

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 302**

51 Int. Cl.:
C09J 151/06 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09179940 .3**
96 Fecha de presentación: **18.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2336261**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Composiciones de adhesivo termofusible con buena adhesión tanto a sustratos polares como a sustratos apolares**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2012

73 Titular/es:
Sika Technology AG
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es:
Paschkowski, Kai y
Janke, Doreen

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 302 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

Composiciones de adhesivo termofusible con buena adhesión tanto a sustratos polares como a sustratos apolares.

Campo técnico

5 La invención se refiere al campo de los adhesivos termofusibles, en particular para pegar sustratos apolares con sustratos polares.

Estado de la técnica

10 Los adhesivos termofusibles son conocidos desde hace tiempo. Sin embargo, cuando se aplica el adhesivo fundido en una capa delgada surge el grave problema de que estos adhesivos tienen un tiempo abierto reducido, es decir, en capas delgadas el adhesivo se enfría, y por tanto se solidifica, de manera tan rápida que el adhesivo deja de mojar la superficie del elemento a unir, y en consecuencia ya no se puede formar la unión pegada. Esto ocurre especialmente en el caso de adhesivos termofusibles que se basan en termoplastos amorfos. Otro inconveniente de este tipo de adhesivos termofusibles lo constituye el problema de que los adhesivos siguen siendo termoplásticos después de la aplicación. Esto da lugar a que el adhesivo de una unión pegada se funde de nuevo cuando se calienta dicha unión pegada, con lo cual la unión se destruye si está sometida a esfuerzo.

15 Los adhesivos termofusibles de poliuretano son adhesivos termofusibles reactivos, y se prefieren porque, después de su aplicación, reaccionan con la humedad y se reticulan, permitiendo así realizar uniones pegadas muy estables frente al calor. Sin embargo, estos adhesivos son extremadamente blandos inmediatamente después de aplicados, y sólo desarrollan su consistencia a medida que transcurre el tiempo, es decir, cuando se reticulan. Así pues, en capas delgadas los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivos presentan un tiempo abierto prolongado, pero tienen el gran problema de una consistencia inicial escasa.

20 Los adhesivos termofusibles basados en poli- α -olefinas injertadas con silano son conocidos para el experto a partir de los documentos US 5,994,747 y DE 40 00 695 A1, por ejemplo. Estos adhesivos presentan propiedades muy interesantes ya que, por una parte, estos adhesivos termofusibles son también adhesivos termofusibles reactivos, lo que asegura que pueden conseguir una elevada resistencia y gran estabilidad frente al calor. Por otra parte, la consistencia inicial también es muy alta. Sin embargo, en capas delgadas estos adhesivos presentan también un tiempo abierto muy corto, lo que ha resultado inconveniente hasta ahora para su uso como adhesivos para estratificados sin una reactivación previa (una nueva fusión).

25 No obstante, estos adhesivos continúan teniendo algunos inconvenientes. En particular, es verdad que presentan en general una buena adhesión a superficies apolares, tales como polipropileno o polietileno, pero por otro lado la adhesión a sustratos polares es, contrariamente, muy baja.

30 El documento EP 2 113 545 A1 describe un adhesivo termofusible reactivo que presenta un prolongado tiempo abierto y una buena adhesión a sustratos apolares, pero muestra sólo una adhesión reducida a sustratos polares.

Sin embargo, para garantizar la unión de sustratos polares y apolares es requisito imprescindible una buena adhesión a ambos sustratos.

35 Exposición de la invención

Por tanto, es misión de la presente invención proporcionar un adhesivo termofusible que se adhiera bien tanto a sustratos polares como a sustratos apolares, presente un tiempo abierto prolongado incluso en películas delgadas, y que sin embargo desarrolle rápidamente una consistencia temprana elevada.

40 Otros aspectos de la invención son objeto de otras reivindicaciones independientes. Formas de realización particularmente preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Formas de realizar la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a composición de adhesivo termofusible. Esta composición de adhesivo termofusible comprende

- 45 a) al menos una poli- α -olefina (**P**) injertada con silano termoplástica, sólida a 25°C;
- b) al menos un producto de reacción (**RP**) de un poliisocianato con un silano (**S**) reactivo con isocianato;

en donde el silano (**S**) reactivo con isocianato tiene exactamente un grupo reactivo con grupos isocianato que está seleccionado de los grupos consistentes en grupo hidroxilo, grupo mercapto y grupo amino, y en donde el producto de reacción tiene un peso molecular M_w inferior a 1.500 g/mol.

En el presente documento se entiende por " α -olefina" la definición usual de un alqueno de fórmula empírica C_xH_{2x}

(siendo x el número de átomos de carbono), que tiene un doble enlace C-C en el primer átomo de carbono (el carbono α). Son ejemplos de α -olefinas el etileno, propileno, 1-buteno, 2-metil-1-propeno (= isobutileno), 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Así, por ejemplo, ni el 1,3-butadieno ni el 2-buteno o el estireno constituyen α -olefinas en el sentido del presente documento.

- 5 En este documento se entiende por "poli- α -olefinas" la definición usual de homopolímeros de α -olefinas y copolímeros de varias α -olefinas diferentes. Contrariamente a otras poliolefinas, presentan una estructura amorfa.

En el presente documento, los nombres de sustancias que comienzan por "poli", tales como polioli, poliisocianato o similares, designan sustancias que contienen formalmente en cada molécula dos o más de los grupos funcionales que se encuentran en sus nombres.

- 10 En el presente documento, el término "poliisocianato" comprende compuestos con dos o más grupos isocianato.

En el presente documento, con el término "silano" se designa un compuesto que contiene silicio en el cual el átomo de silicio tiene al menos un grupo alcoxi, y en particular dos o tres, y también es portador de al menos un radical orgánico unido directamente y por lo tanto tiene al menos un enlace Si-C. Análogamente, el término "grupo silano" designa al grupo que contiene silicio que está unido al radical orgánico del silano. Los silanos, y respectivamente sus grupos silano, tienen la propiedad de hidrolizarse al contacto con la humedad y liberar así el alcohol correspondiente. Por consiguiente, en especial siloxanos o siliconas no han de ser considerados silanos en el sentido de la presente invención.

En el presente documento, las denominaciones en negrita tales como **P**, **PR**, **S**, **P'**, **S1**, **S2**, **K**, **K'** o similares sirven exclusivamente para la mejor comprensión e identificación de la lectura.

- 20 La composición de adhesivo termofusible contiene una poli- α -olefina (**P**) injertada con silano termoplástica, que es sólida a 25°C.

Preferiblemente, la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano tiene una temperatura de reblandecimiento entre 60°C y 160°C, en particular entre 80°C y 140°C, preferiblemente entre 90°C y 120°C.

- 25 El punto de reblandecimiento se mide en este caso mediante el método de anillo y bola, por ejemplo conforme a la norma DIN EN 1238.

Tales poli- α -olefinas (**P**) injertadas con silano son bien conocidas para el experto. Se pueden obtener, por ejemplo, mediante el injerto de silano insaturado tal como viniltrimetoxisilano, en una poli- α -olefina. Una descripción detallada de la preparación de tales poli- α -olefinas injertadas con silano se encuentra publicada, por ejemplo, en los documentos US 5,994,747 y DE 40 00 695 A1.

- 30 Preferiblemente, la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano es un copolímero o terpolímero injertado con silano de al menos uno de los monómeros que están seleccionados del grupo consistente en etileno, propileno, butileno e isobutileno. Es particularmente adecuado como poli- α -olefina (**P**) injertada con silano un polietileno o polipropileno injertado con silano.

