(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 577 123**

(51) Int. CI.:

C08G 77/26 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)
C08L 29/02 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 15164455 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2942363**

(54) Título: **Preparación de un elastómero termoplástico autoadhesivo usando un promotor de la adhesión in situ**

(30) Prioridad:

21.12.2007 US 16063
17.12.2008 US 336630

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2016

(73) Titular/es:

SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CORPORATION (100.0%)
1199 South Chillicothe Road
Aurora, OH 44202, US

(72) Inventor/es:

OU, DUAN, LI

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Preparación de un elastómero termoplástico autoadhesivo usando un promotor de la adhesión in situ

Campo de la invención

La invención se refiere en general a un método para preparar una composición termoplástica autoadhesiva con un promotor de la adhesión *in situ*, a composiciones del mismo y a artículos que incluyen composiciones del mismo.

Antecedentes de la invención

Los elastómeros termoplásticos han tenido tradicionalmente una mala adhesión a superficies de diversos tipos. Los vulcanizados termoplásticos (TPV), un subconjunto de los elastómeros termoplásticos (TPE), a menudo dan como resultado fuerzas de adherencia de solo 0,09 N/mm a 0,7 N/mm (0,5 a 4,0 libras por pulgada lineal (pli)) entre el TPV y el sustrato después del procesamiento por fusión del TPV con el sustrato.

Típicamente, cuando un polímero y un sustrato exhiben una mala adhesión entre sí, el problema puede atribuirse a una mala humectación del sustrato con el polímero o a la falta de interacciones entre la superficie y el polímero.

Por lo tanto, existe la necesidad de elastómeros termoplásticos que se adhieran a una superficie de sustrato y, en particular, tengan fuerzas de adherencia que puedan soportar el uso normal del material. Los documentos de patente US20040126574, US5252668 y US3886226 todos describen composiciones que compreden un elastómero y un amino alquiltrimetoxisilano.

Breve compendio de la invención

La presente invención proporciona sorprendentemente composiciones que incluyen silsesquioxano que contiene amina, o un siloxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico, así como métodos de preparación, que son útiles como elastómeros termoplásticos autoadhesivos para diversos sustratos.

En un aspecto, la composición de elastómero termoplástico es una vulcanita termoplástica.

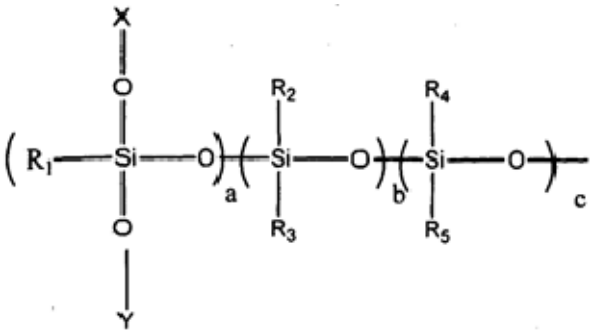
En otro aspecto, el silsesquioxano que contiene amina incluye unidades de $RSiO_{3/2}$ en las que R es un grupo alquilo terminado con una funcionalidad amina. Los grupos alquilo adecuados incluyen grupos alquilo C1 a C6 que pueden ser ramificados o no ramificados.

En aún otro aspecto, R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en el que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando están en la cadena alquilheteroatómica dos o más átomos de nitrógeno, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno. Los ejemplos adecuados incluyen cadenas alquilheteroatómicas tales como $NH_2(R_n(X)R_{33})_n$-, $NHR_{44}(R_{22}(X)R_{33})_n$-, $NR_{44}R_{55}(R_{22}(X)R_{33})_n$- o $(R_{22}(X)R_{33})_n$-, en las que R_{22} y R_{33} son cada uno individualmente un grupo alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; X puede ser un átomo de nitrógeno o un grupo alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, en el que el átomo de nitrógeno es NR_{66}, en la que R_{66} es un grupo alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; n es un número entero de 1 a aproximadamente 25, de 1 a aproximadamente 10 o de aproximadamente 1 a aproximadamente 5; y R_{44} y R_{55} son cada uno individualmente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que al menos uno de R_{44} y R_{55} no sean ambos átomos de hidrógeno.

En una realización particular, uno o más de los grupos R es $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2$-.

En una realización, la parte alquilo (R) del alquiltrialcoxisilano incluye la funcionalidad amino. R, del alquiltrialcoxisilano, es como se ha definido anteriormente.

Siloxanos que contienen amina adecuados incluyen los que tienen una fórmula (I) de:



en la que a es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000;

en la que b es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000;

en la que c es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000;

en la que R_1 es un hidrocarburo C1 a C6 ramificado o no ramificado;

en la que R_2 y R_3 son cada uno independientemente un hidrocarburo C1 a C6 ramificado o no ramificado;

en la que al menos uno de R_4 y R_5 es independientemente cada uno un hidrocarburo C1 a C6 ramificado o no ramificado sustituido con NH_2, NHR_6 o NR_6R_7 o un hidrocarburo C1 a C6 ramificado o no ramificado, a condición de que al menos uno de R_4 o R_5 esté sustituido con NH_2, NHR_6 o NR_6R_7;

en la que R_6 y R_7 son cada uno independientemente un hidrocarburo C1 a C6 ramificado o no ramificado; y

en la que cada X e Y son, independientemente, un enlace covalente, un átomo de Si, R_8 o un átomo de hidrógeno, en la que R_8 es un hidrocarburo C1 a C6 ramificado o no ramificado, en que el átomo de Si puede estar unido a un átomo de oxígeno, R_8 o R_4 como se define anteriormente.

