



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 126**

51 Int. Cl.:
C08J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06025477 .8**

96 Fecha de presentación : **08.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1930362**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Composición reactiva que contiene una estructura insaturada.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE
UNICHEMA CHEMIE B.V.

72 Inventor/es: **Slark, Andrew Trevithick;**
Simo, Mireia Diaz y
Gide van Schijndel, Renee Josie

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 356 126 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

Composición reactiva que contiene una estructura insaturada.

5 La presente invención se refiere a una composición reactiva, sin disolventes, que contiene por lo menos un polímero A que incluye un grupo que en su cadena es olefínicamente insaturado y un fotoiniciador, al proceso de fabricación de la misma y sus usos como adhesivos y recubrimientos.

10 Las composiciones termofusibles (hot-melt) tienen un uso muy generalizado, en particular como adhesivos. Los adhesivos termoplásticos termofusible están formados con preferencia por copolímeros de bloques de EVA y estireno formulados. Los adhesivos termofusibles son sólidos a temperatura ambiente pero, cuando se les aplica calor, se funden, dando lugar a un líquido o adoptando un estado fluido y en esta forma se aplican sobre el sustrato. Cuando se enfría, el adhesivo recupera la forma sólida. La o las fases termoendurecidas (duras), cuando se enfría el adhesivo, imparten cohesión (resistencia mecánica, robustez, resistencia a la fluencia (deformación resultante de aplicar una fuerza a largo plazo) y al calor) al adhesivo final. Los adhesivos termofusibles reactivos (termoendurecibles, reticulables, “curables”), que se aplican en forma fundida, solidifican cuando se enfrían y después adoptan la forma termoendurecida después de sufrir una reacción química de reticulación. Una ventaja de los adhesivos termofusibles reactivos reticulables con respecto a los adhesivos reactivos tradicionales de reticulación en medio líquido estriba en su capacidad de proporcionar una “resistencia mecánica verde” cuando se enfrían, antes de reticular. Los mecanismos típicos de reticulación incluyen la reticulación por exposición a la radiación UV y la reticulación por la humedad. La reticulación por exposición a los rayos UV suele ser mucho más rápida que la reticulación por humedad, pero cuando se diseñan adhesivos hay que tener cuidado para la que la superficie del adhesivo no sufra una reticulación excesiva antes de colocar sobre ella un segundo sustrato, de lo contrario el contacto, la humectación y la adhesión con el segundo sustrato serían deficientes. Es posible unir 2 superficies y después exponer el adhesivo a la luz UV a través de uno de los sustratos, pero el número de sustratos que son transparentes a la radiación UV es muy limitado. Los adhesivos termofusibles reticulables por exposición a la luz UV suelen ser por naturaleza sensibles a la presión, es decir, la Tg después de la reticulación continúa siendo inferior a la temperatura ambiente, con lo cual se consigue un contacto, una humectación y una adhesión eficaces con la segunda superficie.

25 En US-6,486,229 B1 se describen composiciones de adhesivos termofusibles, formados por multibloques radiales de estireno-butadieno-estireno, de alto contenido en vinilo, que pueden reticularse por radiación, formando películas de adhesivo sensibles a la presión, que tienen una mayor adhesión (mayor resistencia al pelado) y resistencia mecánica cohesiva, en especial a temperaturas elevadas. Estas cintas adhesivas sensibles a la presión son especialmente indicadas para aplicaciones de encintar y etiquetar, que requieran una buena fuerza cohesiva a temperaturas elevadas y que, a pesar de ello, puedan todavía arrancarse con facilidad de superficies pintadas o de otros tipos, sin dejar sobre ellas ningún resto del adhesivo. Con todo, a pesar de tener una resistencia mecánica suficiente para unir sustratos flexibles, estos sistemas suelen carecer de la fuerza cohesiva necesaria para unir materiales rígidos, como son la madera, los plásticos rígidos, los metales, la cerámica, etc.

30 En el documento JP 11,279,515 A se describe una composición adhesiva termofusible reactiva que contiene (A) un copolímero de bloques que tiene un primer bloque polimérico basado en un compuesto vinil-aromático y un segundo bloque polimérico basado en un compuesto dieno conjugado o un bloque polimérico de un hidrolizado parcial del mismo en una molécula, dicho copolímero de bloques es un copolímero de bloques modificado con epoxi, en el que se han epoxidado los dobles enlaces carbono-carbono del compuesto dieno conjugado; (B) un compuesto hidroxilo; y (C) un iniciador catiónico de polimerización que puede activarse por exposición a la radiación actínica para reticular el copolímero de bloques modificado en epoxi. Estos materiales son difíciles de obtener y además son caros. Aunque la fuerza cohesiva es mayor que en el caso anterior, a menudo dan lugar a uniones adhesivas bastante rígidas, carentes de la flexibilidad que a menudo se exige. Se requiere por ejemplo una reticulación a temperatura elevada para asegurar que la conversión sea buena, lo cual implica un consumo energético elevado y al mismo tiempo limita el uso de estos materiales a aquellos sustratos que sean capaces de aguantar estas condiciones tan exigentes.

35 La reticulación por humedad constituye un método relativamente fácil para los adhesivos termofusibles reactivos. La mayoría de adhesivos termofusibles reactivos reticulables por humedad se basan en poliuretanos. Estos adhesivos consisten fundamentalmente en prepolímeros de poliuretano con grupos terminales isocianato que reaccionan con la humedad de la superficie o del ambiente con el fin de alargar la cadena, formando un nuevo polímero de poliuretano. Los prepolímeros de poliuretano se obtienen de modo convencional por reacción de dioles con diisocianatos. El diisocianato de metileno-bisfenilo (MDI) es preferido frente a otros isocianatos de peso molecular más bajo, porque minimiza la volatilidad. La reticulación se consigue por la difusión de la humedad de la atmósfera o del sustrato en el adhesivo y la reacción posterior. El producto adhesivo final es un material reticulado, cohesionado fundamentalmente por los grupos urea y uretano. En la técnica anterior se ha descrito que las prestaciones de los adhesivos termofusibles reactivos en la mayoría de aplicaciones pueden mejorarse sustancialmente con la incorporación de polímeros acrílicos de bajo peso molecular y/o con la incorporación de dioles cristalinos, p.ej. poliésteres. Los adhesivos de la técnica anterior son resistentes, tienen buena flexibilidad a temperaturas bajas, buena resistencia al calor y a los productos químicos y una adhesión específica sobre sustratos polares. La adhesión sobre un amplio abanico de sustratos distintos puede conseguirse con la adición de promotores de adhesión, por ejemplo agentes de condensación de silanos. Sin embargo, es más difícil conseguir un tiempo abierto (tiempo de manipulación, previo a la reticulación) largo y/o una resistencia “verde” con una viscosidad razonable para la aplicación. Una resistencia verde

5 elevada puede lograrse con materiales cristalinos (p.ej. poliéster-dioles), pero esto limita de modo sustancial el tiempo abierto disponible. Como alternativa, esto puede lograrse con poliuretanos de peso molecular elevado, pero la viscosidad resultante de aplicación es elevada y el tiempo abierto queda limitado. A pesar de los avances de la técnica, sigue habiendo demanda de mejoras de la tecnología termofusible reactiva para propagar la aplicación de estos adhesivos y mejorar su eficacia en tales aplicaciones.

10 Una manera de cambiar el perfil de propiedades de los adhesivos termofusibles reactivos es realizar una reticulación dual, con UV y con humedad. En el documento US 6,482,869 B1 se describe un adhesivo que es útil para fabricar materiales compuestos e incluye dos componentes A y B, dicho componente A contiene por lo menos un polímero que tiene por lo menos un grupo funcional polimerizable por irradiación con luz UV o con haces de electrones y tiene por lo menos un grupo funcional capaz de reaccionar con un compuesto que tenga por lo menos un átomo de hidrógeno ácido. El componente B incluye por lo menos un compuesto que tiene por lo menos dos grupos funcionales polimerizables por irradiación con luz UV o con haces de electrones. En el documento WO 99/67340 se describe un adhesivo termofusible que tiene un punto de fusión por lo menos de 40°C, que contiene un polímero provisto por lo menos de un grupo funcional reactivo con un compuesto que tenga un átomo de hidrógeno ácido y provisto de un grupo funcional que puede polimerizarse por exposición a la luz UV o haces de electrones o un polímero provisto por lo menos de un grupo funcional reactivo con un compuesto que tenga un átomo de hidrógeno ácido y pero carente de grupos funcionales que puedan polimerizarse por la luz UV o radiación de electrones y un compuesto provisto de un grupo funcional que puede polimerizarse por exposición a la luz UV o haces de electrones y tenga un peso molecular inferior a 5.000. En el documento US 2003/0032691 A1 se describe un adhesivo que contiene dos componentes A y B, dicho componente A contiene no solo un grupo funcional que puede polimerizarse mediante la irradiación con rayos UV sino también por lo menos un grupo funcional capaz de reaccionar con un compuesto que tenga por lo menos un átomo de hidrógeno ácido y el componente B contiene por lo menos dos grupos funcionales que pueden polimerizarse por irradiación con luz UV o haces de electrones. Tales composiciones son útiles para el pegado de libros o de embalajes, en ellos la reticulación con la luz UV intensifica la resistencia "verde" y la reticulación por humedad proporciona una adhesión aceptable. Sin embargo, la durabilidad de la unión reticulada final es insuficiente para muchas aplicaciones en las que los sustratos rígidos están situados dentro ambientes más extremos, por ejemplo en temperaturas elevadas y bajas y/o en humedades altas y bajas.