- 35 Ha resultado ser particularmente ventajoso que la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano sea una poli- α -olefina atáctica (APAO, por sus siglas en inglés) injertada con silano.

En una realización preferida, la poli- α -olefina (**P**) ha sido preparada por injerto de silanos en una poli- α -olefina, que a su vez ha sido preparada según el procedimiento de Ziegler-Natta.

- 40 Además, la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano puede ser una poli- α -olefina injertada con silano que ha sido preparada mediante un catalizador de metaloceno, en la cual se han injertado grupos silano. En particular, se trata de homopolímeros de polipropileno u homopolímeros de polietileno injertados con silano.

- 45 El grado de injerto de la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano es ventajosamente mayor de 1% en peso de silano, en particular mayor de 3% en peso de silano, basado en el peso de la poli- α -olefina. Preferiblemente, este grado de injerto se sitúa entre 2 y 15% en peso, preferiblemente entre 4 y 15% en peso, más preferiblemente entre 8 y 12% en peso. Si para la poli- α -olefina injertada con silano se emplean poli- α -olefinas preparadas mediante catalizadores de metaloceno, el grado de injerto máximo se sitúa preferiblemente entre 8 y 12% en peso.

Resulta particularmente ventajoso que la composición de adhesivo termofusible contenga al menos dos poli- α -olefinas (**P**) injertadas con silano diferentes.

- 50 Ha demostrado ser especialmente ventajoso que la composición de adhesivo termofusible tenga al menos una poli- α -olefina (**P**) que haya sido preparada por injerto de silanos en una poli- α -olefina que a su vez haya sido preparada por el procedimiento de Ziegler-Natta, y al menos una poli- α -olefina (**P**) injertada con silano que sea una poli- α -olefina preparada utilizando catalizadores de metaloceno, en la cual se han injertado grupos silano.

La proporción de todas las poli- α -olefinas (**P**) injertadas con silano asciende típicamente por encima de 40% en peso, preferiblemente a 50 hasta 80% en peso.

Ha resultado ventajoso que la composición de adhesivo termofusible comprenda además una poli- α -olefina (**P'**) termoplástica sólida a temperatura ambiente, en particular una poli- α -olefina (APAO) atáctica.

- 5 Preferiblemente, las poli- α -olefinas (**P'**) atácticas termoplásticas sólidas tienen un punto de reblandecimiento por encima de 90°C, en particular entre 90°C y 130°C. En particular, el peso molecular M_n se sitúa entre 7.000 y 25.000 g/mol. Puede ser ventajoso que para la producción de las poli- α -olefinas (**P'**) atácticas se utilicen catalizadores de metalloceno.

- 10 Se prefiere especialmente una relación en peso entre poli- α -olefina (**P**) injertada con silano sólida y poli- α -olefina (**P'**) termoplástica sólida entre 1:1 y 20:1. Ha resultado ser particularmente adecuada una proporción de poli- α -olefina (**P'**) termoplástica sólida de 5 a 40% en peso, preferiblemente de 15 a 35% en peso, referida a la composición de adhesivo termofusible.

- 15 La composición de adhesivo termofusible comprende además al menos un producto de reacción (**RP**) de un poliisocianato con un silano (**S**) reactivo con isocianato. Aquí, es esencial para la esencia de la invención que el silano (**S**) reactivo con isocianato tenga exactamente un grupo reactivo con isocianato, que está seleccionado de los grupos consistentes en grupo hidroxilo, grupo mercapto y grupo amino, y en donde el producto de reacción tiene un peso molecular M_w inferior a 1.500 g/mol.

- 20 Así, en particular, por un lado no son adecuados silanos reactivos con isocianato que tengan varios grupos reactivos con isocianato, tales como, por ejemplo, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano. En concreto, si se utilizasen tales silanos, los poliisocianatos reaccionarían de manera múltiple y para dar productos muy reticulados.

Por otro lado, no son adecuados como producto de reacción (**RP**), en particular, productos de reacción entre poliisocianato y silano reactivo con isocianato que tengan un peso molecular elevado (es decir, peso molecular

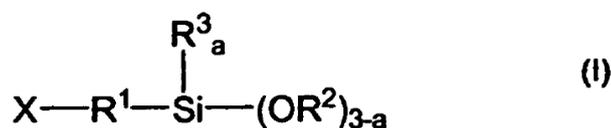
- 25 $M_w > 1500$ g/mol). En particular, son inadecuados prepolímeros de poliuretano terminados con silano (abreviados a menudo S-PUR), tales como los frecuentemente empleados en sellantes de poliuretano que endurecen a temperatura ambiente. Si se emplean solos tales productos de reacción de alto peso molecular, es decir, sin la combinación con los productos de la reacción (**RP**) de acuerdo con la invención, entonces las composiciones de adhesivo termofusible correspondientes no tienen adherencia a sustratos polares, o al menos ésta es insuficiente, como se discutirá con mayor detalle más adelante.

- 30 Resulta ventajoso que el producto de reacción (**RP**) no incremente la viscosidad de la composición de adhesivo termofusible, o bien lo haga sólo ligeramente. Por tanto, es particularmente ventajoso que el producto de reacción (**RP**) tenga una viscosidad lo más baja posible, en particular inferior a 1 Pa·s a 40°C.

El producto de reacción (**RP**) se emplea en particular en una cantidad de 3 - 50% en peso, preferiblemente 4 - 20% en peso, y más preferiblemente 4 - 10% en peso, basada en el total de composición de adhesivo termofusible empleada.

- 35 Se ha encontrado, además, que el tiempo abierto sólo se ve reducido marginalmente por la adición del producto de reacción (**RP**).

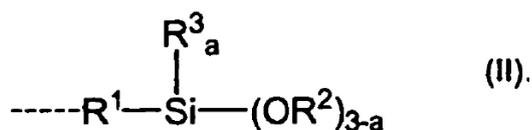
En cuanto al silano (**S**) reactivo con isocianato adecuado para la formación del producto de reacción (**RP**) se trata en particular de un compuesto de la fórmula (I).



- 40 En ésta, R^1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado, eventualmente cíclico, con 1 a 20 átomos de C, eventualmente con porciones aromáticas. Además, R^2 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, en particular un grupo metilo o etilo, o bien un grupo acilo. R^3 representa un grupo alquilo con

- 45 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo. Además, a representa uno de los valores 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1. Muy preferiblemente, a representa 0. Por último, X representa un grupo reactivo con isocianato que está seleccionado del grupo consistente en -OH, -SH, -NH₂ y -NHR⁴.

En este caso, R^4 representa, o bien a su vez un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, o bien un radical cicloalifático o aromático con 6 a 12 átomos de C. Como alternativa, R^4 representa un sustituyente de la fórmula (II).



Las líneas a trazos en las fórmulas contenidas en el presente documento representan en cada caso el enlace entre un sustituyente y el radical molecular correspondiente.