En ciertas realizaciones, a es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500, de aproximadamente 1 a aproximadamente 250, de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 25.

En ciertas realizaciones, b es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500, de aproximadamente 1 a aproximadamente 250, de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 25.

En ciertas realizaciones, c es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500, de aproximadamente 1 a aproximadamente 250, de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 25.

En ciertos aspectos, a + b + c es igual a al menos 2 a aproximadamente 6.000, a condición de que c sea al menos 1. En otros aspectos, a + b + c es igual a aproximadamente 2 a aproximadamente 5.000, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.000, de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.000, de aproximadamente 2 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 2 a aproximadamente 500, de aproximadamente 2 a aproximadamente 250, de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 y de aproximadamente 2 a aproximadamente 25, a condición de que c sea al menos 1. En ciertos aspectos, a + b + c es igual a al menos 3 a aproximadamente 6.000, en los que cada uno de a, b y c es al menos 1. Por lo tanto, los intervalos incluyen de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.000, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.000, de aproximadamente 3 a aproximadamente 3.000, de aproximadamente 3 a aproximadamente 2.000, de aproximadamente 3 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 3 a aproximadamente 500, de aproximadamente 3 a aproximadamente 250, de aproximadamente 3 a aproximadamente 100, de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 y de aproximadamente 3 a aproximadamente 25, de nuevo a condición de que cada uno de a, b y c sea al menos 1.

Es un ejemplo adecuado de fórmula I SF1706 de Momentive, que es un copolímero de metilsilsesquioxano, polidimetilsiloxano y polietilaminopropilmetilsiloxano.

En otra realización, el grupo amino del silsesquioxano o siloxano o alquiltrialquiloxisilano es una amina primaria, una amina secundaria o una amina terciaria. En particular, el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

Los elastómeros termoplásticos adecuados útiles en los adhesivos autoadhesivos de la invención incluyen, pero sin limitación, poliuretanos, alcoholes etilvinílicos, poli(fluoruro de vinilideno), etc.

Descripción detallada

La presente invención proporciona composiciones que incluyen silsesquioxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico, así como un método de preparación, que son útiles como adhesivos autoadhesivos para diversos sustratos. Es una ventaja de la presente invención la facilidad de preparación. El elastómero termoplástico y silsesquioxano que contiene amina y/o alquiltrialcoxisilano que contiene amina (conocidos colectivamente como promotores de la adhesión in *situ* (PAI) pueden mezclarse simplemente entre sí y extruirse, recubrirse o disponerse sobre un sustrato. El sustrato puede procesarse adicionalmente

entonces con aún otro sustrato, formando un laminado en el que el adhesivo autoadhesivo une los dos sustratos entre sí. El uso de adhesivos autoadhesivos de la invención proporciona ventajosamente una fuerza de adherencia de más de 20 ppi (3500 N/m) cuando se compara con muestras preparadas sin PAI.

En la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos "incluye" y "comprende" son términos abiertos y debería interpretarse que significan "incluye pero sin limitación". Estos términos abarcan los términos más restrictivos "consiste esencialmente en" y "consiste en".

La frase "elastómero termoplástico", como se usa en la presente memoria, es conocida en la materia y se pretende que incluya aquellas combinaciones o compuestos poliméricos que, por encima de su temperatura de fusión, exhiben un carácter termoplástico que les posibilita conformarse en un artículo fabricado y que, dentro de su intervalo de temperatura de diseño, poseen un comportamiento elastomérico sin reticulación durante la fabricación. Este proceso es reversible y los productos pueden reprocesarse y remoldearse.

Los elastómeros termoplásticos (TPE), a los que a veces se hace referencia como cauchos termoplásticos, son una clase de copolímeros o una mezcla física de polímeros (habitualmente un plástico y un caucho), que consisten en materiales con propiedades tanto termoplásticas como elastoméricas. Aunque la mayoría de los elastómeros son termoendurecibles (vulcanitas termoplásticas, TPV), los termoplásticos son en contraposición relativamente fáciles de usar en la fabricación, por ejemplo, mediante moldeo por inyección. Los TPE muestran tanto las ventajas típicas de los materiales de caucho como de los materiales plásticos. La diferencia principal entre los elastómeros termoendurecibles y los elastómeros termoplásticos es el tipo de enlace de reticulación en sus estructuras.. De hecho, la reticulación es un factor estructural crítico que contribuye a conferir buenas propiedades elásticas. La reticulación en polímeros termoendurecibles es un enlace covalente creado durante el proceso de vulcanización.

Por otro lado, la reticulación (si está presente) en polímeros elastoméricos termoplásticos es un dipolo o enlace de hidrógeno más débil o tiene lugar solo en una de las fases del material.

Hay seis clases genéricas de TPE que se considera generalmente que existen y están comercialmente disponibles. Son copolímeros de bloque estirénico, combinaciones de poliolefinas, cauchos elastoméricos (caucho procesable por fusión), poliuretanos termoplásticos, copoliésteres termoplásticos y poliamidas termoplásticas. Los ejemplos incluyen poliuretanos termoplásticos (TPU), poli(fluoruro de vinilideno) y polímeros de alcohol etilvinílico.

La frase "vulcanizados termoplásticos" o "TPV", como se usa en la presente memoria, es conocida en la materia y se pretende que incluya una subclase de TPE que contienen una fase de caucho reticulado dispersada en una fase de polímero termoplástico. Los TPV ofrecen muchos de los rasgos de los cauchos reticulados, acoplados con la procesabilidad de los polímeros termoplásticos.

Los ejemplos de TPV adecuados incluyen, pero sin limitación, copolímeros de PP-EPDM, p.ej., Santoprene®.