30 El documento US 2006/0083864 A1 se refiere a una composición termofusible reticulable por radiación, que contiene a) del 20 al 100 % en peso de una resina reticulable por radiación o una mezcla de resinas reticulables por radiación que tienen una viscosidad comprendida entre 15 y 10.000 mPas en el intervalo de temperaturas entre 40°C y 150°C, b) del 0 al 50 % en peso de una resina con grupos funcionales hidroxilo o un oligómero o una mezcla de resinas con grupos hidroxilo u oligómeros, c) del 0 al 10 % en peso de un fotoiniciador, d) del 0 al 50 % en peso de cargas de relleno y/o aditivos y e) del 0 al 40 % en peso de un pigmento; la cantidad total de los componentes de a) a e) suma el 100 % en peso. Esta tecnología no proporciona una reticulación por humedad, por lo cual la adhesión es limitada. En consecuencia, su uso es muy limitado.

40 Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar una composición que pueda utilizarse como adhesivo y como composición de recubrimiento, que aporte no solo una excelente resistencia "verde" sino también una adhesión excelente tanto a sustratos rígidos como flexibles, en ambientes más extremos, por ejemplo en condiciones de temperatura y humedad elevadas. Además debería ser posible formular composiciones que tengan un bajo contenido o incluso que estén libres de compuestos orgánicos volátiles en el estado no reticulado, con el fin de reducir las potenciales emisiones durante la aplicación. Además debería ser posible aumentar la densidad de reticulación, así como lograr una buena adhesión a temperatura elevada con el mismo adhesivo, con y sin irradiación, para ampliar los posibles campos de aplicación de una sola composición, incrementando de este modo la versatilidad de la composición. Esto a su vez reduce el número de formulaciones diferentes de adhesivos y de recubrimiento que el usuario final tendrá que almacenar, lo cual se traduce en una optimización de la cadena de suministros.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que este objeto puede lograrse con una composición reactiva, sin disolventes, que contenga por lo menos un fotoiniciador y un polímero A, capaz de reaccionar por radiación UV empleando un fotoiniciador y opcionalmente otros componentes, caracterizada porque el polímero A contiene por lo menos un grupo de cadena olefínicamente insaturada y porque el polímero A y/o un polímero B contiene además

- 50 a) por lo menos dos grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad, y/o
- b) por lo menos dos grupos olefínicamente insaturados en posición terminal, y/o
- c) por lo menos un grupo capaz de reaccionar en presencia de humedad y por lo menos un grupo olefínicamente insaturado en posición terminal.

55 El polímero A es con preferencia un poliéster de cadena olefínicamente insaturada, un poliuretano y/o poliamida. A diferencia del polímero A, el polímero B no necesariamente forma parte de la composición, en el supuesto de que el polímero A cumpla los requisitos relativos a los grupos reactivos. Es posible que haya uno o más tipos de polímero B, que pueden ser iguales o diferentes. Pueden tener la misma estructura o una estructura similar a la del polímero A. Por lo tanto, puede tener además por lo menos un grupo olefínicamente insaturado en la cadena, aunque es preferido que su estructura (esqueleto) sea saturada o tenga grupos aromáticos, que son incapaces de reaccionar

aunque se expongan a la radiación. Sin embargo, también es posible que el polímero B tenga una estructura diferente. Puede basarse en homopolímeros, copolímeros, polímeros de bloques y/o copolímeros de bloques, por ejemplo poliolefinas, por ejemplo poli(iso-butileno), poli(etileno-co-butileno), poliestirenos, poli(hidroxi-estireno), ácidos poli(met)acrílicos, poli(acrilatos), poli(met)acrilatos, poli[(met)acrilatos de alquilo], poli[(met)acrilatos de hidroxi-alquilo], poli(met)acril-amidas, polibutadieno, poliéteres, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), polibutilenglicol, poliésteres, p.ej. los formados por condensación de uno o más alcoholes polihídricos provistos de 2 a 40 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos provistos de 2 a 40 átomos de carbono, policarbonatos, poliamidas, poliimidias, poliuretanos, p.ej. los obtenidos a partir de cualquier diol y diisocianato, poliureas, poliacetales, polisiloxanos, poli(éteres de vinilo), poli(ésteres de vinilo) y/o poli(acetato de vinilo). Las estructuras preferidas para el polímero B son los poli(met)-acrilatos, poliésteres, poliéteres y poliuretanos, siendo poco preferidos los polímeros de bloques y los polímeros provistos de grupos epoxi.

Un grupo específico de polímeros pertenecientes a la categoría del polímero B son los basados en monómeros difuncionales, trifuncionales o polifuncionales superiores provistos de grupos vinilo, alilo y/o (met)acrilato, por ejemplo el divinil-benceno o metacrilato de alilo. Los ésteres acrilato polifuncionales de dioles alifáticos tienen con preferencia de 2 a aprox. 40 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)-acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, tri(met)-acrilato de trimetilolpropano, propoxi-tri(met)acrilato de glicerilo, isocianurato-triacrilato de tris(2-hidroxietilo), tetra(met)acrilato de pentaeritrita, hexa(met)acrilato de dipentaeritrita, octa(met)acrilato de tripentaeritrita y los ésteres (met)acrilato de la sorbita y de otros alcoholes de azúcares. Estos ésteres (met)acrilato de dioles alifáticos o cicloalifáticos pueden modificarse con un éster alifático o con un óxido de alquileo. Los acrilatos modificados con un éster alifático incluyen, por ejemplo, el hidroxipivalato-di(met)acrilato de neopentilglicol, los hidroxipivalato-di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con caprolactona y similares. Los compuestos de acrilatos modificados con óxido de alquileo incluyen, por ejemplo, di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de etileno, di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de propileno, di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de etileno o di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de propileno, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de propileno, tetra(met)acrilato de pentaeritrita modificado con óxido de etileno, tetra(met)acrilato de pentaeritrita modificado con óxido de propileno, o mezclas de dos o más de ellos. Son preferidos los poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, amina, tiol y/o ácido.

Entre los monómeros acrilato difuncionales, trifuncionales o polifuncionales superiores, antes mencionados, que pueden utilizarse según la invención como polímero B, son preferidos el diacrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrita y sus derivados alcoxilados.

Tanto el polímero A como el polímero B tienen por lo menos un grupo terminal reactivo, que es con preferencia hidroxilo, carboxilo, amina, isocianato, alcoxisilano y/o grupos terminales olefinicamente insaturados. Un polímero puede tener los mismos grupos terminales o grupos terminales diferentes. Si es posible que cualquiera de estas combinaciones esté presente en la composición de la invención, serán preferidas las combinaciones que sean más estables tanto a temperatura ambiente y como a la temperatura de la aplicación. Por consiguiente, si están presentes grupos hidroxilo y/o amina, entonces será menos preferido que también estén presentes grupos isocianato en la misma composición. Sin embargo, es importante que por lo menos el polímero A o el polímero B contenga por lo menos dos grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad, y/o por lo menos dos grupos olefinicamente insaturados en posición terminal y/o por lo menos un grupo capaz de reaccionar en presencia de humedad y por lo menos un grupo olefinicamente insaturado en posición terminal. Los grupos del polímero A y/o del polímero B pueden ser iguales o diferentes.

En muchos casos es preferido que el grupo de cadena olefinicamente insaturada del polímero A sea adyacente por lo menos a un grupo carbonilo, carboxilo, amida y/o éster y en especial adyacente por lo menos a un grupo éster y/o amida. Sin embargo, el grupo de cadena olefinicamente insaturada deberá tener una reactividad suficiente para poder reaccionar, después de exponerse a la radiación, con otro grupo olefinicamente insaturado. Por consiguiente, los grupos olefinicamente insaturados aromáticos y conjugados en general no son preferidos, porque en estas condiciones son demasiado estables.

El polímero A puede ser de diferentes tipos. Es posible que haya un solo tipo de polímero A o una mezcla de dos o de tres tipos. En una primera forma de ejecución, es el producto de la reacción A1 entre i) un ácido dicarboxílico insaturado, un éster de ácido dicarboxílico insaturado y/o un anhídrido dicarboxílico insaturado y ii) por lo menos un poliol, una poliamina y/o un politol y iii) opcionalmente por lo menos un ácido dicarboxílico saturado o aromático, un éster de ácido dicarboxílico saturado o aromático y/o un anhídrido dicarboxílico saturado o aromático. Con preferencia especial, las cantidades molares de poliol, poliamina y/o politol se dosificarán en exceso con respecto al ácido, éter o anhídrido dicarboxílico insaturado, con el fin de asegurar que el material resultante sea un poliol, poliamina y/o politol, aunque de peso molecular más elevado.

Los ácidos policarboxílicos, los ésteres de ácidos dicarboxílicos y los anhídridos dicarboxílicos, con independencia de si tienen la cadena insaturada o no, pueden tener una estructura original alifático, cicloalifático, aralifático, aromática o heterocíclica y, además de por lo menos dos grupos ácido, éster y/o anhídrido carboxílico,

pueden tener también uno o más sustituyentes que no sean reactivos en el momento de la policondensación, por ejemplo átomos de halógeno o dobles enlaces olefinicamente insaturados.

Los ácidos dicarboxílicos insaturados preferidos son el ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico, los ésteres preferidos de ácidos dicarboxílicos insaturados son los ésteres de alquilo de C_1 a C_{12} lineales, ramificados o cíclicos, de un ácido dicarboxílico, en particular los ésteres de alquilo de C_1 a C_6 de un ácido dicarboxílico y el anhídrido dicarboxílico insaturado preferido es el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido tetrahidroftálico y/o el anhídrido endometileno-tetrahidroftálico. Es especialmente preferido el anhídrido maleico.