5 En particular, son silanos (**S**) reactivos con isocianato adecuados: 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, 4-aminobutil-trimetoxisilano, 4-amino-butil-dimetoximetilsilano, 4-amino-3-metilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-dimetoximetilsilano, 2-aminoetil-trimetoxisilano, 2-aminoetil-dimetoximetilsilano, aminometil-trimetoxisilano, aminometil-dimetoximetilsilano, aminometil-metoxidimetilsilano, 7-amino-4-oxaheptildimetoximetilsilano,

10 N-(metil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, bis-[3-(triethoxisilil)-propil]-amina;

3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriisopropoxisilano, 3-mercapto-propildietoximetilsilano, 3-mercapto-propildimetoximetilsilano, 3-mercaptopropildiisopropoximetilsilano, 3-mercaptometiltrimetoxisilano, 3-mercaptometil-triethoxisilano, 3-mercaptometiltriisopropoxisilano, mercaptometil-dimetoximetilsilano, mercaptometil-dietoximetilsilano, 3-mercaptopropil-metildimetoxisilano, 3-mercaptopropil-metoxi(1,2-
15 -etilendioxi)-silano, 3-mercaptopropil-metoxi (1,2-propilendioxi)-silano, 3-mercaptopropil-etoxi(1,2-propilendioxi)-silano, 3-mercaptopropil-dimetoximetilsilano, 3-mercaptopropil-dietoximetilsilano, 3-mercapto-2-metilpropil-trimetoxisilano y 4-mercapto-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano.

Son silanos (**S**) reactivos con isocianato preferidos el 3-mercaptopropiltriethoxisilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, más preferiblemente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

20 En cuanto al poliisocianato empleado para preparar el producto de reacción (**RP**) son adecuados 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI) y cualesquiera mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y cualesquiera mezclas de estos isómeros (MDI), mezclas de MDI y homólogos de MDI (MDI polímero ó PMDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametil-1,5-diisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI),
25 1,12-dodecametilendiisocianato, ciclohexan-1,3- y ciclohexan-1,4-diisocianato y cualesquiera mezclas de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforondiisocianato ó IPDI), perhidro-2,4'- y -4,4'-difenilmetandiisocianato (HMMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), m- y p-xililendiisocianato (m- y p-XDI), m-tetrametil-1,3- y m-tetrametil-1,4-xililendiisocianato y p-tetrametil-1,3- y m-tetrametil-1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI).

30 Otros poliisocianatos adecuados son los isocianuratos y biurets de estos poliisocianatos que se acaban de mencionar.

En cuanto al poliisocianato empleado para preparar el producto de reacción (**RP**) son particularmente adecuados poliisocianatos que están seleccionados del grupo consistente en 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI), 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforondiisocianato ó IPDI); isocianuratos de MDI, TDI, HDI ó IPDI, y biurets de MDI, TDI, HDI y/o IPDI.

40 Para la formación del producto de reacción (**RP**) se hacen reaccionar mutuamente, de manera en sí conocida, al menos un silano (**S**) reactivo con isocianato y al menos un poliisocianato. Si la reacción se realiza con un exceso estequiométrico de los grupos isocianato con respecto al grupo reactivo con grupos isocianato del silano (**S**) reactivo con isocianato no reaccionan todos los grupos isocianato, es decir, el producto de reacción (**RP**) tiene tanto grupos isocianato como grupos silano. En el caso preferido de que el poliisocianato sea un diisocianato y el silano reactivo con isocianato sea portador de un grupo silano, esto significa que el producto de reacción (**RP**) formado es portador de exactamente un grupo silano y un grupo isocianato.

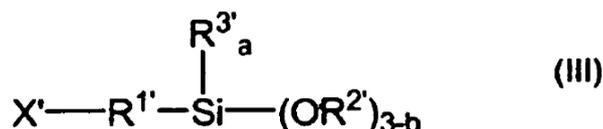
45 Se prefiere, no obstante, que la reacción discurra estequiométricamente, más preferiblemente con un defecto estequiométrico de los grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos con grupo isocianato del silano (**S**) reactivo con isocianato. Esto garantiza que sustancialmente todos los grupos isocianato reaccionan.

Así, el producto de reacción (**RP**) de un poliisocianato con un silano (**S**) reactivo con isocianato preferiblemente no presenta ningún grupo isocianato.

50 Son productos de reacción (**RP**) preferidos los productos de reacción de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI) con un 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano ó 3-mercaptopropil-dimetoximetilsilano.

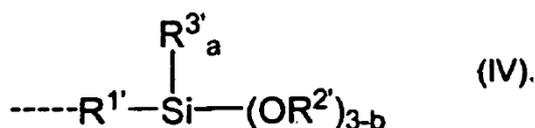
El producto de reacción (**RP**) más preferido es un producto de reacción de 4,4'-, 2,4'- ó 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI) con un 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano ó 3 mercaptopropil-dimetoximetilsilano, preparado con un exceso estequiométrico de los grupos reactivos con isocianato del silano (**S**) reactivo con isocianato con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato.

- 5 Además, la composición de adhesivo termofusible puede tener adicionalmente al menos un inductor de adhesión de la fórmula (III).



10 En ella, R^{1'} representa un grupo alquileo lineal o ramificado, eventualmente cíclico, con 1 a 20 átomos de C, eventualmente con porciones aromáticas y/o heteroátomos, en particular en forma de átomos de nitrógeno de amina. R^{2'} representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, en particular un grupo metilo o etilo, o bien un grupo acilo, y R^{3'} representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo. Además, b representa uno de los valores 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1. Muy preferiblemente, b vale 0. Por último, X' representa un grupo que está seleccionado del grupo consistente en -OH, -SH, -NH₂, -NHR^{4'}, grupo glicidilo, (met)acriloxi, acilto y vinilo.

- 15 Por su parte, R^{4'} representa, o bien un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, o bien un radical cicloalifático o aromático con 6 a 12 átomos de C. Como alternativa, R^{4'} representa un sustituyente de la fórmula (IV).



El inductor de adhesión de la fórmula (III) es en particular un inductor de adhesión que está seleccionado del grupo consistente en:

- 20 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano;
3-metacriloxipropiltrialcoxisilanos, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano;
3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 4-aminobutil-trimetoxisilano, 4-aminobutil-dimetoximetilsilano, 4-amino-3--metilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-dimetoximetilsilano,
25 2-aminoetil-trimetoxisilano, 2-aminoetil-dimetoximetilsilano, aminometil-trimetoxisilano, aminometil-dimetoximetil-silano, aminometilmetoxidimetilsilano, 7-amino-4-oxaheptil-dimetoximetilsilano, N-(metil)-3-aminopropiltrimetoxi-silano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, bis-[3-(triethoxisilil)-propil]-amina,
30 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropil-metildimetoxisilano;
3-aciltoipropiltrimetoxisilano;
viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano.

35 Si es el inductor de adhesión de la fórmula (III) es un silano (**S**) reactivo con isocianato de la fórmula (I), este inductor de adhesión puede ser incorporado posteriormente en la composición de adhesivo termofusible, o bien puede ser incorporado ya en la preparación del producto de reacción (**RP**). Concretamente, si en la preparación del producto de reacción se emplea un exceso estequiométrico del silano (**S**) reactivo con isocianato de la fórmula (I), el exceso de silano (**S**) reactivo con isocianato utilizado queda inevitablemente en la mezcla de reacción del producto de reacción (**RP**), y se puede emplear así, sin separación del producto de reacción (**RP**) resultante, para la
40 composición de adhesivo termofusible.

Típicamente, la cantidad de todos los inductores de adhesión de la fórmula (III) se sitúa por debajo de 10% en peso, en particular entre 0,1 y 8% en peso, preferiblemente entre 0,2 y 6% en peso, referida al peso de la composición de adhesivo termofusible.