A lo largo de la memoria descriptiva, cuando se usa el término elastómero termoplástico (TPE), se pretende que incluya tanto elastómeros termoplásticos como vulcanizados termoplásticos a menos que se observe otra cosa.

El término "silsesquioxano", como se usa en la presente memoria, es conocido en la materia y es un nombre genérico que muestra un compuesto en que cada átomo de silicio está unido a tres átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de silicio. En la presente invención, este término se usa como término general de una estructura de silsesquioxano.

En una realización, el promotor de la adhesión *in situ* incluye un alquiltrialcoxisilano o silsesquioxano que contiene amina. La frase "silsesquioxano que contiene amina", como se usa en la presente memoria, es conocida en la materia y pretende incluir materiales que contienen silicio de fórmula $RSiO_{3/2}$, en la que R es un grupo alquilo que incluye una funcionalidad amina (amino). En particular, el grupo R puede estar terminado con una funcionalidad amina. Los grupos R adecuados incluyen cadenas de hidrocarburo C1 a C6 que pueden estar ramificadas o no ramificadas. Son ejemplos de cadenas de hidrocarburo adecuadas, por ejemplo pero sin limitación, grupos metilo, etilo o propilo. Los suministradores comerciales de silsesquioxanos que contienen amina adecuados incluyen Gelest y Degussa.

Los suministradores comerciales de alquiltrialcoxisilanos que contienen amina adecuados incluyen Momentive, Dow Corning, y Degussa. Los ejemplos de productos comerciales incluyen Silquest®1100 (Momentive), Dynasylan® AMMO, Dynasylan® AMEO, Dynasylan® DAMO (Degussa); silano Z-6011 y silano Z6020 (Dow Corning).

Los suministradores comerciales de silsesquioxanos que contienen amina adecuados incluyen Momentive y Degussa. Los ejemplos de productos comerciales incluyen SF1706 (fluido de siloxano de Momentive), Hydrosil®1151, Hydrosil®2627, Hydrosil®2776, Hydrosil®2909 e Hydrosil®1146 (Degussa).

El aminopropilsilsesquioxano se obtiene en Degussa bajo el nombre comercial Hydrosil®1151. El aminopropil-co-alquilsilsesquioxano se obtiene en Degussa bajo el nombre comercial Hydrosil®2627.

Típicamente, el silsesquioxano tiene un contenido de alquilo que contiene amina de al menos aproximadamente 30,0 % en peso. El promotor de la adhesión *in situ* puede incluir unidades de $R_2SiO_{2/2}$, unidades de $R_3SiO_{1/2}$ y unidades de $SiO_{4/2}$, en las que R es un radical alquilo, radical alcoxilo, radical fenilo o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el silsesquioxano que contiene amina puede incluir prepolímeros, monómeros u oligómeros de silsesquioxano prehidrolizado.

Es un ejemplo adecuado de silsesquioxano que contiene amina el aminopropilsilsesquioxano.

El término "alquiltrialcoxisilano que contiene amina" se pretende que incluya aquellos compuestos que tienen la fórmula general:

$$R_q(NR_xR_y)\text{-}Si\ (OR_z)_3$$

en la que R_q es una cadena de hidrocarburo C1 a C6 que puede estar ramificada o no ramificada;

R_x y R_x, cada uno independientemente, pueden ser un átomo de hidrógeno o una cadena de hidrocarburo C1 a C6 que puede estar ramificada o no ramificada; y

cada Rz, independientemente, puede ser un átomo de hidrógeno o una cadena de hidrocarburo C1 a C6 que puede estar ramificada o no ramificada.

Un ejemplo adecuado de un alquiltrialcoxisilano que contiene amina es aminopropiltrialcoxisilano, en donde la parte trialcoxi del silano incluye alcóxidos de metilo o etilo.

Además, el silsesquioxano o silano puede tener propiedades de procesamiento deseables, tales como viscosidad. En particular, la viscosidad puede proporcionar un procesamiento *in situ* mejorado, tal como durante el mezclado o extrusión de la formulación. Por ejemplo, la viscosidad del silsesquioxano o silano puede ser de aproximadamente 1,0 mm^2/s a aproximadamente 8,0 mm^2/s (1,0 centistokes (cSt) a aproximadamente 8,0 cSt), tal como aproximadamente 2 mm^2/s a aproximadamente 4 mm^2/s (aproximadamente 2,0 cSt a aproximadamente 4,0 cSt), o de aproximadamente 3 mm^2/s a aproximadamente 7 mm^2/s(aproximadamente 3,0 cSt a aproximadamente 7,0 cSt). En un ejemplo, la viscosidad del silsesquioxano o silano puede ser de hasta 100,0 mm^2/s (aproximadamente 100,0 cSt) o incluso mayor que aproximadamente 100 mm^2/s (aproximadamente 100,0 cSt).

Generalmente, el promotor de la adhesión *in situ* está presente en una cantidad eficaz para proporcionar una formulación adhesiva que se una a sustratos; es autoadhesiva. En una realización, una "cantidad eficaz" es de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5,0 % en peso, tal como de aproximadamente 1,0 % en peso a aproximadamente 3,0 % en peso, o de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 1,0 % en peso, o de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso del peso total del elastómero termoplástico.