El ácido, éster y/o anhídrido saturado o aromático que se emplea opcionalmente para obtener el polímero A puede emplearse también para obtener el polímero B y es con preferencia un ácido dicarboxílico saturado o aromático de C_2 a C_{40} , en especial de C_2 a C_{24} y/o de C_{32} a C_{40} , con preferencia especial de C_2 a C_{12} y/o de C_{36} , o un anhídrido del mismo, o un éster de alquilo de C_1 a C_{12} del mismo, mientras que el ácido dicarboxílico saturado o aromático C_{36} preferido, el anhídrido del mismo o el éster de alquilo de C_1 a C_{12} del mismo es el ácido graso dímero, el anhídrido del mismo o el éster de alquilo de C_1 a C_{12} del mismo. El término ácido graso dímero ya es conocido en la técnica e indica el producto de dimerización de ácidos mono- o poliinsaturados y/o de los ésteres de los mismos. Los ácidos grasos dímeros preferidos son los dímeros de cadenas alquilo de C_{10} a C_{30} , con mayor preferencia de C_{12} a C_{24} , en particular de C_{14} a C_{22} y en especial de C_{18} . Los ácidos grasos dímeros apropiados incluyen a los productos de dimerización del ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmítico y ácido eláidico. Pueden emplearse también los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados resultantes de la hidrólisis de las grasas y aceites naturales, p.ej. aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semillas de algodón y aceite de resina (tall-oil). Además de los ácidos grasos dímeros, como resultado de la dimerización pueden estar también presentes cantidades diversas de ácidos grasos oligoméricos (también llamados "trímeros") y restos de ácidos grasos monoméricos (también llamados "monómeros") o de ésteres de los mismos. Los ácidos grasos dímeros idóneos tienen un contenido en ácido dímero superior al 60 %, con preferencia superior al 75 %, comprendido con mayor preferencia entre el 90 y el 99,5%, en particular entre el 95 y el 99% y en especial entre el 97 y el 99%. Otros ácidos policarboxílicos, ésteres y/o anhídridos idóneos son el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido glutárico, el ácido pimélico, los ácidos grasos dímeros y los ácidos grasos trímeros, así como sus análogos hidrogenados (por ejemplo empleando un catalizador de níquel), el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, el ácido tetracloroftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido heptanodicarboxílico, el ácido octanodicarboxílico, el ácido nonanodicarboxílico, el ácido decanodicarboxílico, el ácido undecanodicarboxílico, el ácido dodecanodicarboxílico y sus homólogos superiores así como sus correspondientes ésteres de alquilo de C_1 a C_{12} y sus anhídridos. Es posible utilizar uno de ellos o mezclas de dos o más. Si se desea, se pueden incluir en la mezcla reaccionante cantidades menores de ácidos grasos monofuncionales o de ésteres de los mismos.

En la presente invención, el término poliol, poliamina y politiol significa compuestos que tienen más de un grupo hidroxilo, amina y/o tiol, incluidas las alcanolaminas, que son compuestos que tienen por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un grupo amina. Estos grupos ocupan de forma típica la posición terminal de un compuesto, lo cual facilita la reacción siguiente. El grupo amina puede ser un grupo amina primario, secundario y/o terciario, siendo preferidos los grupos amina primario y secundario. El poliol, poliamina y/o politiol pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos y ser con preferencia un poliol, poliamina y/o politiol de C_2 a C_{40} , en particular de C_2 a C_{24} y/o de C_{32} a C_{40} . Es especialmente preferido que por lo menos un poliol, poliamina y/o politiol sea un poliol, poliamina y/o politiol de C_2 a C_{12} y/o de C_{36} . El poliol, poliamina y/o politiol C_{36} es con preferencia el llamado diol dímero o diamina dímera. Los dioles dímeros pueden obtenerse por hidrogenación de los correspondientes ácidos grasos dímeros. Los dioles grasos dímeros adecuados tienen un contenido de diol dímero superior al 60%, con preferencia superior al 75%, comprendido con mayor preferencia entre el 90 y el 99,5%, en particular entre el 95 y el 99% y en especial entre el 94 y el 98%. El poliol, poliamina y/o politiol puede utilizarse también para obtener el polímero B.

Los polioles preferidos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono incluyen al etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, 3-metil-pentanoglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4,-ciclohexanodiol 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 1,4-ciclohexanodimetanol. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen 1,4,6-octanotriol, éter de monoalilo de la glicerina, éter de monoetilo de la glicerina, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)-propano, 1,1,1-trimetilol-propano, 1,1,1-trimetilol-etano y o-metil-glucósido. También es posible emplear polioles del tipo polihidroxio-éteres, polialquilenio-éter-glicoles sustituidos o sin sustituir o polihidroxio-polialquilenio-éteres, polihidroxio-poliésteres, los aductos de poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno) de polioles y los ésteres de glicerina monosustituidos, así como las mezclas de los mismos. Los ejemplos de poliéter-polioles incluyen a los poliéteres lineales y/o ramificados que tengan un número plural de enlaces éter y por lo menos dos grupos hidroxilo. Los ejemplos de poliéter-poliol pueden incluir a los polioxialquilenio-polioles, por ejemplo el polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y similares. También pueden emplearse los homopolímeros y copolímeros de los polioxialquilenio-polioles. Los copolímeros especialmente preferidos de los polioxialquilenio-polioles pueden incluir a los aductos de por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-etil-hexanodiol-1,3-glicerina, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, trimetilolletano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilenodiamina y etanolamina, con por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por el óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Muchos polioles adecuados son productos comerciales. Los ejemplos no limitantes incluyen al Voranol P400, P725, P1000,

P2000, P4000 (Dow). Otros alcoholes incluyen a las trialcanolaminas, por ejemplo la trietanolamina, las dialquilalcanolaminas, por ejemplo las dialquiletanolaminas y/o la dibutiletanolamina, 4-(2-hidroxietil)morfolina y/o bis(O,O'-2-amino-etil)etilenglicol, los alcoholes polifuncionales, por ejemplo la glicerina y sus derivados, el trimetilolpropano y sus derivados alcoxilados, la pentaeritrita y sus derivados alcoxilados, la dipentaeritrita y sus derivados alcoxilados, la tripentaeritrita y sus derivados alcoxilados, sorbita, sucrosa, glucosa, fructosa o otros alcoholes de azúcares, la etilendiamina propoxilada, la dietileno-triamina propoxilada y/o los polioles de Mannich, así como los polioles con grupos funcionales perfluoralquilo.

Las poliaminas apropiadas incluyen al surtido de las Jeffamine™, por ejemplo las polioxipropileno-diaminas suministradas con los nombres de Jeffamine™ D230, Jeffamine™ D400 y Jeffamine™ D2000 así como la Jeffamine™ EDR-148, una trietilenglicol-diamina. Ejemplos de diaminas ramificadas sustituidas por alquilo incluyen a la 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina y 2,4,4-trimetil-1,6-hexano-diamina. Pueden emplearse también diaminas cíclicas, por ejemplo la isoforonodiamina, ciclohexanodiamina, piperazina y 4,4'-metileno-bis(ciclohexil-amina), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, tris(2-aminoetil)amina. También las aminas primarias y/o secundarias, por ejemplo las aminas alifáticas, por ejemplo el 1,2-diaminoetano, los oligómeros de 1,2-diaminoetano, por ejemplo la dietileno-triamina, trietilenotetramina o pentaetileno-hexamina. Los ejemplos de alcanolaminas idóneas incluyen al 2-(metilamino)-etanol, 2-amino-2-metilpropanol, N-metil-dietanolamina, dietanolamina, N-(2-aminoalquil)dialcanolaminas, por ejemplo la N-(2-aminoetil)-dietanolamina y/o N-(2-aminoetil)dibutilamina, las estructuras cíclicas del tipo 1-(2-aminoetil)piperazina, así como las trialcanolaminas, en particular la trietanolamina, triisopropanolamina, o alcanolaminas primarias y secundarias superiores. Las poliaminas preferidas son las que producen poca irritación en la piel, si permanecen en la formulación sin haber reaccionado.

Es también posible emplear politioles o polimercaptanos. Los preferidos son los tioles alifáticos, incluidos los alcanol-, alqueno- y alquino-tioles que tienen por lo menos dos o más grupos -SH, o por lo menos un grupo tiol y por lo menos un grupo hidroxilo y/o amina. Son ejemplos de ello el 2,2'-oxitris(etanotiol) y ésteres di- y tri-mercapto-propionato de poli(oxietileno)dióles, tris(3-mercapto-propionato), tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritrita, octakis(tioglicolato) de tripentaeritrita, hexakis(tio-glicolato) de dipentaeritrita, el tioglicol también el tiotriglicol. Sin embargo, también es posible recurrir a monomercaptanos y/o tioéteres que tengan por lo menos un heteroátomo adicional, con preferencia nitrógeno y/o oxígeno. En el caso del tioéter, es importante que la molécula tenga por lo menos otro grupo capaz de reaccionar con el isocianato, por ejemplo un alcohol y/o una amina. También es posible emplear polioles y/o poliaminas y/o tioles modificados con silicona.