La composición de adhesivo termofusible contiene además, preferiblemente, al menos una resina (**H**) que tiene un punto de fusión o punto de reblandecimiento entre -10°C y 95°C. Debido al hecho de que la resina (**H**) se encuentra a la temperatura ambiente (23°C) muy cerca del punto de fusión o punto de reblandecimiento, a la temperatura ambiente o bien ya es líquida o bien es muy blanda. La resina puede ser una resina natural o una resina sintética.

- 5 En particular, tales resinas (**H**) son compuestos de peso molecular medio a alto, de las clases de las parafinas, resinas de hidrocarburos, poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poli(met)acrilatos o aminoresinas.

La resina (**H**) tiene preferiblemente un punto de fusión o punto de reblandecimiento entre 0°C y 95°C, en particular entre 10°C y 25°C.

- 10 En una realización preferida, la resina (**H**) es una resina de hidrocarburo, en particular una resina de hidrocarburo C₅-C₉ alifática o una resina de hidrocarburo C₅-C₉ modificada aromáticamente.

Ha resultado particularmente adecuada como resina (**H**) una resina de hidrocarburo C₅-C₉ alifática que se comercializa con el nombre comercial de Wingtack® 10 ó Wingtack® 86 por la empresa Cray Valley.

- 15 Otras resinas adecuadas son, por ejemplo, resinas politerpénicas, tales como las comercializadas, por ejemplo, como Sylvares® TR A25 de Arizona Chemical, USA, ésteres de colofonia y ésteres de resina de tall, tales como las comercializadas como Sylvatac® RE 12, Sylvatac® RE 10, Sylvatac® RE 15, Sylvatac® RE 20, Sylvatac® RE 25 ó Sylvatac® RE 40 por Arizona Chemical, USA.

Otras resinas adecuadas son, por ejemplo Escorez™ 5040 (Exxon Mobil Chemical).

Otras resinas de hidrocarburos adecuadas como resinas son, por ejemplo, Picco A10 (Eastman Kodak) y Regalite R1010 (Eastman Kodak).

- 20 La proporción de todas las resinas (**H**) asciende típicamente a 5 - 30% en peso, en particular 8 - 20% en peso, referida a la composición de adhesivo termofusible.

Además, la composición de adhesivo termofusible adicional puede contener también al menos un prepolímero de polioxialquileno con funcionalidad silano.

- 25 Tales prepolímeros de polioxialquileno con funcionalidad silano son conocidos por su empleo frecuente en sellantes de poliuretano que endurecen a temperatura ambiente.

En una forma de realización, el prepolímero de polioxialquileno con funcionalidad silano es un polímero de poliuretano con funcionalidad silano (**STP1**), que se puede obtener mediante la reacción de un silano que tiene al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, con un polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato. El polímero de poliuretano que contiene grupos isocianato se puede obtener a su vez por reacción de al menos un polioxialquilenpoliol con al menos un poliisocianato, en especial los que se han descritos anteriormente para la preparación del producto de reacción (**RP**). Los polioxialquilenpolioles, también denominados poliéterpolioles o oligoeteroles, son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, oxetano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, eventualmente polimerizados con la ayuda de una molécula iniciadora que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos, tales como por ejemplo agua, amoníaco o compuestos con varios grupos OH ó NH tales como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, los dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isómeros, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos, octanodiolos, nonanodiolos, decanodiolos, undecanodiolos isómeros, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina, y mezclas de los compuestos antes mencionados. Se pueden utilizar tanto polioxialquilenpolioles que tienen un bajo grado de insaturación (medido según la norma ASTM D2849-69 y expresado en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (mEq/g)), preparados, por ejemplo, con la ayuda de los denominados catalizadores de complejo de cianuro de doble metal (catalizadores DMC), como también polioxialquilenpolioles con un mayor grado de insaturación, por ejemplo preparados con ayuda de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH, CsOH o alcoholatos alcalinos.

- 45 Son particularmente adecuados polioxialquilenodioles o polioxialquilentrioles, en particular polioxietilen- y polioxipropilen-dioles y -trioles. Son especialmente adecuados polioxialquilen-dioles y -trioles con un grado de insaturación inferior a 0,02 mEq/g, y con un peso molecular en el intervalo de 1.000 - 30.000 g/mol, y también polioxipropilen-dioles y trioles con un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol.

- 50 En otra forma de realización, el prepolímero de polioxialquileno con funcionalidad silano es un polímero de poliuretano con funcionalidad silano (**STP2**), que se puede obtener mediante la reacción de un isocianatosilano con un prepolímero de polioxialquileno, que tiene grupos funcionales terminales reactivos frente a grupos isocianato, en particular grupos hidroxilo, grupos mercapto y/o grupos amino. Preferiblemente, el prepolímero de polioxialquileno es un polioxialquilenpoliol, tal como se ha divulgado para la preparación del polímero de poliuretano con funcionalidad silano (**STP1**) que se acaba de describir.

- Finalmente, en otra realización el prepolímero de polioxiálquileno con funcionalidad silano es un prepolímero de polioxiálquileno con funcionalidad silano (**STP3**), que se puede obtener mediante una reacción de hidrosililación de prepolímero de polioxiálquileno con enlaces dobles terminales, por ejemplo en particular de polímeros de polioxiálquileno terminados con alilo, por ejemplo tal como se describe en los documentos US 3,971,751 y US 6,207,766, cuya divulgación se incluye junto con la presente. Por ejemplo, están comercialmente disponibles polímeros con funcionalidad silano (**STP3**) adecuados bajo el nombre comercial MS-Polymer[®], especialmente los MS-Polymer[®] S203H, S303H, S227, S810, MA903 y S943, Silyl[®] SAX220, SAX350, SAX400 y SAX725, Silyl[®] SAT350 y SAT400, así como XMAP[®] SA100S y SA310S de la empresa Kaneka Corp., Japón, y bajo el nombre comercial Excestar[®] S2410, S2420, S3430, S3630, W2450 y MSX931 de la empresa Asahi Glass Co., Ltd., Japón.
- 5 Típicamente, la cantidad de todos estos prepolímeros de polioxiálquileno con funcionalidad silano se sitúa por debajo de 50% en peso, en particular entre 1 y 40% en peso, preferiblemente entre 5 y 30% en peso, referida al peso de la composición de adhesivo termofusible.
- En caso necesario, la composición de adhesivo termofusible puede contener también otros polímeros termoplásticos adicionales. Estos son en particular poliésteres termoplásticos (TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU) y homopolímeros o copolímeros de al menos un monómero que está seleccionado del grupo consistente en etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos superiores y ésteres de ácido (met)acrílico. Son particularmente adecuados como tal polímero termoplástico adicional los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA). Por supuesto, estos polímeros termoplásticos también pueden estar injertados.
- 15 Preferiblemente, la composición de adhesivo termofusible contiene además al menos un catalizador que cataliza la reacción de grupos isocianato y/o grupos silano, en particular en una cantidad de 0,01 - 6,0% en peso, preferiblemente 0,01 - 5% en peso, más preferiblemente 0,1 - 1,5%, referida a la composición de adhesivo termofusible. Son adecuados como tales catalizadores en particular ésteres de ácido fosfórico o compuestos de organoestaño, preferiblemente dilaurato de dibutilestaño (DBTL).
- 20 Además, la composición de adhesivo termofusible puede incluir otros componentes. Como componentes adicionales son adecuados, en particular, componentes que están seleccionados del grupo que comprende plastificantes, Inductores de adhesión, absorbentes de UV, estabilizantes frente al UV y al calor, abrillantadores ópticos, fungicidas, pigmentos, colorantes, cargas y agentes secantes.
- En una forma de realización particularmente preferida, la composición de adhesivo termofusible tiene la siguiente composición:
- 30 a) 30 - 95% en peso, en particular 35 - 95% en peso, preferiblemente 50 - 80% en peso de la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano termoplástica, sólida a 25°C;
- b) 3 - 50% en peso, en particular 4 - 10% en peso, del producto de reacción (**RP**)
- c) 0 - 60% en peso, en particular 1 - 30% en peso, de al menos un material de carga;
- 35 d) 0 - 5% en peso, en particular 0,05 - 2% en peso, preferiblemente 0,07 - 1% en peso, de al menos un catalizador para la hidrólisis de los grupos silano;
- e) 0 - 30% en peso, en particular 5 - 30% en peso, preferiblemente 8 - 20% en peso, de al menos una resina (**H**).
- Bajo la influencia del agua, especialmente en forma de humedad atmosférica, los grupos silano de la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano se hidrolizan a grupos silanol (-SiOH), que a su vez reaccionan entre sí y, formando grupos siloxano (-Si-O-Si-), conducen a la reticulación de la composición de adhesivo termofusible. Tales composiciones de adhesivo termofusible se denominan adhesivos termofusibles reactivos.
- Por consiguiente, resulta ventajoso cuidar de que para la fabricación de la composición de adhesivo termofusible se utilicen materias primas que estén lo más secas que sea posible, y que en lo posible se proteja a los adhesivos del contacto con el agua o la humedad atmosférica durante la fabricación, almacenamiento y aplicación.
- 45 En principio, la preparación se lleva a cabo de manera convencional, conocida por el experto para adhesivos termofusibles.
- Los composiciones de adhesivos termofusibles puede ser licuadas por calentamiento, con lo cual se funden los componentes termoplásticos. La viscosidad de las composiciones de adhesivo termofusible debe estar ajustada a la temperatura de aplicación. Típicamente, la temperatura de aplicación se sitúa en 100 a 200°C. A esta temperatura el adhesivo es fácil de procesar. La viscosidad asciende preferiblemente, en este intervalo de temperatura, a 1.500 - 50.000 mPa.s. Si fuera sustancialmente superior, la aplicación sería muy difícil. Si fuera sustancialmente inferior, el adhesivo sería tan fluido que durante la aplicación se escaparía de la superficie del material a unir antes de que se
- 50