Típicamente, la adición del promotor de la adhesión in *situ* a la composición es detectable usando resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de ^{29}Si-RMN de la formulación de silicio tienen dos grupos de picos marcados de aproximadamente -53 ppm a aproximadamente -57 ppm y de aproximadamente -62 ppm a aproximadamente -65 ppm, que corresponden a las unidades de $RSiO_{2/2}$ (OH) y las unidades d e$RSiO_{3/2}$, respectivamente

Las frases "composición autoadhesiva" o "formulación autoadhesiva", usadas intercambiablemente a lo largo de la memoria descriptiva, hacen referencia a y se pretende que incluyan composiciones que tienen un promotor de la adhesión *in situ* (PAI) y un TPE.

Por ejemplo, el alcohol etilvinílico polimérico (EVOH) incluye grupos hidroxilo a lo largo de la estructura polimérica que pueden reaccionar con el promotor de la adhesión *in situ*. La composición autoadhesiva puede hacerse reaccionar adicionalmente entonces con un sustrato que incluye un grupo adecuado para la unión, tal como un grupo hidroxilo, una amina, un ácido carboxílico, etc. En otra realización, los poliuretanos termoplásticos tienen isocianatos residuales que pueden reaccionar con la funcionalidad amina del promotor de adhesión *in situ*, mientras que el PAI puede reaccionar adicionalmente entonces con un hidroxilo sobre la superficie de un sustrato.

La frase "material polimérico con funcionalidad reactiva", como se usa en la presente memoria, se pretende que incluya sustratos que tienen inherentemente funcionalidad o que pueden tratarse mediante métodos conocidos en la materia para conferir funcionalidad, tal como un grupo hidroxilo, un grupo amina, un grupo carboxilo, un radical, etc. de tal modo que pueda aparecer una interacción entre el promotor de la adhesión *in situ* y al menos la superficie del sustrato.

Las composiciones que contienen el promotor de la adhesión *in situ* exhiben una adhesión mejorada a sustratos. Los sustratos típicos incluyen materiales poliméricos tales como termoplásticos y plásticos termoendurecibles. Un material polimérico ejemplar puede incluir poliamida, poliaramida, poliimida, poliolefina, poli(cloruro de vinilo), polímero acrílico, polímero de dieno monomérico, policarbonato (PC), polieteretercetona (PEEK), fluoropolímero, poliéster, polipropileno, poliestireno, poliuretano, combinaciones termoplásticas o cualquier combinación de los mismos. Los materiales poliméricos adicionales pueden incluir siliconas, compuestos fenólicos, epóxidos o cualquier

combinación de los mismos. En una realización particular, el sustrato incluye PC, PEEK, fluoropolimero o cualquier combinación de los mismos. La composición autoadhesiva y el sustrato pueden usarse para formar cualquier artículo útil. Para formar un artículo útil, el sustrato polimérico puede procesarse. El procesamiento del sustrato polimérico, particularmente sustratos termoplásticos, puede incluir fundición, extrusión o torneado.

En un ejemplo, el sustrato es un fluoropolímero. Un fluoropolímero ejemplar puede estar formado por un homopolímero, copolímero, terpolímero o combinación polimérica formada por un monómero tal como tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, clorotrifluoroetileno, trifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, perfluoropropilviniléter, perfluorometilviniléter o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el fluoropolímero es politetrafluoroetileno (PTFE). En una realización, el politetrafluoroetileno (PTFE) puede ser una película polimérica extruida en pasta, torneada, expandida, estirada biaxialmente u orientada.

En una realización ejemplar, el fluoropolímero es un politetrafluoroetileno (PTFE) termorretráctil. El PTFE termorretráctil de la divulgación tiene una relación de estiramiento no mayor que aproximadamente 4:1, tal como entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 2,5:1. En una realización ejemplar, el PTFE termorretráctil no está estirado en una estructura de nodos y fibrillas. En contraposición, el PFTFE expandido está generalmente expandido biaxialmente a relaciones de aproximadamente 4:1 formando estructuras de nodos y fibrillas. Por ello, el PTFE termorretráctil de la divulgación mantiene la resistencia química así como consigue flexibilidad.

Los fluoropolímeros ejemplares adicionales incluyen un copolímero de etileno-propileno fluorado (FEP), un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoropropilviniléter (PFA), un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorometilviniléter (MFA), un copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (ETFE), un copolímero de etileno y clorotrifluoroetileno (ECTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un terpolímero que incluye tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno (THV) o cualquier combinación o cualquier aleación de los mismos. Por ejemplo, el fluoropolímero puede incluir FEP. En un ejemplo adicional, el fluoropolímero puede incluir PVDF. En una realización ejemplar, el fluoropolímero puede ser un polímero reticulable mediante radiación, tal como radiación electrónica. Un fluoropolímero reticulable ejemplar puede incluir ETFE, THV, PVDF o cualquier combinación de los mismos. Está disponible una resina de THV en Dyneon 3M Corporation Minneapolis, Minn. Está disponible un polímero de ECTFE en Ausimont Corporation (Italia) con el nombre comercial Halar. Pueden obtenerse otros fluoropolímeros usados en la presente memoria en Daikin (Japón) y DuPont (EE.UU.). En particular, están comercialmente disponibles fluoropolímeros de FEP en Daikin, tales como NP-12X.

Otros sustratos incluyen vidrio y metales. Un vidrio ejemplar puede incluir boroaluminosilicato, silicato, aluminosilicato o cualquier combinación de los mismos. Un metal ejemplar puede incluir acero inoxidable, acero, titanio, aluminio o cualquier combinación de los mismos.