En una segunda forma de ejecución, el polímero A es el producto de reacción A2 entre el producto de reacción A1 y por lo menos un compuesto que tenga un grupo capaz de reaccionar en presencia de humedad y un grupo capaz de reaccionar con el producto de reacción A1. El grupo capaz de reaccionar en presencia de humedad es con preferencia un isocianato y/o un grupo alcoxisilano. En muchos casos, este compuesto tiene por lo menos dos grupos isocianato, pero puede ser también un compuesto provisto por lo menos de un grupo isocianato, epóxido, éster o cetona y por lo menos un grupo alcoxisilano. Con preferencia, el grupo alcoxisilano es un grupo alcoxi lineal o ramificado de C₁ a C₅, en particular un grupo alcoxi de C₁ a C₃. Son ejemplos de ello el γ -glicidoxipropil-tri-metoxisilano, γ -glicidoxipropilmetil-dietoxisilano, γ -glicidoxipropil-trietoxisilano, 3-isocianatopropil-trietoxi-silano, γ -acetoacetato-propil-trimetoxisilano.

No hay restricciones en lo que concierne a los isocianatos que se van a emplear, en el supuesto de que contengan por lo menos dos grupos isocianato, por ejemplo los alquilenodiisocianatos, cicloalquilenodiisocianatos, diisocianatos aromáticos y diisocianatos alifático-aromáticos. Los ejemplos específicos de compuestos apropiados que contienen grupos isocianato incluyen, pero no se limitan a: etileno-diisocianato, etilideno-diisocianato, propileno-diisocianato, butileno-diisocianato, trimetileno-diisocianato, hexametileno-diisocianato, tolueno-diisocianato y/o su trímero, ciclopentileno-1,3-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2-difenilpropano-4,4'-di-isocianato, xilileno-diisocianato, 1,4-naftileno-diisocianato, 1,5-naftileno-diisocianato, m-fenileno-diisocianato, p-fenileno-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobenceno-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 2,4-tolileno-diisocianato, diclorohexametileno-diisocianato, furfuralideno-diisocianato, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, 4,4',4''-triisocianatotrifenilmetano, 1,3,5-triisocianato-benceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2',5,5-tetraisocianato y similares. Estos compuestos son productos comerciales y los expertos ya conocen los métodos de síntesis de tales compuestos. Pueden utilizarse además los diversos isómeros del $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-xileno-diisocianato. Los isocianatos aromáticos útiles incluyen al isocianato de fenilo, varios isómeros del tolueno-diisocianato, por ejemplo el 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato y/o mezclas de 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianato y/o su trímero, metaxileno-diisocianato y paraxileno-diisocianato, 4-cloro-1,3-fenileno-diisocianato, 1,5-tetra-hidro-naftaleno-diisocianato, 4,4'-dibencil-diisocianato y 1,2,4-benceno-triisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato, mezclas de 4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato y 3,3'-dimetildifenil-metano-4,4'-diisocianato. Los poliisocianatos alifáticos útiles incluyen a los diisocianatos alifáticos tales como el etileno-diisocianato, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 1,6-diisocianatohexano, 1,4-butileno-diisocianato, lisina-diisocianato, hexametileno-diisocianato (HDI), 1,4-metileno-bis-(ciclohexilisocianato). Los poliisocianatos poliméricos idóneos son del tipo poliisocianatos cicloalifáticos y/o aromáticos y/o polimetileno-polifenileno-poliisocianatos (MDI polimérico). Se incluyen dentro del grupo que pueden utilizarse las modificaciones que contienen estructuras de carbodiimida, alofanato, uretano o isocianurato. Son preferidos el MDI polimérico no modificado y las mezclas de MDI polimérico y 2,4-

y 4,4'-MDI puro y MDI modificado con carbodiimida. Estos poliisocianatos se obtienen por métodos convencionales ya conocidos de la técnica, p.ej. la fosgenación de las aminas orgánicas correspondientes. Los compuestos especialmente preferidos que contienen grupos isocianato son el metileno-bis(fenildiisocianato) (MDI; 2,4'-MDI, 4,4'-MDI y MDI polimérico), el isoforonadiisocianato (IPDI) y/o su trímero, el tolueno-diisocianato (TDI) y/o su trímero, el 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) hidrogenado (HMDI) y/o el hexanodiisocianato y/o su trímero y/o el tetrametilxilileno-diisocianato. La proporción molar entre el isocianato y el polioli, poliamina y/o politol se suele elegir para conseguir un cierto exceso de isocianato.

En una tercera forma de ejecución, el polímero A es un producto de reacción A3 entre el producto de reacción A2 y por lo menos un compuesto que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato y de reaccionar en presencia de humedad y/o que contiene por lo menos un grupo olefínicamente insaturado.

Los grupos olefínicamente insaturados en posición terminal son con preferencia grupos capaces de sufrir una reacción por exposición a la radiación empleando un iniciador apropiado. Son preferidos los grupos (met)acrilato, vinil-fenilo, alil-éter y/o vinil-éter. Son útiles en particular los grupos vinil-fenilo y vinil-éter, porque se copolimerizan bien con los grupos de cadenas olefínicamente insaturadas.

Los compuestos capaces de reaccionar con un grupo isocianato y de reaccionar en presencia de humedad son con preferencia los alcoxisilanos funcionalizados con grupos hidroxilo, amino y/o tio, por ejemplo el 3-mercaptopropil-tri-metoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropil-trietoxisilano, N-etil- γ -aminoisobutil-trimetoxisilano y/o N-fenil- γ -aminopropil-trimetoxisilano.

Los compuestos capaces de reaccionar con un grupo isocianato y que contienen por lo menos un grupo olefínicamente insaturado son con preferencia los monómeros olefínicamente insaturado funcionalizados con grupos hidroxilo, amino y/o tio, por ejemplo los (met)acrilatos, vinil-silanos, vinil-éteres y/o derivados de estireno funcionalizados con grupos hidroxilo, amina y/o tiol. Los ejemplos de tales monómeros oportunamente funcionalizados incluyen, pero no se limitan a: acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, carbamato de N-metilolalilo, N-[3-(dimetilamino)-propil](met)acrilamida, N-[3-(dimetilamino)etil](met)-acrilato, cloruro de la N,N-[3-cloro-2-hidroxipropil]-3-di-metilamonio-propil-(met)acrilamida, (met)acrilato de hidroxipropilenglicol, (met)acrilato de hidroxietilenglicol, o-, m-, p-hidroxio-estireno, o-, m-, p-hidroxio-metil-estireno, y/o éteres de hidroxilo-alquil-vinilo, por ejemplo el éter de 4-hidroxio-butil-vinilo, o mezclas de dos o más de ellos.

En una forma preferida de ejecución, la proporción molar entre la suma de grupos olefínicamente insaturados de la composición reactiva y la suma de grupos reticulables con la humedad de la composición reactiva se sitúa en 1 a 1 o más, con preferencia en 3 a 1 o más, en particular en 9 : 1 o más y con preferencia especial en 9,5 : 1 o más e incluso puede carecer de grupos reticulables con la humedad, en cuyo caso no sería reticulable por humedad.

En otra forma preferida de ejecución, la proporción molar entre la suma de grupos olefínicamente insaturados de la composición reactiva y la suma de grupos reticulables con la humedad de la composición reactiva se sitúa en 1 a 1 o menos, con preferencia en 0,75 a 1 o menos, en particular en 0,5:1 o menos y con preferencia especial en 0,25:1 o menos.

El peso molecular Mn del polímero A y/o del polímero B se sitúa con preferencia entre 500 y 100.000, en particular entre 1.000 y 75.000 y con preferencia especial entre 1.000 y 50.000, valores determinados por cromatografía de exclusión de tamaños (también conocida como cromatografía de infiltración a través de gel) calibrada con patrones de poli(met-acrilato de metilo) que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares.

La composición ha de contener un fotoiniciador, que puede ser un iniciador de radicales libres y/o un iniciador catiónico. Se emplean con preferencia en concentraciones comprendidas entre el 0,05 y el 5 % en peso, en particular en cantidades comprendidas entre el 0,2 y el 3 % en peso, y con mayor preferencia entre el 0,5 y el 1,5 % en peso. La concentración se elige en base al grosor de la composición reticulable por radiación que se aplique, antes de iniciar la reticulación, empleándose con preferencia en la cantidad mínima necesaria para conseguir un inicio eficaz de la reticulación para la velocidad de proceso que lleva la cadena de producción.

Los fotoiniciadores de tipo 1 son iniciadores de fotofragmentación, se eligen entre los éter de alquilo de la benzoina, los bencil-cetales, los ésteres de aciloxima y los derivados de acetofenona, incluidas las dialcoxiacetofenonas, hidroxio-alquil-cetonas, morfolinocetonas, acetofenonas cloradas, óxidos de acilfosfina y acilfosfonatos. Los fotoiniciadores de tipo 2 son fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno e incluyen al bencilo y derivados, benzofenona y derivados y tioxantonas. Los ejemplos de fotoiniciadores son el bencildimetil-cetal, el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, 2-hidroxio-2-metil-1-fenil-1-propanona, los óxidos de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, 1-hidroxio-ciclohexilfenil-cetona, 2-bencil-2-(di-metilamino)-1-4-(4-morfolinil)fenil-1-butanona, isopropiltio-xantona, α,α -dimetoxio- α -fenilacetofenona, 2-metil-1-4-(metiltio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona, 2,2-dietoxioacetofenona, 2-hidroxio-1-4-(hidroxietoxio)-fenil-2-metil-1-propanona. Pueden emplearse combinaciones de fotoiniciadores para lograr la mejor reticulación posible de las composiciones adhesivas. El proceso de reticulación es en general más eficaz en ausencia de oxígeno, por ejemplo, en presencia de nitrógeno, de modo que, en presencia de oxígeno, se

requiere en general una mayor cantidad de fotoiniciador. Los ejemplos de fotoiniciadores comerciales incluyen los Irgacure 819, 907, 2959, 651, 184, 369 y 1700 y Darocur 1173, suministrados por Ciba Speciality Chemicals y también el Genocure LBP suministrado por Rahn y el Esacure KIP150 suministrado por Sartomer.