solidificara por enfriamiento.

5 La solidificación y endurecimiento del adhesivo causados por el enfriamiento originan un rápido desarrollo de la consistencia y una elevada resistencia adhesiva inicial de la unión adhesiva. Cuando se emplea un adhesivo se ha de cuidar que la pegadura tenga lugar dentro del período en el cual el adhesivo todavía no está demasiado frío, es decir la pegadura debe realizarse mientras el adhesivo es aún líquido, o al menos es aún pegajoso y deformable. Además de este tipo físico de solidificación, incluso después del enfriamiento el adhesivo continúa reticulándose por la influencia del agua, en particular la humedad atmosférica, y así en un breve plazo de tiempo, típicamente de unas pocas horas o días, se consigue resistencia mecánica adicional. Contrariamente a las composiciones de adhesivo termofusible que no es reactivo, las composiciones de adhesivo termofusible reactivo no se pueden calentar de manera reversible, y así licuarse de nuevo. Por lo tanto el uso de tales adhesivos es particularmente ventajoso para aquellas aplicaciones en las cuales el cuerpo de unión pegado entra en contacto con altas temperaturas durante el transcurso de su uso, o vida, sin que la unión resulte perjudicada. Asimismo, el uso de tales adhesivos termofusibles resulta ventajoso porque debido a la reticulación, tales adhesivos se deslizan en un grado significativamente menor.

15 Se ha evidenciado que las composiciones de adhesivo termofusible de acuerdo con la invención que se han descrito tienen, incluso en capas delgadas, un tiempo abierto prolongado, es decir, típicamente un tiempo abierto de varios minutos, en particular de 3 a 10 minutos, durante el cual es posible una unión con un participante en la unión. Durante el tiempo abierto, el adhesivo puede mojar adecuadamente las superficies de los participantes en la unión. Además, se desarrolla rápidamente una resistencia temprana, que permite que la unión adhesiva formada sea capaz dentro de un corto período de tiempo de soportar fuerzas hasta un cierto grado. Se entienden por capas delgadas en el presente documento los grosores de capa adhesiva inferiores a 1 mm, típicamente de 0,05 a 0,5 mm, en particular en torno a 0,1 mm. Debido a la reacción de reticulación ocasionada por el agua se pueden conseguir por último resistencias finales muy elevadas, que ascienden típicamente a 1 hasta 2 MPa.

Las composiciones de adhesivo termofusible de acuerdo con la invención preferidas están libres de isocianatos y, por tanto, desde el punto de vista de la higiene y seguridad laborales son particularmente ventajosas.

25 También presentan un espectro de adhesión extraordinariamente amplio. En particular, a menudo también se pueden pegar materiales sintéticos apolares, tales como polietileno o polipropileno, sin imprimación.

30 En particular, gracias al tiempo abierto prolongado ya no se requiere la "reactivación" (nueva fusión) del adhesivo antes de de la unión con la superficie de la pareja de unión que muchas veces era necesaria en la técnica anterior. Esto conduce a un proceso de pegadura muy simplificado, que por supuesto crea también un incentivo económico añadido para emplear el adhesivo de acuerdo con la invención.

35 Se ha evidenciado, además, que las composiciones de adhesivo termofusible que se han descrito son muy estables durante el almacenamiento, tienen buenas propiedades de elaboración, en particular en el intervalo de temperatura de aplicación de 100 a 200°C, y a estas temperaturas tienen una viscosidad estable durante largo tiempo. El curado se produce sin olor, rápidamente y sin burbujas incluso en aplicaciones de capas gruesas. El adhesivo se caracteriza por una buena adhesión y buena resistencia a las influencias ambientales.

Así, se ha demostrado que las composiciones de adhesivo termofusible descritas en lo que antecede pueden ser utilizadas con muy buen resultado para pegar láminas, espumas o tejidos de poliolefina.

Son particularmente preferidos como adhesivos para estratificados, para pegar láminas, espumas o tejidos de poliolefina.

40 Además, las composiciones de adhesivo termofusible también son muy adecuadas para pegar paneles tipo sándwich.

45 Se ha evidenciado, sorprendentemente, que los adhesivos termofusibles que se han descrito se adhieren adecuadamente a un gran número de diferentes sustratos, tanto polares como apolares, presentan un tiempo abierto prolongado, incluso en capas delgadas, y a pesar de ello desarrollan rápidamente una gran resistencia temprana. Se ha demostrado además que estos adhesivos termofusibles conservan durante largo tiempo una buena adhesión, en particular incluso en ambientes cálidos y húmedos. Además, gracias a su reticulación, garantizan uniones adhesivas extremadamente estables frente al calor, y por tanto son particularmente adecuados para uniones en donde la unión pegada está expuesta a elevadas temperaturas. Incluso en estas condiciones, la unión se mantiene y no se produce fluencia, o como máximo se produce una fluencia extraordinariamente pequeña, incluso con una duración prolongada de la exposición y también a temperaturas elevadas.