En general, la formulación autoadhesiva que incluye el promotor de la adhesión *in situ* exhibe una adhesión deseable a un sustrato sin tratamiento adicional de la superficie del sustrato. Como alternativa, el sustrato puede tratarse para potenciador adicionalmente la adhesión. En una realización, la adhesión entre el sustrato y la composición autoadhesiva puede mejorarse mediante el uso de una variedad de tratamientos de superficie del sustrato comercialmente disponibles. Un tratamiento de superficie ejemplar puede incluir decapado químico, decapado físico-químico, decapado por plasma, tratamiento de corona, deposición química de vapor o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el decapado químico incluye sodio-amoniaco y sodio-naftaleno. Un decapado físico-químico ejemplar puede incluir chorro de arena y abrasión por aire. En otra realización, el decapado por plasma incluye plasmas reactivos tales como hidrógeno, oxígeno, acetileno, metano y mezclas de los mismos con nitrógeno, argón y helio. El tratamiento de corona puede incluir vapores de hidrocarburos reactivos tales como acetona. En una realización, la deposición química de vapor incluye el uso de acrilatos, cloruro de vinilideno y acetona. Una vez se forma el artículo, puede someterse el artículo a un tratamiento postcurado, tal como un tratamiento térmico o curado por radiación. El tratamiento térmico ocurre típicamente a una temperatura de aproximadamente 125 a aproximadamente 200 ºC. En una realización, el tratamiento térmico es a una temperatura de aproximadamente 150 a aproximadamente 180 ºC. Típicamente, el tratamiento térmico ocurre durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 10 horas, tal como de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos, o como alternativa de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas.

En una realización, puede efectuarse una reticulación por radiación o curado por radiación una vez se forma el artículo. La radiación puede ser eficaz para reticular la composición autoadhesiva. La reticulación intracapas de moléculas poliméricas en la composición autoadhesiva proporciona una composición curada y confiere resistencia estructural a la composición del artículo. Además, la radiación puede afectar al enlace entre la composición autoadhesiva y el sustrato, tal como mediante reticulación intercapas. En una realización particular, la combinación de enlaces de reticulación intercapas entre el sustrato y la composición autoadhesiva presenta un producto compuesto integrado que es altamente resistente a la deslaminación, tiene una alta calidad de adhesión, una superficie resistente y protectora, incorpora una cantidad mínima de material resistente a la adhesión y, sin embargo, es físicamente robusto para un manejo y utilización convenientes del artículo. En una realización particular, la radiación puede ser radiación electromagnética ultravioleta que tiene una longitud de onda entre 170 nm y 400 nm, tal como de aproximadamente 170 nm a aproximadamente 220 nm. En un ejemplo, la reticulación puede efectuarse usando radiación de al menos aproximadamente 120 J/cm^2.

En una realización ejemplar, la composición autoadhesiva exhibe ventajosamente una fuerza de adherencia deseable cuando se aplica a un sustrato. En particular, la fuerza de adherencia puede ser significativamente alta o la estructura en capas puede exhibir un fallo cohesivo durante el ensayo. "Fallo cohesivo", como se usa en la presente memoria, indica que la composición autoadhesiva o el sustrato se rompe antes de que falle el enlace entre la composición autoadhesiva y el sustrato. En una realización, el artículo tiene una fuerza de adherencia de al menos aproximadamente 0,16 N/mm (aproximadamente0,9 libras por pulgada (ppi)), o incluso suficiente para conducir a un fallo cohesivo cuando se ensaya en una configuración de adherencia estándar "de 180º" a temperatura ambiente antes de cualquier postcurado, o puede tener una fuerza de adherencia de al menos aproximadamente 1,8 N/mm (aproximadamente 10,0 ppi) después del tratamiento postcurado cuando se adhiere a un sustrato polimérico. Por ejemplo, antes del tratamiento postcurado, la composición autoadhesiva puede exhibir una fuerza de adherencia de al menos aproximadamente 0,1 N/mm (aproximadamente 0,6 ppi), tal como al menos aproximadamente 0,7 N/mm (aproximadamente 4,0 ppi), o incluso al menos 1,8 N/mm (aproximadamente 10,0 ppi), cuando se adhiere a policarbonato. Después del tratamiento, la composición autoadhesiva puede exhibir una fuerza de adherencia de al menos 1,8 N/mm (aproximadamente10,0 ppi), tal como al menos 2,8 N/mm (aproximadamente 16,0 ppi), o incluso fallar cohesivamente durante la prueba cuando se adhiere a EVOH (resina de alcohol etilvinílico). En otro ejemplo, la fuerza de adherencia del artículo puede ser de al menos aproximadamente 0,4 N/mm (aproximadamente 2,0 ppi), tal como al menos aproximadamente 1,2 N/mm (aproximadamente 7,0 ppi), al menos aproximadamente 2,3 N/mm (aproximadamente13,0 ppi), o incluso suficiente para conducir a un fallo cohesivo durante el ensayo cuando el sustrato es PVDF y antes de cualquier postcurado.

Además de una fuerza de adherencia deseable, las composiciones autoadhesivas tienen propiedades físicas ventajosas, tales como un alargamiento de rotura, resistencia a la tracción o resistencia al desgarro mejorados. El alargamiento de rotura y resistencia a la tracción se determinan usando un instrumento Instron de acuerdo con los métodos de ensayo de la norma ASTM D-412. Por ejemplo, la composición autoadhesiva puede exhibir un alargamiento de rotura de al menos aproximadamente un 350 %, tal como al menos aproximadamente un 500 %, al menos aproximadamente un 550 % o incluso al menos aproximadamente un 650 %. En una realización, la resistencia a la tracción de la composición autoadhesiva es mayor que aproximadamente 70,1 N/mm (aproximadamente 400 psi), y en particular es de al menos aproximadamente 192,6 N/mm (aproximadamente 1100 psi), tal como al menos aproximadamente 210,2 N/mm (aproximadamente1200 psi). Realizaciones particulares exhiben una combinación deseable de alargamiento y resistencia a la tracción, tal como exhibir una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 800 psi (aproximadamente 140,1 N/mm) y un alargamiento de al menos aproximadamente un 500 %. Adicionalmente, la composición autoadhesiva puede tener una resistencia al desgarro mayor que aproximadamente 17,5 N/mm (aproximadamente 100 ppi), tal como de al menos aproximadamente 29,4 N/mm (aproximadamente 225 ppi) o incluso al menos 52,5 N/mm (aproximadamente 300 ppi).