5 Los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos incluyen las sales de sulfonio, las sales de yodonio y las sales de onio. Entre los fotoiniciadores catiónicos son preferidos las sales de sulfonio. Entre las sales de sulfonio son especialmente preferidas las sales de sulfonio aromáticas. Los ejemplos específicos de ellas incluyen las sales de trifenilsulfonio, sales de metildifenilsulfonio, sales de dimetildifenilsulfonio, sales de difenilnaftilsulfonio y sales de di(metoxinaftil)-metilsulfonio. Entre las sales de sulfonio aromáticas son preferidas las sales de sulfonio aromáticas que, como contraiones, tienen iones hexafluorofosfato (PF_6^-) o iones hexafluorantimoniato (SbF_6^-). Los ejemplos específicos
10 incluyen al hexafluorofosfato de trifenilsulfonio, hexafluorofosfato de metildifenil-sulfonio, hexafluorofosfato de dimetildifenilsulfonio, hexafluorofosfato de difenilnaftil-sulfonio, hexafluorofosfato de di(metoxinaftil)metil-sulfonio y hexafluorantimoniato de triarilsulfonio (p.ej. Cyracure UVI6976).

Además se pueden emplear también fotoiniciadores que sean del tipo de fotoiniciadores fijados sobre un polímero. Se obtienen con preferencia por reacción de un fotoiniciador de peso molecular bajo, que tenga un grupo funcional capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo un grupo amino o un grupo hidroxilo, con un compuesto de peso molecular elevado que tenga por lo menos un grupo isocianato.
15

Los fotoiniciadores preferidos son capaces de iniciar la polimerización por radicales libres de dobles enlaces olefínicamente insaturados cuando se exponen a la radiación. La radiación incluye típicamente la radiación UV, infrarroja, infrarroja próxima, rayos X, microondas y/o de electrones así como los ultrasonidos. Es preferida la radiación UV que tenga una longitud de onda que pueda encajar en el perfil de absorción de los fotoiniciadores, que se sitúa con preferencia entre 260 y 480 nm.
20

Los adhesivos pueden utilizarse directamente del modo antes descrito, pero con frecuencia se desea formular los adhesivos para que incorporen aditivos convencionales. Tales aditivos incluyen a los plastificantes, adherentes, que, si se añaden, se añadirán con preferencia hasta un máximo del 30 % en peso, en particular hasta un máximo del 20 % en peso, catalizadores de reticulación, monómeros, por ejemplo monómeros monofuncionales o polifuncionales que tengan un peso molecular inferior a 500, catalizadores de disociación, cargas de relleno, antioxidantes, pigmentos, promotores de adhesión, agentes humectantes, ceras, polímeros sintéticos, por ejemplo copolímeros EVA y otros homopolímeros, copolímeros, polímeros de bloques y/o copolímeros de bloques, polímeros no reactivos que tengan la misma estructura o una estructura diferente a la del polímero B, compatibilizadores, estabilizantes, oligómeros de terpenos alifáticos $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ y similares. Se puede determinar si los aditivos convencionales son compatibles con una composición de esta invención simplemente combinando un aditivo potencial con la composición y comprobando si son compatibles. Un aditivo es compatible si se incorpora de modo homogéneo al producto. Los ejemplos no limitantes de aditivos idóneos incluyen la colofonia, los derivados de colofonia, los éster de colofonia, los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos alifáticos modificados con grupos aromáticos, los hidrocarburos aromáticos modificados con restos alifáticos, los terpenos, terpeno-fenol, los terpenos modificados, los fenoles impedidos estéricamente de peso molecular elevado y los fenoles multifuncionales, por ejemplo los fenoles que contiene azufre y fósforo, los oligómeros de terpeno, el éter de dimorfolino-dietilo, las ceras de parafina, las ceras microcristalinas, el aceite de ricino hidrogenado, los diluyentes de tipo aceite, por ejemplo los oligómeros de olefina y los polímeros de peso molecular bajo así como los aceites vegetales y animales y sus derivados, los promotores de adhesión que contienen grupos alcoxisilano y fósforo, los agentes deshidratantes, los agentes resistentes a la llama, los agentes hinchantes, los agentes antiestáticos, los fungicidas, los agentes de control de viscosidad y similares.
25
30
35
40

Los antioxidantes se añaden con preferencia a los compuestos que son productos comerciales con el fin de proteger a los ingredientes de la degradación que puede ocurrir durante la preparación y el uso de las composiciones adhesivas, pero sin interferir en la reticulación del polímero cuando se expone a la radiación. A menudo las combinaciones de antioxidantes son más eficaces porque influyen en diferentes mecanismos de degradación, a los que están sometidos diversos polímeros. Ciertos fenoles impedidos estéricamente, compuestos organometálicos, aminas aromáticas, fosfitos aromáticos y compuestos de azufre son útiles para este fin. Los ejemplos de los tipos eficaces de estos materiales incluyen a los antioxidantes fenólicos, compuestos tio y los fosfitos de tris(nonil-fenilo). Los ejemplos de antioxidantes que son productos comerciales son: el IRGANOX 1010, que es el tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo, el IONOL, que es el 2,6-di-tert-butil-4-metil-fenol, el IONOX 330, que es el 3,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-p-hidroxibencil)-1,3,5-trimetilbenceno, el POLYGARD HR, que es el fosfito de tris-(2,4-di-tert-butil-fenilo). Para asegurar la estabilidad térmica a largo plazo se incluyen en general del 0,1 % al 3 % en peso de uno o más antioxidantes en las composiciones adhesivas, con preferencia del 0,4% en peso al 1,5% en peso.
45
50

Los ejemplos de pigmentos y cargas de relleno incluyen, pero no se limitan a: dióxido de titanio, sílice calcinada amorfa hidrófoba, sílice precipitada amorfa, negro de humo y polímeros en polvo. Los ejemplos de aditivos reológicos y nivelantes, agentes humectantes y agentes antiespumantes incluyen a las siliconas, hidrocarburos, compuestos fluorados y polímeros y copolímeros que no contienen silicona, por ejemplo los copoliacrilatos.
55

Otros materiales adicionales podrán añadirse opcionalmente a la composición adhesiva con preferencia en una cantidad de hasta el 15% en peso, en particular entre el 5% en peso y el 10% en peso, en función de la finalidad final pretendida para el adhesivo. Tales materiales adicionales incluyen, sin limitación, los copolímeros de bloques de
60

5 hidcarburos monovinil aromáticos y conjugados dieno, por ejemplo de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-poli-isopreno-poliestireno, poli(alfa-metil-estireno)-polibuta-dieno-poli(alfa-metilestireno), poli(alfa-metil-estireno)- poliiisopreno-poli(alfa-metilestireno), así como las modificaciones hidrogenadas de los mismos, p.ej. el poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno y poliestireno-poli-(etileno-propileno)-poliestireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales adicionales incluyen los copolímeros SBR aleatorios que llevan un bajo contenido (<20%) o un alto contenido (>20%) de vinilo, que la empresa Firestone suministra con el nombre comercial de DURADENE (estos copolímeros de alto contenido de vinilo son reactivos y contribuyen a la reticulación del sistema), los copolímeros EPDM, que pueden reaccionar con la estructura del polímero a través de sus puntos insaturados y sus análogos saturados (p.ej. el caucho EP), que pueden modificar el comportamiento de pelado y de adhesión del adhesivo. La empresa Exxon los suministra con el nombre comercial de VISTALON, caucho butilo, que es un copolímero de isopreno e isobutileno y la empresa Exxon Chemical Company lo suministra con el nombre comercial de SB BUTYL, el poliisobutileno, que la empresa Exxon Chemical Company suministra con el nombre comercial de VISTANOX; y el poliisopropileno líquido, que la empresa Kuraray Inc. suministra con el nombre comercial de LIR. Además de los materiales adicionales recién descritos, las diversas composiciones de la presente invención pueden incluir otros aditivos, que los expertos ya conocen. Estos aditivos pueden incluir, pero sin limitarse a ellos: pigmentos, cargas de relleno, aditivos fluorescentes, aditivos reológicos y nivelantes, agentes humectantes, tensioactivos, agentes antiespumantes, modificadores reológicos, estabilizantes y antioxidantes. Los aditivos preferidos son aquellos que no absorben de modo apreciable las longitudes de onda de las radiaciones de interés.

10 En una forma de ejecución, la composición de la invención es una composición adhesiva reactiva, en particular un adhesivo termofusible reactivo o un adhesivo líquido reactivo libre de disolventes. En otra forma de ejecución, es una composición reactiva de recubrimiento, en particular un recubrimiento termofusible reactivo o un recubrimiento líquido reactivo libre de disolventes.