50 Así, constituye un aspecto adicional de la presente invención el uso de la composición de adhesivo termofusible descrita con detalle en lo que antecede como adhesivo de montaje, adhesivo para estratificados, adhesivo textil, adhesivo para muebles o como adhesivo para la construcción de elementos tipo sándwich.

Son particularmente interesantes las aplicaciones en la industria del automóvil.

Se ha demostrado que la composición de adhesivo termofusible descrita en lo que antecede puede utilizarse en particular para pegar poliolefinas, en particular para pegar sustratos, en particular para pegar sustratos apolares, preferiblemente de poliolefinas, con sustratos polares, preferiblemente con materiales sintéticos polares o metales o vidrio.

- 5 Son sustratos apolares, en particular, los materiales sintéticos que no son materiales sintéticos polares, tales como, por ejemplo, poliolefinas o poliestireno. Los materiales sintéticos apolares preferidos son las poliolefinas.

Se entienden por materiales sintéticos polares, en particular, aquellos materiales sintéticos que contienen grupos seleccionados del grupo consistente en grupos éster, ácido, nitrilo, amino, alcohol, mercapto, uretano, urea, amida, carbonato, sulfona, sulfonato, fosfona, fosfonato, éter, amino, epóxido, fenol y nitro. Son adecuados como sustratos polares, en particular, madera, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y poliamida (PA).

Otro aspecto de la invención se refiere a un cuerpo de unión, que tiene un primer sustrato (**S1**), que es en particular una poliolefina, una composición de adhesivo termofusible descrita en lo que antecede (**K**), o respectivamente una composición de adhesivo termofusible descrita en lo que antecede reticulada por la influencia de agua (**K'**), y un segundo sustrato (**S2**), que es en particular un material sintético polar o metal o vidrio.

En este caso, la composición de adhesivo termofusible, o respectivamente la composición de adhesivo termofusible reticulada, está dispuesta entre el primer sustrato (**S1**) y el segundo sustrato (**S2**).

Como primer sustrato (**S1**) se prefiere particularmente una lámina de poliolefina.

Por "lámina de poliolefina" se entienden poliolefinas planas, en particular flexibles, con un grosor de 0,05 milímetros hasta 5 milímetros, que pueden ser enrolladas. Así se entienden, además de "láminas" en el sentido estricto de espesores inferiores a 1 mm, también cintas de impermeabilización, tales como las que normalmente se utilizan para sellar túneles, techos o piscinas, que tienen un grosor de típicamente 1 a 3 mm, y en casos especiales, incluso un grosor de 5 mm, como máximo. Tales láminas de poliolefina se fabrican habitualmente por extensión, colada, calandrado o extrusión, y se encuentran comercialmente disponibles de manera típica en rollos, o bien se fabrican en el sitio. Pueden tener una estructura de una sola capa o de varias capas. Está claro para el experto que las láminas de poliolefina pueden contener también otros aditivos y auxiliares de elaboración, tales como cargas, estabilizantes frente al UV y frente al calor, plastificantes, lubricantes, biocidas, retardadores de la llama, antioxidantes, pigmentos tales como por ejemplo dióxido de titanio o negro de carbono, y colorantes. Esto significa que también se denominan láminas de poliolefina a láminas que no están constituidas al 100% por poliolefinas.

La Figura 1 ilustra esquemáticamente uno de tales cuerpos de unión 1 que incluye un primer sustrato 2 (**S1**) y un segundo sustrato 3 (**S2**), así como una composición de adhesivo termofusible 4 (**K**), o respectivamente una composición de adhesivo termofusible reticulada por la influencia de agua 5 (**K'**), que está dispuesta entre el primer sustrato y el segundo sustrato y así pega uno con otro estos dos sustratos.

En una aplicación para estratificado, al segundo sustrato (**S2**) se le denomina a menudo soporte, y puede ser de distinto tipo y naturaleza. Los sustratos pueden estar constituidos, por ejemplo, por materiales sintéticos, en particular poliolefinas o ABS, metal, metal pintado, estar hechos de material sintético, madera, materiales de madera o materiales de fibra. El sustrato es, preferiblemente, un cuerpo sólido, con forma.

Además, preferiblemente el segundo sustrato (**S1**) es un polipropileno.

En caso necesario, la superficie del segundo sustrato (**S2**) puede estar pretratada. En particular, uno de tales tratamientos previos puede consistir en una limpieza o la aplicación de una imprimación. Sin embargo, se prefiere que no sea necesaria la aplicación de imprimaciones.

El cuerpo de unión que se ha descrito es, preferiblemente, un artículo de producción industrial, en particular un artículo para la construcción de interiores, preferentemente un componente de construcción en un vehículo de transporte o un artículo de la industria del mueble.

Tiene particular importancia el uso para la producción de piezas de revestimiento para el interior de vehículos, en particular automóviles. Son ejemplos de tales piezas de revestimiento para interior los paneles de puertas, tableros de instrumentos, bandejas traseras, techos prefabricados, consolas centrales, fuelles para guantera, parasoles, pilares, asideros de puertas y reposabrazos, grupos para el suelo, suelo de carga y maletero, así como cabinas de descanso y paredes traseras de vehículos de reparto y camiones.

50

Ejemplos

P1	<p>poli-α-olefina injertada con silano,</p> <p>Peso molecular (Mn): 10.600 g/mol,</p> <p>Viscosidad en estado fundido (190°C, DIN 53 019): 5.000 mPa.s,</p> <p>Temperatura de reblandecimiento (anillo y bola): 98°C</p>
P2	<p>poli(propileno/etileno) (poli-α-olefina) injertado con silano (obtenido mediante catálisis por metaloceno)</p> <p>Viscosidad en estado fundido (170°C, DIN 53 018): aprox. 100 mPa.s,</p> <p>Temperatura de reblandecimiento (anillo y bola): 100°C</p> <p>Punto de goteo: aprox. 80°C</p> <p>Densidad: aprox. 0,90 g/cm³</p> <p>Contenido de silano: aprox. 10% en peso (agente injertante: viniltrióxido)</p>

Tabla 1. Caracterización de las materias primas utilizadas y su denominación

Preparación del producto de reacción: RP-1

- 5 Se dispuso MDI (Desmodur 44 MC de Bayer) en un recipiente bajo nitrógeno, y se fundió. A continuación se añadió gota a gota, con agitación, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Fluka) en una proporción de 1,05 moles de grupos mercapto por 1 mol de grupos isocianato, y se agitó hasta que ya no se detectó nada de grupos isocianato. Después se enfrió hasta la temperatura ambiente esta mezcla de reacción, bajo nitrógeno, y se utilizó tal cual, como producto de reacción **RP-1**, para preparar las composiciones de acuerdo con la Tabla 2.
- 10 Se prepararon composiciones de adhesivo mezclando entre sí los ingredientes de acuerdo con las partes en peso indicadas en la Tabla 2, a una temperatura de 150°C y bajo atmósfera inerte, en un dispositivo agitador.

Viscosidad

- 15 Después de fundir el respectivo adhesivo termofusible en un tubo cerrado durante 20 minutos a 140°C en una estufa, se pesaron 9,7 g de adhesivo en una barquilla para pesada y se atemperaron durante 20 minutos en el viscosímetro a la temperatura respectiva indicada en la Tabla 2. La medida de la viscosidad se realizó a 160°C con 10 revoluciones por minuto, en un viscosímetro Brookfield DV-2 Thermosel con el husillo número 27. Se eligió como viscosidad el valor que leído después de 5 minutos de medición. En la Tabla 2, el valor medido a 160°C se especifica como "Visk₁₆₀".