Además de una fuerza de adherencia deseable, las composiciones autoadhesivas tienen propiedades físicas ventajosas, tales como un alargamiento de rotura, resistencia a la tracción o resistencia al desgarro mejorados. El alargamiento de rotura y resistencia a la tracción se determinan usando un instrumento Instron de acuerdo con los métodos de ensayo de la norma ASTM D-412. Por ejemplo, la composición autoadhesiva puede exhibir un alargamiento de rotura de al menos aproximadamente un 350 %, tal como al menos aproximadamente un 500 %, al menos aproximadamente un 550 % o incluso al menos aproximadamente un 650 %. En una realización, la resistencia a la tracción de la composición autoadhesiva es mayor que aproximadamente 70,1 N/mm (aproximadamente400 psi), y en particular es de al menos aproximadamente 192,6 N/mm (aproximadamente1100 psi), tal como al menos 210,2 N/mm (aproximadamente 1200 psi). Las realizaciones particulares exhiben una combinación deseable de alargamiento y resistencia a la tracción, tal como exhibir una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 140,1 N/mm (aproximadamente 800 psi) y un alargamiento de al menos aproximadamente un 500 %. Adicionalmente, la composición autoadhesiva puede tener una resistencia al desgarro mayor que aproximadamente 17,5 N/mm (aproximadamente 100 ppi), tal como de al menos aproximadamente 39,4 N/mm (aproximadamente225 ppi), o incluso al menos 52,5 N/mm (aproximadamente 300 ppi).

La formulación autoadhesiva puede usarse para formar artículos tales como artículos monocapa, artículos multicapa o puede laminarse, recubrirse o formarse sobre un sustrato. En un ejemplo, la formulación autoadhesiva puede usarse para formar una película o cinta multicapa. La formulación autoadhesiva puede usarse como una película o cinta para proporcionar una capa de barrera o una capa resistente a productos químicos. Como alternativa, la formulación autoadhesiva puede usarse para formar un artículo de forma irregular.

El procesamiento de la composición autoadhesiva puede incluir cualquier método adecuado tal como moldeo por compresión, sobremoldeo, moldeo por inyección líquida, extrusión, recubrimiento o procesamiento como película fina.

Las aplicaciones para formulaciones autoadhesivas son numerosas. La formulación autoadhesiva puede usarse como laminados, capas ligantes, aislantes, dispositivos médicos, adhesivos, tejidos recubiertos, tuberías y mangueras. Por ejemplo, la formulación autoadhesiva puede usarse en un laminado para producir artículos tales como, por ejemplo, películas multicapa, películas de barrera y resistentes a productos químicos, septos analíticos y soportes. Una película multicapa ejemplar incluye una capa de poliuretano termoplástico, PVDF o alcohol etilvinílico polimérico, una capa de formulación autoadhesiva y una capa metálica, tal como aluminio, PTFR tratado con sodio-

naftaleno o un policarbonato. Otra película multicapa ejemplar incluye una capa de estireno-butadieno-poliuretano, una capa de formulación autoadhesiva y una capa metálica tal como aluminio.

La formulación autoadhesiva puede usarse como aislante. La formulación autoadhesiva puede usarse para producir artículos tales como, por ejemplo, alambres y cables, aislantes eléctricos y térmicos, aislantes para aplicaciones a alta temperatura y aislantes para controlar la transferencia de calor. En un ejemplo, la formulación autoadhesiva se usa con un metal como sustrato.

Adicionalmente, la formulación autoadhesiva puede usarse en dispositivos médicos. La formulación autoadhesiva puede usarse para producir artículos tales como dispositivos médicos de dos componentes.. Los dispositivos médicos ejemplares incluyen herramientas quirúrgicas o cualquier aplicación adecuada para la comodidad del operario. En un ejemplo, el dispositivo médico puede incluir un sustrato termoplástico y la formulación autoadhesiva. En otro ejemplo, el dispositivo médico puede incluir un metal y la formulación autoadhesiva.

En otro ejemplo, la formulación autoadhesiva puede usarse como adhesivo. Particularmente, la formulación autoadhesiva puede usarse como agente adherente para diversos sustratos. Por ejemplo, la formulación autoadhesiva puede usarse también para unir un fluoropolímero de superficie modificada con metal, tal como PTFE decapado con sodio-naftaleno con acero.

Los siguientes párrafos enumerados consecutivamente de 1 a 24 proporcionan diversos aspectos de la presente invención. En una realización, en el primer párrafo (1), la presente invención proporciona una composición que comprende un silsesquioxano que contiene amina o un siloxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico.

2. La composición del párrafo 1, en la que el elastómero termoplástico es una vulcanita termoplástica.

3. La composición de cualquiera de los párrafos 1 o 2, en la que el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$ en las que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

4. La composición del párrafo 3, en la que R es un grupo alquilo C1 a C6.

5. La composición del párrafo 3, en la que el grupo amino es una amina primaria.

6. La composición del párrafo 5, en la que el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

7. La composición de cualquiera de los párrafos 1 o 3 a 6, en la que el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

8. La composición de cualquiera de los párrafos 2 o 3 a 6, en la que la vulcanita termoplástica es un copolímero de PP-EPDM.