15 La composición reactiva libre de disolventes de la presente invención se fabrica mezclando por lo menos un polioliol, poliamina y/o politiol, que es el producto de reacción A1 y/o un polioliol, poliamina y/o politiol saturados y/o aromáticos por lo menos con un compuesto que tenga por lo menos dos grupos isocianato, y se somete la mezcla resultante a una condiciones que permitan que el polioliol, poliamina y/o politiol reaccionen con los grupos isocianato. Es también posible emplear un compuesto que tenga por lo menos un isocianato, epóxido, éster o cetona y por lo menos un grupo alcoxisilano en lugar del compuesto que tiene por lo menos dos grupos isocianato. Opcionalmente puede añadirse por lo menos un compuesto que sea capaz de i) reaccionar con un grupo isocianato y de ii) reaccionar en presencia de humedad y/o que contenga por lo menos un grupo olefinicamente insaturado. El fotoiniciador requerido, por lo menos uno, se añade con preferencia al final del proceso de mezclado. Es posible además añadir opcionalmente otros componentes, en particular el polímero A preformado y/o el polímero B preformado, que pueden añadirse antes, durante y/o después de la adición de por lo menos un compuesto que tengan por lo menos dos grupos isocianato.

20 El polímero A y/o el polímero B que contienen grupos olefinicamente insaturados en posición terminal pueden obtenerse por reacción de un polímero terminado en un grupo isocianato con un monómero olefinicamente insaturado que posea grupos funcionales hidroxilo, amina y/o tiol.

25 Estas reacciones pueden tener lugar después de aplicar la composición al sustrato, con lo cual puede entregarse la formulación previa al polímero A y/o B. Sin embargo, a menudo se prefiere que hayan reaccionado previamente en condiciones controladas y después se aplica la composición sobre el sustrato.

30 Por lo tanto, las reacciones se llevan a cabo con preferencia en masa entre 50°C y 150°C, con preferencia entre 60 y 130°C. Para que un isocianato reaccione con un grupo hidroxilo se prefieren temperaturas comprendidas entre 75°C y 130°C, en particular entre 90°C y 120°C. Sin embargo, para que un isocianato reaccione con un grupo amina se prefieren temperaturas comprendidas entre 50°C y 90°C, en particular entre 60°C y 80°C. Es preferido que las reacciones se lleven a cabo en ausencia de oxígeno y humedad.

35 Para la mayoría de aplicaciones se prefiere en general que la composición se formule de tal manera que tenga una viscosidad Brookfield comprendida entre 1000 mPas y 100.000 mPas, con preferencia entre 1000 mPas y 50.000 mPas, en particular entre 3000 mPas y 30.000 mPas. Se determina a la temperatura en la que se aplica la composición, que se sitúa con preferencia entre 60°C y 150°C, en particular entre 80°C y 130°C.

40 En una forma de ejecución, es preferido que el 95% o más, en particular el 98% o más de los grupos terminales del polímero A y/o del polímero B sean grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad, en particular grupos isocianato y/o alcoxisilano. En otra forma de ejecución, es preferido que el 95% o más, en particular el 98% o más de los grupos terminales del polímero A y/o del polímero B sean grupo olefinicamente insaturados. En otra forma de ejecución, es preferido que del 30% al 70%, con preferencia del 40% al 60% de los grupos terminales del polímero A y/o del polímero B sean grupos olefinicamente insaturados, mientras que el resto sea con preferencia grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad, en particular grupos isocianato y/o alcoxisilano.

45 La composición de la invención puede utilizarse como adhesivo para unir dos sustratos entre sí, dichos sustratos pueden ser iguales o diferentes, o como recubrimiento.

Si la composición se emplea como recubrimiento, entonces se aplicará en primer lugar con preferencia como líquido sobre el sustrato, opcionalmente después se ajustará la temperatura a 60°C o superior p.ej. por radiación infrarroja o por otros medios. El recubrimiento aplicado se expone a la radiación y opcionalmente se somete a un ambiente que contenga humedad, se deja enfriar la composición y se deja reticular para que adopte una forma sólida irreversible. Estas condiciones pueden ser precisamente las condiciones ambientales, ya que a menudo es suficiente la humedad del aire. Sin embargo, es posible someter los materiales a ambientes que tengan un mayor grado de humedad.

Si la composición se emplea como adhesivo para unir dos sustratos entre sí, entonces se aplicará en primer lugar con preferencia en forma líquida sobre un sustrato y opcionalmente se ajustará después la a 60°C o superior p.ej. con radiación infrarroja o por otros medios. Después se expone a la radiación el adhesivo aplicado, se coloca sobre él otro sustrato, que puede ser del mismo tipo o de un tipo diferente, y opcionalmente se somete a un ambiente que contenga humedad, se deja enfriar la composición y se reticula para que adopte la forma sólida irreversible. Estas condiciones son con preferencia las mismas que se aplican a los recubrimientos, por lo cual en muchos casos se dispone de humedad suficiente en o sobre el sustrato o la humedad puede penetrar a través por lo menos de un sustrato o a través del lateral del adhesivo pegado.

Aunque a menudo se prefiere la radiación, también es posible omitir el paso de la radiación. Esto es una gran ventaja, porque aumenta de modo significativo la versatilidad del uso de las composiciones de la invención.

Las composiciones pueden utilizarse como recubrimientos o como adhesivos. Con preferencia, son adhesivos termofusibles, adhesivos termofusibles reactivos, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos estructurales, adhesivos líquidos, adhesivos de contacto, así como recubrimientos protectores, decorativos y/o funcionales. Pueden aplicarse básicamente sobre cualquier sustrato, incluidos, pero sin limitarse a ellos: diversos tipos de papel, papel recubierto, celulosa, madera, metales del tipo aluminio, estaño, acero y/o cobre, cerámica, vidrio, tejidos o textiles, uno o diferentes tipos de polímeros sintéticos, por ejemplo poliestireno, acrílicos, policarbonato, PVC, poliolefinas, por ejemplo polipropileno y/o polietileno, ABS, poliéster, PET, PEN (poli(naftalato de etileno)), laminados de alta presión, también llamados HPL, poliamida (Nylon), poliuretano, mientras que las superficies pueden someterse a un tratamiento ya conocido en la técnica, por ejemplo la aplicación de una imprimación, un tratamiento de resistencia a la llama, un tratamiento de plasma, por ejemplo un tratamiento de plasma en aire y/o un tratamiento corona.

Como tales, los sustratos recubiertos o pegados se destinan en especial a aplicaciones tales como la fabricación de puertas, incluidas las puertas de las casas, puertas de plazas de aparcamiento y similares, la fabricación de paneles arquitectónicos, la fabricación de ventanas, paneles decorativos, muebles, pavimentos, componentes interiores y exteriores del automóvil. Otros usos no limitantes incluyen las aplicaciones de pegado de textiles (alfombras y ropa), el uso en la fabricación de calzado (zapatos), cerámica y tejas (baldosas y azulejos), materiales para el pegado o recubrimiento en aplicaciones de pavimentación. Cuando las composiciones se emplean como adhesivos para pegar dos sustratos entre sí, los sustratos podrán ser del mismo tipo o de tipos diferentes.

Esta invención tiene muchas ventajas. Empleando diferentes materias primas para obtener los polímeros A y/o B se podrán ajustar las características materiales a las necesidades específicas, por ejemplo la flexibilidad, la rigidez, la densidad de reticulación, la dureza del recubrimiento final, las características de adhesión sobre varios sustratos, incluidas las superficies de baja energía, así como ajustando la temperatura de aplicación de la composición. Además, dado que el grupo de cadena insaturada del polímero A reacciona cuando se expone a la radiación UV, no se requieren monómeros que tengan grupos olefinicamente insaturados, por lo cual resultan muy respetuosos con el medio ambiente, ya que la formulación no contiene compuestos orgánicos volátiles (VOC) o los contiene en pequeña cantidad. Se ha encontrado también de modo sorprendente que ciertas formulaciones pueden emplearse no solo para la reticulación por humedad sola, sino también para combinarla con la radiación UV. Por lo tanto, el mismo material puede utilizarse para dos tipos diferentes de aplicación, de este modo se simplifica la cadena de suministros.

Esta invención se ilustra con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Materiales empleados

Modaflow (Elementis) es un agente desgasificante.

Voranol P1010 (Dow Chemical) es un poliéter-diol-poli-(propilenglicol), que tiene un peso molecular $M_n = 1000$ g por mol.

Voranol P2000 (Dow Chemical) es un poliéter-diol-poli-(propilenglicol), que tiene un peso molecular $M_n = 2000$ g por mol.

Elvacite 2971 (Lucite International) es un copolímero de monómeros metacrilato con $T_g = 50^\circ\text{C}$ y $M_n = 55,000$ g por mol.

Elvacite 2971 (Lucite International) es un copolímero de monómeros metacrilato con $T_g = 50^\circ\text{C}$ y $M_n = 11,000$ g por mol.

Dynacol 7360 (Degussa) es un copoliéster-diol saturado cristalino, con un punto de fusión de 55°C y $M_n = 3500$ g por mol.

5 Dynacol 7380 (Degussa) es un copoliéster-diol saturado cristalino, con un punto de fusión de 70°C y $M_n = 3500$ g por mol.

UCN 100 (Uniqema) es un poliéster-diol insaturado amorfo, basado en un diol dímero y anhídrido maleico, que tiene un $M_n = 3000$ g por mol.

10 Novares TK100 (Rutgers VFT) es una resina de hidrocarburo aromático modificado con restos alifáticos, que tiene un punto de reblandecimiento de 100°C .

MDI Desmodur 44M escamas (Bayer) es un 4,4'-difenil-metanodiisocianato.

HEA (Aldrich) es un acrilato de 2-hidroxi-etilo.

DMDEE (Alfa Chemicals) es un éter de dimorfolinodietilo.

Irganox 1010 (Ciba Specialties) es un antioxidante.