Tiempo abierto

- 20 Se fundió a 140°C el adhesivo termofusible, con una rasqueta se extendieron aproximadamente 20 g en bandas de unos 30 cm, con un espesor de capa de 500 μ m y 60 mm de anchura, en el lado siliconado de un papel siliconado (B700 blanco, Laufenberg & Sohn, Alemania) colocado en una placa calefactora a una temperatura de 150°C. Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó el papel así revestido sobre una plancha de madera de haya acondicionada a 23°C. A intervalos de tiempo regulares (" t_y ") de 30 segundos se aplicó cada vez
- 25 una tira (de 10 cm x 1 cm) del papel siliconado, con el lado del papel sobre el adhesivo, se presionó brevemente con el dedo, y se volvió a despegar lentamente. El final del tiempo abierto se determinó como el tiempo, medido desde el momento de la aplicación de adhesivo, en el cual el adhesivo ya no se queda pegado al papel cubriente.

Adhesión

- 30 Se fundieron a 140°C las composiciones de adhesivo, y se aplicaron como un cordón cilíndrico de 5 mm de altura sobre el sustrato respectivo, y se endurecieron durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa.
- 35 Después se aplicó por su parte frontal una espátula de 10 cm de ancho en la zona fronteriza entre el adhesivo endurecido y el sustrato y, aplicando fuerza manual sobre la espátula, se intentó hundir la espátula en esta zona fronteriza. Si la espátula no se hunde en esta zona fronteriza, la adhesión se describe como "buena adhesión". Si la espátula se hunde en esta zona fronteriza y el adhesivo se desplaza o cede al empujar con los dedos sin aplicar una gran fuerza, la adhesión se describe como "mala adhesión". Si la espátula se introduce en esta zona fronteriza, pero el adhesivo cede al empujar con los dedos, y en particular se despega, sólo cuando se aplica una gran fuerza, la adhesión se describe como "adhesión media".

Se ensayó análogamente la adhesión a los sustratos polares y apolares polipropileno (PP), material sintético reforzado con fibra de vidrio (siglas inglesas FRP), pino (madera), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poli(cloruro de vinilo) (PVC) blando, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y poliamida (PA).

5 De los resultados de la Tabla 2 se desprende que los Ejemplos 1 a 5 presentan una adhesión extremadamente buena a diversos sustratos apolares y polares, mientras que no ocurre así en el caso del ejemplo comparativo **Ref. 1**, que no contiene nada de producto de reacción **RP-1**, y en particular no presenta ninguna buena adhesión a la mayoría de los sustratos polares.

	1	2	3	4	5	Ref.1
P1	55	55	55	55	55	55
Vestoplast® 408 ¹	25	25	25	25	25	25
P2	10	10	10	10	10	10
Wingtack® 86 (punto de reblandecimiento: 86°C)	10	10	10	10	10	10
Producto de reacción RP-1	0,5	1	3	10	25	
Dilaurato de dibutilestaño	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Visk ₁₆₀ [m-Pas]	6100	5900	6000	6500	7500	6200
Tiempo abierto [s]	90	100	100	90	90	150
Resistencia inicial al cabo de 30 minutos [MPa]	0,65	0,67	0,54	0,95	0,45	0,63
Buena adhesión a	PP, FRP, madera, PMMA, PC, ABS, PA	PP, FRP, madera, PMMA, PVC, ABS, PA	PP, FRP, madera, PMMA, PC, PVC, ABS, PA	PP, FRP, madera, PMMA, PC, PVC, ABS, PA	PP, FRP, madera, PMMA, PC, PVC, ABS, PA	PP, FRP, madera
Adhesión media a	PVC	PC				
Mala adhesión a						madera, PMMA, PC, PVC, ABS, PA

TABLA 2. Composiciones de adhesivo termofusible

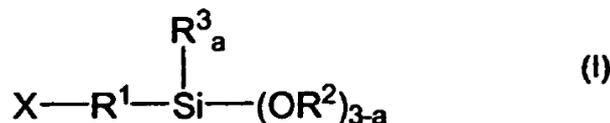
10 ¹ Vestoplast® 408, obtenible de Evonik, poli- α -olefina no injertada

Lista de números de referencia

- 1 cuerpo de unión
- 2 primer sustrato (**S1**)
- 3 segundo sustrato (**S2**)
- 15 4 composición de adhesivo termofusible
- 5 composición de adhesivo termofusible reticulada por la influencia de agua

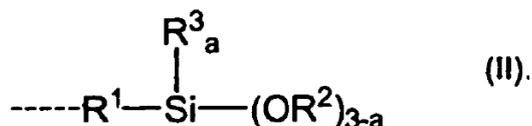
REIVINDICACIONES

- 1.- Composición de adhesivo termofusible que comprende
- al menos una poli- α -olefina (**P**) injertada con silano termoplástica, sólida a 25°C;
 - al menos un producto de reacción (**RP**) de un poliisocianato con un silano (**S**) reactivo con isocianato;
- 5 en donde el silano (**S**) reactivo con isocianato tiene exactamente un grupo reactivo con grupos isocianato que está seleccionado de los grupos consistentes en grupo hidroxilo, grupo mercapto y grupo amino, y en donde el producto de reacción tiene un peso molecular M_w inferior a 1.500 g/mol.
- 2.- Composición de adhesivo termofusible según la reivindicación 1, caracterizada porque la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano tiene una temperatura de reblandecimiento entre 60°C y 160°C, en particular entre 80°C y 140°C, preferiblemente entre 90°C y 120°C.
- 3.- Composición de adhesivo termofusible según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano es un copolímero o terpolímero injertado con silano de al menos uno de los monómeros que están seleccionados del grupo consistente en etileno, propileno, butileno e isobutileno.
- 15 4.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano es una poli- α -olefina atáctica (APAO) injertada con silano.
- 5.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la poli- α -olefina (**P**) ha sido preparada por injerto de silanos en una poli- α -olefina, que a su vez ha sido preparada según el procedimiento de Ziegler-Natta.
- 20 6.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición de adhesivo termofusible tiene al menos dos poli- α -olefinas (**P**) injertadas con silano diferentes.
- 7.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el silano (**S**) reactivo con isocianato es un compuesto de la fórmula (I).



en donde

- 25 R^1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado, eventualmente cíclico, con 1 a 20 átomos de C, eventualmente con porciones aromáticas;
- R^2 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, en particular un grupo metilo o etilo, o bien un grupo acilo,
- R^3 representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo,
- a representa uno de los valores 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1;
- 30 X representa un grupo reactivo con isocianato, que está seleccionado del grupo consistente en -OH, -SH, -NH₂ y -NHR⁴,
- en donde R^4
- o bien representa un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, o bien representa un radical cicloalifático o aromático con 6 a 12 átomos de C
- 35 o bien representa un sustituyente de la fórmula (II)



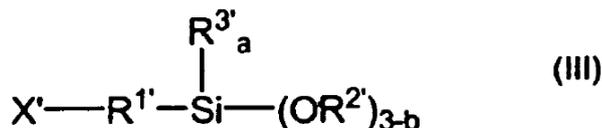
- 8.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el poliisocianato empleado para preparar el producto de reacción (**RP**) está seleccionado del grupo consistente en 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI), 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforondiisocianato ó IPDI); isocianuratos de MDI,
- 40

TDI, HDI ó IPDI, y biurets de MDI, TDI, HDI y/o IPDI.