9. Un artículo que comprende: una primera capa que comprende un material polimérico con funcionalidad reactiva, un vidrio o un metal; y una segunda capa adyacente a la primera capa, comprendiendo la segunda capa un silsesquioxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico.

10. El artículo del párrafo 9, en el que el elastómero termoplástico es una vulcanita termoplástica.

11. El artículo de cualquiera de los párrafos 9 o 10, en el que el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$ en la que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

12. El artículo del párrafo 11, en el que R es un grupo alquilo C1 a C6.

13. El artículo del párrafo 11, en el que el grupo amino es una amina primaria.

14. El artículo del párrafo 13, en el que el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

15. El artículo de cualquiera de los párrafos 8 o 11 a 14, en el que el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

16. El artículo de cualquiera de los párrafos 10 o 11 a 14, en el que la vulcanita termoplástica es un copolímero de PP-EPDM.

17. Un método de preparación de una composición adhesiva que comprende: mezclar una formulación termoplástica en un dispositivo de mezclado y añadir un promotor de la adhesión *in situ* al dispositivo de mezclado, en el que el

promotor de la adhesión *in situ* es un silsesquioxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina.

18. El método del párrafo 17, en el que el elastómero termoplástico es una vulcanita termoplástica.

19. El método de cualquiera de los párrafos 17 o 18, en el que el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$ en la que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

20. El método del párrafo 19, en el que R es un grupo alquilo C1 a C6.

21. El método del párrafo 19, en el que el grupo amino es una amina primaria.

22. El método del párrafo 21, en el que el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

23. El método de cualquiera de los párrafos 17 o 19 a 22, en el que el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

24. El método de cualquiera de los párrafos 18 o 19 a 22, en el que la vulcanita termoplástica es un copolímero de PP-EPDM.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Resultará evidente para los especialistas en la materia que pueden hacerse muchos cambios en las realizaciones descritas sin apartarse del alcance de la presente invención. Por tanto, el alcance de la presente invención no debería estar limitado a las realizaciones descritas en esta solicitud, sino solo por las realizaciones descritas en la redacción de las reivindicaciones y los equivalentes de esas realizaciones. A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes son en peso.

Ejemplos

Se usó el siguiente procedimiento general en la preparación de ejemplos de elastómero termoplástico autoadhesivo (TPE) de la invención. Se prepararon las composiciones en un mezclador de laboratorio Brabender, aunque pueden usarse también otros dispositivos de mezclado convencionales tales como extrusor de doble husillo en el mezclado dispersivo a mayor escala. Se introdujo el promotor de la adhesión en el caucho básico durante el proceso de mezclado en estado fundido. Se configuró el proceso de mezclado para alcanzar una temperatura de fusión de al menos 176,7 ºC, pero no mayor que 204,4 ºC, y el proceso completo duró aproximadamente 5 minutos. Se descargó la mezcla resultante del Brabender y se moldeó en una placa de 15 x 15 x 1,2 mm de grosor, que estaba lista para usar en la preparación de especímenes de la prueba de adhesión.

Se resumen en la tabla 1 las composiciones de cada ejemplo. TPU1 es el poliuretano termoplástico obtenido en Lubrizol Corporation con el nombre comercial Estane®58070. TPU2 es el poliuretano termoplástico obtenido en Lubrizol Corporation con el nombre comercial Estane®58213. EVOH es resina de etilenvinilalcohol obtenida en Eval Europe nv con el nombre comercial Eval® SP292. El aminopropiltrietoxisilano se obtiene en Momentive con el nombre comercial silano Silquest® A-1100. El fluido de silicona aminofuncional (aminoetilaminopropilpolisiloxano-co-dimetilpolisilano-co-metilsilsesquioxano) se obtiene en Momentive con el nombre comercial SF1706. El aminopropilsilsesquioxano se obtiene en Degussa con el nombre comercial Hydrosil®1151. El aminopropil-co-alquilsilsesquioxano se obtiene en Degussa con el nombre comercial Hydrosil®2627. El nivel de carga de material de adhesión de silicona/silano que contiene amino era de 1 g por cada 100 g de caucho básico.

Tabla 1.

Nº de ejemplo	Caucho básico	Promotor de la adhesión
1*	TPU1	aminopropitrietoxilsilano
2*	TPU1	fluido de silicona aminofuncional
3	TPU1	aminopropisilsesquioxano
4	TPU1	aminopropil-co-alquilsilsesquioxano
5	TPU2	aminopropisilsesquioxano

Nº de ejemplo	Caucho básico	Promotor de la adhesión
6	TPU2	aminopropil-co-alquilsilsesquioxano
9*	EVOH	aminopropitrietoxilsilano
10	EVOH	fluido de silicona aminofuncional

Se preparó el espécimen de la prueba de adhesión mediante el método de moldeo por inserción. Se dispuso la placa de TPE sobre el sustrato de interés y se moldeó por compresión a 204 ºC durante 2 minutos en un molde de placa de 2 mm. Se cortó una muestra de prueba de 1 x 12,7 cm (1 x 5 pulgadas) del espécimen sobremoldeado resultante, en que se realizó la prueba de adherencia a 180 º para evaluar la fuerza de adhesión entre el TPE autoadhesivo y el material de sustrato, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D-413. Se llevó a cabo la prueba en una máquina de pruebas Instron 4465. Se sujetan tanto la capa de TPE como el sustrato en la mordaza Instron. La mordaza cruza entonces en dirección vertical a una velocidad de 2 pulgadas por minuto (50,8 mm/min) tirando del TPE a 180 º del sustrato. Se resumen en la tabla 2 los resultados de la prueba de adhesión. Se incluyeron también datos de comparación para el caucho básico sobre sustratos seleccionados.