15 Irgacure 819 (Ciba Specialties) es un fotoiniciador de tipo óxido de bisacil-fosfina.

Preparación termofusible reactiva típica

20 En un matraz con brida, equipado con agitador y termopar, se mezclan los ingredientes entre sí a una temperatura de $80\text{-}100^\circ\text{C}$, incluidos los poliéter-poliol, poliéster-poliol, copolímeros acrílicos y adherentes. Después del tiempo necesario para el mezclado adecuado se aplica vacío al matraz, con el fin de eliminar el agua, con preferencia durante un período de 1 hora, durante el cual la temperatura se eleva a 110°C . Se anula el vacío y se añade el MDI. Se mezcla a fondo, se aplica vacío otra vez y se deja continuar durante 1 hora la reacción entre los grupos hidroxilo y los grupos isocianato para producir los grupos funcionales uretano. El producto contiene cadenas con grupos -NCO terminales, porque la proporción molar entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo es siempre superior a 1. Pasado este tiempo, se añade el HEA y se deja que reaccione con una parte de los grupos isocianato. Pasada 1 hora se añaden el DMDEE, los antioxidantes y el fotoiniciador y se mezclan durante un tiempo de 15 a 30 minutos. Se saca el material del matraz, se enfría y se almacena. Las formulaciones empleadas se recogen en la tabla 1.

Determinación de la viscosidad de la masa fundida

30 Se mide la viscosidad de la masa fundida en un viscosímetro Brookfield, modelo RVDV-1+, que tiene un control de temperatura del modelo 74R y una unidad Thermosel, empleando la varilla (spindle) nº 27. Se calienta el adhesivo en un horno a 120°C . Una vez alcanzada esta temperatura, se pesan 14 g del en un tubo de viscosímetro de aluminio desechable. Se inserta el tubo en el viscosímetro y se deja equilibrar hasta una lectura constante de viscosidad, a 120°C , durante 20 minutos.

Determinación de la resistencia verde y de la velocidad de pelado

35 Sobre una placa de vidrio se aplica una película de adhesivo de 150 micras de grosor, precalentada a 120°C . Sobre el adhesivo se aplica una cinta de PVC de 0,2 mm de grosor y 25 mm de anchura, que tiene un agujero troquelado junto a uno de sus extremos. Se invierte la placa y se coloca un termopar sobre dicha placa de vidrio para registrar la temperatura a medida que va descendiendo. Cuando se alcanza la temperatura apropiada, con preferencia a 40°C , se suspende un peso de 1 newton del agujero de la cinta de PVC y se pone el cronómetro a $t = 0$. A intervalos de 1 minuto se registra la temperatura y la distancia recorrida. Se calcula la velocidad de pelado (mm/minuto) de estos intervalos para tener una comparación con la resistencia verde (velocidad lenta de pelado = resistencia verde elevada). Se mide la resistencia verde antes y después de la exposición a la luz UV, que se aplica durante 1 minuto después de haber recubierto el vidrio y antes de la colocación de la cinta de PVC.

Determinación del tiempo abierto

45 Se calienta previamente el adhesivo a 120°C y se coloca una película de 150 micras de grosor sobre un MDF (tablero de fibras de densidad media) y se coloca el cronómetro en $t = 0$. Se deja enfriar el adhesivo hacia la temperatura ambiente durante 30 segundos. A intervalos de 30 segundos o 1 minuto, se coloca una cinta de papel empleando un rodillo de 2,0 kg a través de la superficie de papel que está en contacto con el adhesivo. Se retira el papel inmediatamente. El límite de tiempo abierto se alcanza cuando ya no queda papel arrancado por falta de humectación adecuada del papel con el adhesivo. Se mide el tiempo abierto antes y después de la exposición a la luz UV, que se aplica durante 1 minuto sobre el recubrimiento del MDF.

Determinación de la reología

Se evalúa la reología del material empleando un reómetro TA Instruments AR 2000 en modo oscilatorio con una deformación del 0,1% y una frecuencia angular de 10 radianes por segundo. Se emplean placas paralelas con una velocidad de enfriamiento de 3°C por minuto a lo largo de un intervalo de temperaturas de 120°C a -50°C y una separación entre ellas de 1500 micras. Se mide el módulo de almacenaje antes de la exposición a la luz UV, 2 horas después de la exposición a la luz UV y después de otros 7 días de exposición a la temperatura/humedad del ambiente. Antes de la exposición a la luz UV, se introduce el material en forma de líquido. Para las mediciones 2 horas después de la exposición a luz UV y después de 7 días de reticulación con humedad, se preparan películas de 150 micras, se estiba un gran número de películas y se comprimen para llenar la separación entre las placas. Estas películas de 150 micras se preparan calentando previamente el adhesivo a 120°C y recubriendo con él un papel antiadhesivo de silicona. Se enfrían las películas rápidamente a temperatura ambiente y se exponen a la luz UV durante 1 minuto.

Determinación de la adhesión

Los adhesivos formulados, recogidos en la tabla 1, se calientan previamente a 120°C y con ellos se recubre un cartón de papel usado a temperatura ambiente con un peso de recubrimiento de 100 g/m². Opcionalmente se aplica la luz UV a la superficie durante 1 minuto y sobre la parte superior se coloca una segunda superficie de HPL (laminado de alta presión). Después de 7 días a la temperatura/humedad ambiental,

(a) se separan manualmente los sustratos y se anota la cantidad de cartón arrancado. Se recogen los datos en la tabla 2 como "Adhesión a t.amb. (% de fallo del sustrato)".

(b) en un ensayo aparte, se sigue sometiendo este montaje a un calentamiento a 80°C durante 7 horas, los sustratos calientes se separan inmediatamente a mano y se anota la cantidad de sustrato arrancado. Los datos se recogen en la tabla 2 como "Adhesión a 80°C (% de fallo del sustrato)".

(c) en un ensayo aparte, se sumerge el montaje en agua a temperatura ambiente durante 3 días, después se separan los sustratos manualmente y se anota la cantidad de cartón arrancado. Se recogen estos datos en la tabla 2 como "Adhesión/ resistencia al agua (% de fallo de sustrato)".

Exposición a la luz UV

Se exponen los adhesivos aplicados a la luz UV empleando un equipo de reticulación IST UV formado por una lámpara de Hg de presión media, dopado con Fe, de 200W de potencia y una cinta transportadora. Las condiciones se ajustan para conseguir una dosis medida de 500 mJ/cm² de radiación UVA.

Tabla 1

Composiciones de las formulaciones de la invención (ej. 1 y ej. 2) y comparativas (ref. 1, ref. 2 y ref. 3).

	ref. 1 ^{a)}	ref. 2 ^{b)}	ej. 1 ^{c)}	ref. 1 ^{a)}	ej. 2 ^{c)}
Modaflow	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Voranol P1010	--	--	--	18,9	18,9
Voranol P2000	38,7	38,2	38,2	17,24	17,24
Elvacite 2971	13,3	13,15	13,15	12,4	13,6
Elvacite 2903	11,7	11,5	11,5	10,9	12,0
Dynacol 7360	12,4	9,2	--	8,7	--
Dynacol 7380	0,9	3,9	--	3,7	--
UCN 100	--	--	11,2	--	11,0
Novares TK100	11,1	11,0	11,4	10,4	11,4
MDI	11,6	11,4	11,8	15,55	15,6
HEA	--	1,25	--	1,8	--
DMDEE	0,2	0,17	0,17	0,17	0,17
Irganox 1010	--	0,5	0,5	0,5	0,5

Irgacure 819	--	0,6	0,6	0,6	0,6
<p>a) la ref. 1 es una formulación con grupos funcionales isocianato, reticulable por humedad, sin grupos funcionales reticulables por exposición a la luz UV</p> <p>b) las ref. 2 y ref. 3 son formulaciones de reticulación dual UV/humedad, con grupos olefinicamente insaturados en posición terminal y grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad (grupos funcionales isocianato).</p> <p>c) las ej. 1 y ej. 2 son formulaciones de reticulación dual UV/humedad, con insaturación en la cadena y grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad (grupos funcionales isocianato), sin grupos olefinicamente insaturados en posición terminal.</p>					

Tabla 2

Propiedades medidas en varias condiciones de las formulaciones ensayadas de la tabla 1. Para determinar la viscosidad de la masa fundida, el tiempo abierto, la velocidad de pelado y los valores de adhesión, véase el texto.

	reticulación UV a)	reticulación humedad b)	ref. 1	ref. 2	ej. 1	ref. 3	ej. 2
viscosidad masa fundida a 120°C (cP)	N/A c)	N/A c)	12000	3500	15100	3400	18200
tiempo abierto [min]	no	no	7	8	10	7	11
	sí	no	N/A c)	7	6	2	7
velocidad de pelado a 50°C [mm/min]	no	no	>100	>100	80	>100	80
	sí	no	N/A c)	5	20	20	15
adhesión a t.amb. (% fallo sustrato)	no	sí	90	100	100	90	90
	sí	sí	N/A c)	100	100	80	90
adhesión a 80°C (% fallo sustrato)	no	sí	80	0	100	0	0
	sí	sí	N/A c)	40	80	80	80
adhesión/agua	no	sí	100	30	100	15	15
resistencia (% fallo sustrato)	sí	sí	N/A c)	90	100	10	60
<p>a) se aplica una dosis de radiación UVA de 500 mJ/cm²</p> <p>b) se ensayan los materiales después de permanecer durante 7 días a la temperatura/humedad del ambiente</p> <p>c) N/A significa "no aplicable"</p>							

5 Las composiciones ref. 2 y ref. 3 de reticulación dual UV/humedad presentan una elevada resistencia verde (baja velocidad de pelado), si se comparan con la ref. 1 de reticulación por humedad, pero la adhesión a 80°C y/o la resistencia al agua son peores.