9.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el producto de reacción (**RP**) es un producto de reacción de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI) con un 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano ó 3-mercaptopropildimetoximetilsilano.

5 10.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el producto de reacción (**RP**) de un poliisocianato con un silano (**S**) reactivo con isocianato no presenta ningún grupo isocianato.

11.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición de adhesivo termofusible contiene además al menos un inductor de adhesión de la fórmula (III)



10

en donde

R^{1'} representa un grupo alquileo lineal o ramificado, eventualmente cíclico, con 1 a 20 átomos de C, eventualmente con porciones aromáticas y/o heteroátomos, en particular en forma de átomos de nitrógeno de amina;

15 R^{2'} representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, en particular un grupo metilo o etilo, o bien un grupo acilo

R^{3'} representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo

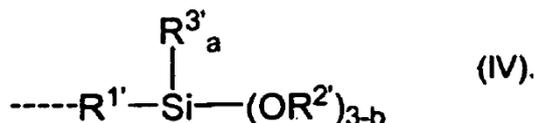
b representa uno de los valores 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1;

X' representa un grupo que está seleccionado del grupo consistente en -OH, -SH, -NH₂, -NHR^{4'}, grupo glicidiloxi, (met)acriloxi, aciltio y vinilo,

20 en donde R^{4'}

o bien representa un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, o bien representa un radical cicloalifático o aromático con 6 a 12 átomos de C

o bien representa un sustituyente de la Fórmula (IV)



25 12.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición de adhesivo termofusible contiene además al menos un prepolímero de polioxilquileno con funcionalidad silano.

13.- Composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la composición de adhesivo termofusible tiene la siguiente composición:

30 a) 30 - 95% en peso, en particular 35 - 95% en peso, preferiblemente 50 - 80% en peso de la poli- α -olefina (**P**) injertada con silano termoplástica, sólida a 25°C;

b) 3 - 50% en peso, en particular 4 - 10% en peso, del producto de reacción (**RP**)

c) 0 - 60% en peso, en particular 1 - 30% en peso, de al menos un material de carga;

35 d) 0 - 5% en peso, en particular 0,05 - 2% en peso, preferiblemente 0,07 - 1% en peso, de al menos un catalizador para la hidrólisis de los grupos silano;

e) 0 - 30% en peso, en particular 5 - 30% en peso, preferiblemente 8 - 20% en peso, de al menos una resina (**H**).

14.- Uso de una composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 1 a 13 como adhesivo de montaje, adhesivo para estratificados, adhesivo textil, adhesivo para muebles o como adhesivo para la construcción

de elementos tipo sándwich.

15.- Uso de una composición de adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 1 a 13 para pegar sustratos, en particular para pegar sustratos apolares, preferiblemente de poliolefinas, con sustratos polares, preferiblemente con materiales sintéticos polares o metales o vidrio.

5 16.- Cuerpo de unión (1) que tiene

- un primer sustrato (2, **S1**), que es en particular una poliolefina;
- una composición de adhesivo termofusible (4) según una de las reivindicaciones 1 a 13, o respectivamente una composición de adhesivo termofusible (5) reticulada por la influencia de agua según una de las reivindicaciones 1 a 13, y también

10 - un segundo sustrato (3, **S2**), que es en particular un material sintético polar o metal o vidrio;

en donde la composición de adhesivo termofusible, o respectivamente la composición de adhesivo termofusible reticulada, está dispuesta entre el primer sustrato (**S1**) y el sustrato (**S2**).

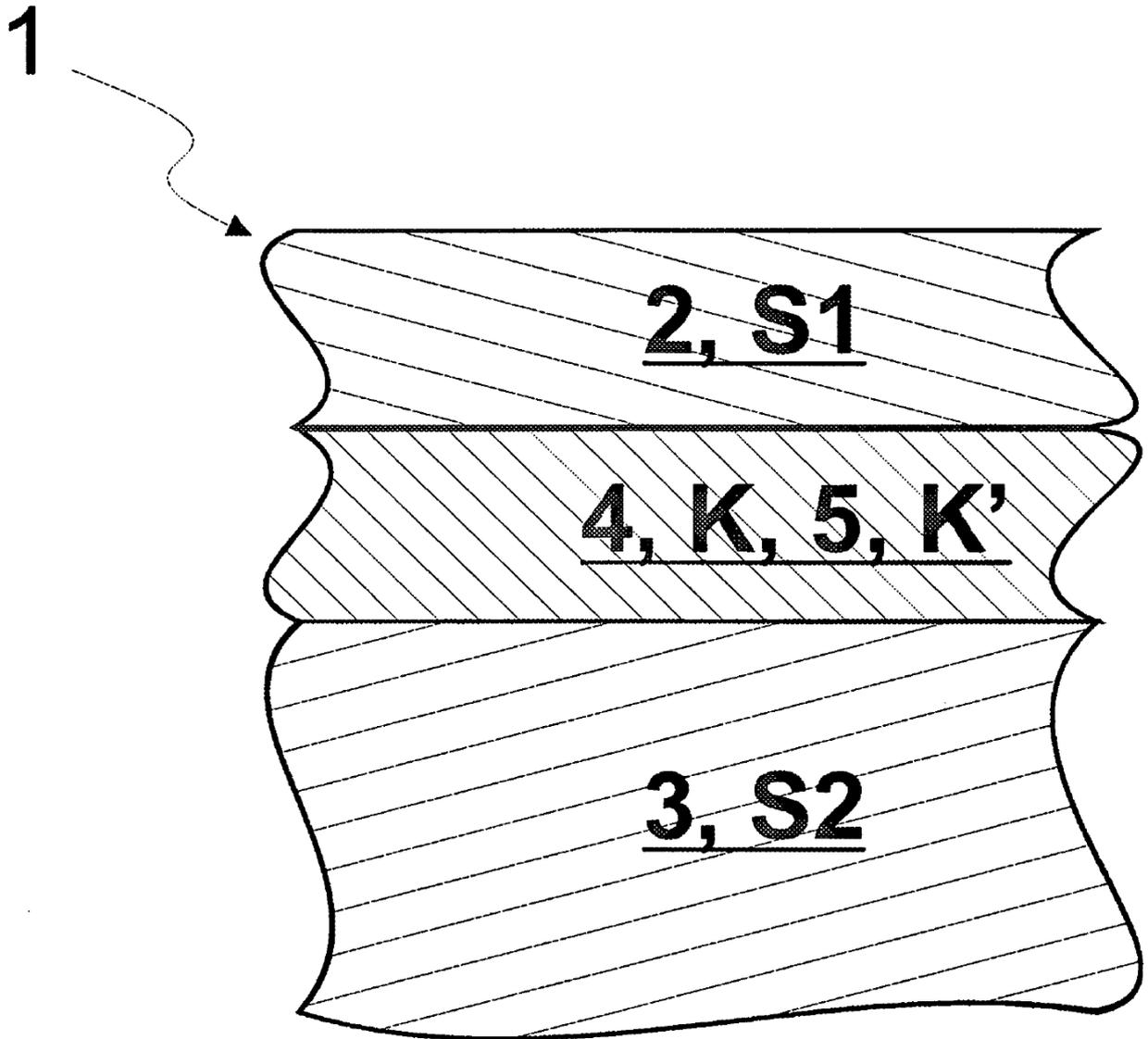


Figura 1)