [0061], [0138].	1-5
X	US 2009203847 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CO.) 13.08.2009, párrafos [0020], [0027], [0029], [0030], [0034], [0036]; Tabla 1.	1-5
X	WO 03033612 A1 (BOSTIK FINDLEY INC) 24.04.2003, página 10, línea 8-página 11, línea 3; página 14; página 13, líneas 16-19; página 17, líneas 1-10.	1-5
X	US 5080978 A (AMOCO CO.) 14.01.1992, columna 4, líneas 42- 49; columna 6, líneas 58-68; Tabla 6.	1-5

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: TODAS

Fecha de realización del informe
03.12.2010

Examinador
M. Bautista Sanz

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

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

C09J

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-5

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-5

SI
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	US 5026752 A	25.06.1991
D02	US 2005054779 A1	10.03.2005
D03	US 2009203847 A1	13.08.2009
D04	WO 03033612 A1	24.04.2003
D05	US 5080978 A	14.01.1992

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 formulación adhesiva en caliente que comprende polialfaolefinas (10-70%), otro polímero (5-30%), una resina taquificante (10-55%) y otros componentes adicionales (ceras, plastificantes y/o antioxidantes, promotores de adhesión).

El documento D01 divulga la composición de un adhesivo termofusible ("hot melt") compuesto por polipropileno amorfo (10-70%) con un peso molecular entre 10000 y 100000, un elastómero termoplástico basado en estireno (copolímero estireno-isopreno-estireno) entre el 2 y el 70%, una resina taquificante (politerpenos, colofonia, terpenos modificados, resina de cumarona-indeno) hasta un 35% y ceras (parafínicas, microcristalinas, de Fisher-Tropsch) hasta un 24%. Además, la composición puede incluir otros aditivos como antioxidantes y estabilizantes (columna 2, línea 62-columna 6, línea 14). En concreto, la tabla II recoge formulaciones adhesivas en los ejemplos 4-8 que contienen entre 33,7 y 45,7 % de polipropileno amorfo, entre el 5 y el 30% de un copolímero de estireno-isopreno, entre el 20,9 y el 28,5% de una resina taquificante y entre el 7,7 y el 10,4% de una cera Fischer-Tropsch.

El documento D02 divulga la formulación de un adhesivo termofusible ("hot melt") con un 45% de un polipropileno atáctico, un 37% de un taquificante, 5% de un elastómero y un 0,5% de un antioxidante (párrafo [0138]). Los pesos moleculares del polipropileno atáctico varían entre 1000 y 300000 (párrafo [0007]). El elastómero puede ser seleccionado entre estireno-isopreno-estireno y estireno-butadieno-estireno, entre otros (párrafo [0056]). Las resinas taquificantes son colofonía o sus ésteres y politerpenos (párrafo [0059]). Además, la composición puede incluir ceras (parafina) hasta un 40% y antioxidantes entre 0,1 y 1% (párrafos [0060],[0061]).

El documento D03 divulga (tabla 1) una formulación adhesiva termofusible ("hot melt") constituida por un 34,7% de una poliolefina amorfa (Vestoplast 828), un 30% de polipropileno (Licocene PP 1302), 35% de una resina taquificante (Arkon P1000) y un 0,3% de antioxidante (Irganox 1010). Las poliolefinas amorfas utilizadas tienen pesos moleculares entre 1000 y 300000 g/mol (preferentemente entre 10000 y 100000 g/mol) (párrafo [0020]). Las resinas taquificantes son hidrocarburos aromáticos y alifáticos, terpenos, colofonía y sus derivados (párrafo [0027]). Complementariamente, se pueden incorporar ceras (de tipo Fischer-Tropsch, microcristalinas, de polietileno, de parafina, etc) en proporciones entre 0 y 45% (párrafos [0029], [0030], [0034]) y antioxidantes (párrafo [0036]).

El documento D04 divulga una composición adhesiva de fusión en caliente ("hot melt") que comprende entre el 15 y el 80% de una mezcla de polialfaolefina amorfa (APAO) y polipropileno sindiotáctico (SPP), entre el 15 y el 65% en peso de una resina taquificante (hidrocarburos aromáticos y alifáticos, politerpenos, colofonía), entre 5 y 35% de un plastificante, entre 0 y 3% de un antioxidante y opcionalmente entre 0 y 30% de una cera (de polietileno, de parafina de Fischer-Tropsch) (página 10, línea 8-página 11, línea 3; página 14; página 17, líneas 1-10). La relación SPP/APAO es desde 10/90 hasta 90/10. Las poliolefinas amorphas utilizadas tienen pesos moleculares preferentes en el rango de 10000 a 100000 g/mol (página 13, líneas 16-19).

Si bien los documentos D01 a D04 citados no se refieren explícitamente a la unión particular de materiales que carecen en su superficie de polaridad y porosidad tal como polipropileno, las composiciones se encuentran dentro de los mismos rangos de composición que las recogidas en las reivindicaciones de la solicitud por lo que se pueden considerar que serían válidas para el mismo uso.

Por lo tanto, en vista a lo divulgado en D01 a D04, las reivindicaciones 1 a 5 carecen de novedad (Art. 6.1. LP 11/1986).

El documento D05 divulga (tabla 6) una composición adhesiva de fusión en caliente para pegar poliolefinas en general y polipropileno, en particular, que comprende un 50% de un polipropileno amorfo, un 25% de un polímero polivinilmetyléter y un 25% de un politerpeno que actúa de resina taquificante. Además la composición puede contener ceras, promotores de adhesión y antioxidantes (columna 4, líneas 42-49; columna 6, líneas 58-68).

En vista a lo divulgado en D05, las reivindicaciones 1, 4 y 5 carecen de novedad (Art. 6.1. LP 11/1986).