10 Sin embargo, las composiciones ex. 1 y ex. 2 de la invención de reticulación dual UV/humedad, en las que los grupos funcionales reticulables por exposición a la luz UV están en la cadena y que no tienen grupos olefinicamente insaturados en posición terminal, poseen el mejor perfil de propiedades con ventajas sobre las de la técnica anterior, ya que poseen no solo una alta resistencia verde, sino también buena adhesión a 80°C y/o resistencia al agua. Además tienen una baja viscosidad de masa fundida y un buen tiempo abierto.

15 La reología de la formulación ej. 1 que contiene grupos insaturados en la cadena y grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad (grupos isocianato en posición terminal) se representa gráficamente en las figuras 1 y 2. Las mediciones se realizan en el material sin reticular (curva a), inmediatamente después de la reticulación por exposición a la luz UV (curva b) y después de la reticulación por humedad (curva c). En la figura 1 se representa el aumento de rigidez (G') y en la figura 2 la reducción de la tan delta (comportamiento similar a un líquido).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición reactiva sin disolventes, que contiene por lo menos un fotoiniciador y un polímero A, capaz de reaccionar por exposición a la radiación UV empleando un fotoiniciador y opcionalmente otros componentes, caracterizada porque el polímero A contiene por lo menos un grupo de cadena olefínicamente insaturada y porque el polímero A y/o un polímero B contienen además
- a) por lo menos dos grupos capaces de reaccionar en presencia de humedad, y/o
- b) por lo menos dos grupos olefínicamente insaturados en posición terminal, y/o
- c) por lo menos un grupo capaz de reaccionar en presencia de humedad y por lo menos un grupo olefínicamente insaturado en posición terminal.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero A es un poliéster de cadena olefínicamente insaturada, poliuretano y/o poliamida y tiene por lo menos un grupo hidroxilo, carboxilo, amina, isocianato, alcoxisilano y/o grupos terminales olefínicamente insaturados.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el grupo de cadena olefínicamente insaturada es adyacente por lo menos a un grupo carbonilo, carboxilo, amida y/o éster, en particular adyacente por lo menos a un grupo éster y/o amida.
- 20 4. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque el polímero A es 1) un producto de reacción A1 entre i) un ácido dicarboxílico insaturado, un éster de ácido dicarboxílico insaturado y/o un anhídrido dicarboxílico insaturado y ii) por lo menos un poliol, poliamina y/o politiol y iii) opcionalmente por lo menos un ácido dicarboxílico saturado o aromático, un éster de ácido dicarboxílico saturado o aromático y/o un anhídrido dicarboxílico saturado o aromático y/o 2) un producto de reacción A2 entre A1 y por lo menos un compuesto que tenga por lo menos dos grupos isocianato y/o 3) un producto de reacción A3 entre A2 y iv) por lo menos un compuesto que sea capaz de reaccionar con un grupo isocianato y de reaccionar en presencia de humedad y/o que contenga por lo menos un grupo olefínicamente insaturado.
- 25 5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque el ácido dicarboxílico insaturado es el ácido maleico, el ácido fumárico y/o el ácido itacónico, el éster de ácido dicarboxílico insaturado es un éster de alquilo de C₁ a C₁₂ de un ácido dicarboxílico y el anhídrido dicarboxílico insaturado es el anhídrido maleico y/o itacónico.
6. Composición según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizada porque por lo menos un poliol y/o poliamina es un poliol y/o poliamina de C₂ a C₄₀, con preferencia de C₂ a C₂₄ y/o de C₃₂ a C₄₀, en particular de C₂ a C₁₂ y/o de C₃₆.
- 30 7. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 4 a 6, caracterizada porque el ácido, éster y/o anhídrido dicarboxílico saturado o aromático opcional es un ácido dicarboxílico, un anhídrido dicarboxílico y/o un éster de alquilo de C₁ a C₁₂ de ácido dicarboxílico saturado o aromático de C₂ a C₄₀, con preferencia de C₂ a C₂₄ y/o de C₃₂ a C₄₀, en particular de C₂ a C₁₂ y/o de C₃₀.
- 35 8. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el peso molecular Mn del polímero A y/o del polímero B se sitúa entre 500 y 100.000, con preferencia entre 1.000 y 75.000, en particular entre 1.000 y 50.000.
9. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el grupo capaz de reaccionar en presencia de humedad es un grupo isocianato y/o alcoxisilano.
10. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el grupo olefínicamente insaturado en posición terminal es un grupo (met)-acrilato, vinil-fenilo y/o a vinil-éter.
- 40 11. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción molar entre la suma de grupos olefínicamente insaturados de la composición reactiva y la suma de grupos reticulables por humedad de la composición reactiva es de 1 a 1 o mayor, con preferencia de 3 a 1 o mayor, en particular en torno a 9 : 1 o mayor.
- 45 12. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizada porque la proporción molar entre la suma de grupos olefínicamente insaturados de la composición reactiva y la suma de grupos reticulables por humedad de la composición reactiva es de 1 a 1 o menor, con preferencia de 0,75 a 1 o menor, en particular de 0,5 : 1 o menor.
13. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el fotoiniciador es un iniciador de radicales libres y/o un iniciador catiónico.
- 50 14. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los demás componentes opcionales son adherentes, promotores de adhesión, agentes humectantes, monómeros, pigmentos,

cargas de relleno, estabilizantes, ceras, copolímeros EVA, polímeros no reactivos, plastificantes, antioxidantes y/o compatibilizantes.

5 15. Composición según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque es una composición adhesiva reactiva, en particular un adhesivo termofusible reactivo o un adhesivo líquido reactivo sin disolventes, o una composición reactiva de recubrimiento, en particular un recubrimiento termofusible reactivo o un recubrimiento líquido reactivo sin disolventes.

16. Uso de la composición según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 15 como adhesivo para unir entre sí dos sustratos, dichos sustratos pueden ser iguales o diferentes; o como recubrimiento.

10 17. Uso según la reivindicación 16 como adhesivo para pegar dos sustratos entre sí, caracterizado porque la composición 1) se aplica en forma líquida sobre uno de los sustratos, 2) opcionalmente se ajusta la temperatura, opcionalmente por exposición a la radiación infrarroja, hasta aprox. 60°C o superior, 3) se irradia, 4) se coloca encima de él otro sustrato que puede ser del mismo tipo o diferente y 5) opcionalmente se somete a condiciones de exposición a la humedad, se deja enfriar la composición y se deja reticular para que adopte la forma sólida irreversible.

15 18. Uso según la reivindicación 16 para recubrir la superficie de un sustrato, caracterizado porque la composición 1) se aplica en forma líquida sobre dicho sustrato, 2) opcionalmente se ajusta la temperatura, opcionalmente por exposición a la radiación infrarroja, hasta aprox. 60°C o superior, 3) se irradia y opcionalmente 4) se somete a condiciones de exposición a la humedad, se deja enfriar la composición y se deja que reticule para adoptar la forma sólida irreversible.

19. Uso según por lo menos una de las reivindicaciones de 16 a 18 sin radiación UV.

20 20. Uso según por lo menos una de las reivindicaciones de 16 a 19, caracterizado porque el sustrato es papel, madera, metal, cerámica, uno o diferentes polímeros sintéticos, vidrio, tejidos y/o textiles.

Fig. 1

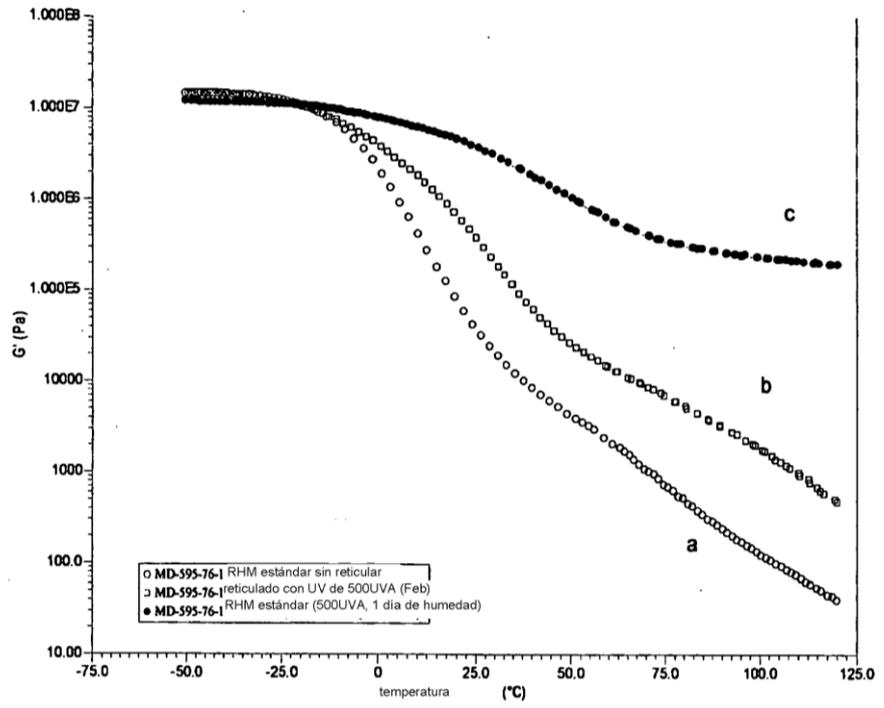


Fig. 2