Tabla 2.

Nº de ejemplo	Sustrato	Fuerza de adhesión	
		(ppi)	(N/m)
Ejemplo comparativo TPU1	EVOH	2,6	455
Ejemplo comparativo TPU1	Aluminio	0,2	35
Ejemplo comparativo TPU1	PVDF	3,2	560
Ejemplo comparativo TPU1	PTFE decapado con Na-naftaleno	2,1	368
Ejemplo 1*	EVOH	12,34	5338
Ejemplo 1*	Aluminio	12,9	2258
Ejemplo 2*	EVOH	37,6	6580
Ejemplo 2*	Aluminio	6,3	1103
Ejemplo 3	EVOH	19,5	3413
Ejemplo 3	PVDF	26,7	4673
Ejemplo 4	EVOH	29,3	5128
Ejemplo 4	PVDF	23,1	4043
Ejemplo 4	PTFE decapado con Na-naftaleno	7,2	1260
Ejemplo comparativo TPU2	EVOH	3,8	665
Ejemplo comparativo TPU2	PVDF	2,7	473

Nº de ejemplo	Sustrato	Fuerza de adhesión	
		(ppi)	(N/m)
Ejemplo 5	PVDF	33,2	5810
Ejemplo 6	PVDF	27,2	4760
Ejemplo 9	TPU1	21,5	3763
Ejemplo 10	TPU1	36,5	6388
1 ppi = 0,175 N/mm			

Los siguientes puntos forman parte de la descripción:

1. Una composición que comprende un silsesquioxano que contiene amina o un siloxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico.

2. La composición del punto 1, en donde el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$ en la que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

3. La composición del punto 2, en donde R es un grupo alquilo C1 a C6.

4. La composición del punto 2, en donde el grupo amino es una amina primaria.

5. La composición del punto 4, en donde el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

6. La composición del puto 1, en donde el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

7. Un artículo que comprende

una primera capa que comprende un material polimñerico con funcionalidad reactiva, un vidrio, o un metal, y

una segunda capa adyacente a la primera capa, comprendiendo la segunda capa un silsesquioxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico.

8. El artículo de cualquiera de los puntos 7, en donde el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades $RSiO_{3/2}$, en donde R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en donde uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, una amina secundaria o una amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están dentro de la cadena alquílica, dos átomos de nitrógeno no son adyacentes entre sí.

9. El artículo del punto 8, en donde R is a C1 to a C6 alkyl group.

10. El artículo del punto 8, en donde el grupo amino es una amina primaria.

11. El artículo del punto 10, en donde el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

12. El artículo del punto 8, en donde el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

13. Un método de preparación de una composición adhesiva que comprende:

mezclar una formulación termoplástica en un dispositivo de mezclado; y

añadir un promotor de la adhesión *in situ* al dispositivo de mezclado, en el que el promotor de la adhesión *in situ* es un silsesquioxano que contiene amina o un alquiltrialcoxisilano que contiene amina.

14 El método del punto 13, en donde el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$ en la que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

15. El método del punto 14, en el que R es un grupo alquilo C1 a C6.

16. El método del punto 14, en el que el grupo amino es una amina primaria.

17. El método del punto 16, en el que el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

18. El método del punto 13, en el que el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende un silsesquioxano que contiene amina, un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico.

2. Un artículo que comprende:

una primera capa que comprende un material polimérico con funcionalidad reactiva, un vidrio o un metal; y

una segunda capa adyacente a la primera capa, comprendiendo la segunda capa un silsesquioxano que contiene amina, un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico.

3. La composición de la reivindicación 1 o el artículo de la reivindicación 2, en la que el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$, en la que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

4. La composición o artículo de la reivindicación 3, en la que R es un grupo alquilo C1 a C6.

5. La composición o artículo de la reivindicación 3, en la que el grupo amino es una amina primaria.

6. La composición o artículo de la reivindicación 3, en la que el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

7. La composición de la reivindicación 1 o el artículo de la reivindicación 2, en la que el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

8. Un método de preparación de una composición adhesiva que comprende:

mezclar una formulación termoplástica en un dispositivo de mezclado; y

añadir un promotor de la adhesión *in situ* al dispositivo de mezclado, en el que el promotor de la adhesión *in situ* es un silsesquioxano que contiene amina y un alquiltrialcoxisilano que contiene amina.

9. El método de la reivindicación 8, en el que el silsesquioxano que contiene amina contiene unidades de $RSiO_{3/2}$ en la que R es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en la que uno o más átomos de carbono de la cadena alquílica están reemplazados con al menos un átomo de nitrógeno proporcionando una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria, con la condición de que cuando dos o más átomos de nitrógeno están en la cadena alquílica, no están adyacentes entre sí dos átomos de nitrógeno.

10. El método de la reivindicación 9, en el que R es un grupo alquilo C1 a C6.

11. El método de la reivindicación 9, en el que el grupo amino es una amina primaria.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el grupo amino está en el extremo terminal del grupo alquilo.

13. El método de la reivindicación 8, en el que el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico, un alcohol etilvinílico polimérico o un poli(fluoruro de vinilideno).

14. Uso de una composición que comprende un silsesquioxano que contiene amina, un alquiltrialcoxisilano que contiene amina y un elastómero termoplástico como adhesivo autoadhesivo.