

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 522**

51 Int. Cl.:

C09J 193/04 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014** **E 14189272 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2865728**

54 Título: **Autoadhesivo de origen renovable con poder adhesivo termoestable**

30 Prioridad:

24.10.2013 FR 1360358

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

15.02.2017

73 Titular/es:

BOSTIK SA (100.0%)
253 avenue du Président Wilson
93210 La Plaine Saint Denis, FR

72 Inventor/es:

LAFERTE, OLIVIER y
FOUQUAY, STÉPHANE

74 Agente/Representante:

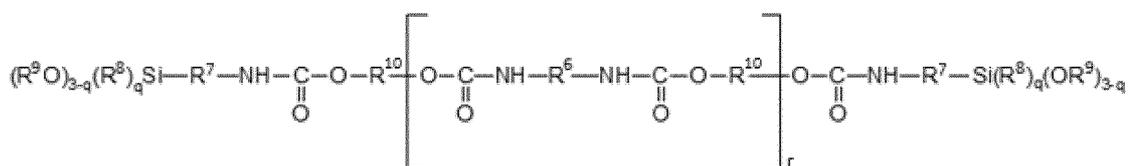
ISERN JARA, Jorge

ES 2 601 522 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).

en la que:

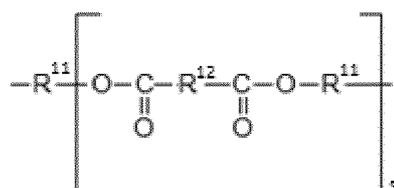
- R¹ representa un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
 - R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
 - R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
 - R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, con de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que cuando haya varios radicales R⁴ (o R⁵) estos sean idénticos o diferentes;
 - n es un número entero de modo que el peso molecular promedio en número del bloque poliéter de fórmula -[OR²]_n- esté comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
 - m es o bien igual a 0 o bien es un número entero no nulo de modo que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (I) esté comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
 - p es un número entero igual a 0, 1 o 2; y
- de un 50 a un 90 % en peso de una composición (A2) que comprende al menos un 85 % en peso de poliuretanos con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de fórmula (II):



(II)

en la que:

- R⁶ representa un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
 - R⁷ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
 - R⁸ y R⁹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, con de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que cuando haya varios radicales R⁸ (o R⁹) estos sean idénticos o diferentes;
 - q es un número entero igual a 0, 1 o 2;
 - r es un número tal que el peso molecular promedio en número de los polímeros de fórmula (II) esté comprendido entre 900 Da y 11 kDa;
- R¹⁰ representa un bloque poliéster divalente de fórmula (III):



(III)

en la que:

- R¹¹ representa un radical hidrocarbonado divalente que se deriva de un alcohol graso dimerizado mediante sustitución de cada uno de los 2 grupos hidroxilo por una valencia libre, teniendo dicho alcohol un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g;
- R¹² representa un radical hidrocarbonado divalente que se deriva de un ácido graso dimerizado mediante sustitución de cada uno de los 2 grupos carboxilo -COOH por una valencia libre, teniendo dicho ácido un índice de ácido IA comprendido entre 190 y 200 mg de KOH/g;
- s es un número tal que el poliéster diol de fórmula IV:



tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 40 y 60 mg de KOH/g;

- (β) de un 37 a un 50 % en peso de una resina fijadora compatible (B) con un peso molecular promedio en número comprendido entre 200 Da y 10 kDa; y
- (γ) de un 0,01 a un 3 % en peso de un catalizador de reticulación (C).

5 La composición adhesiva de acuerdo con la invención se puede preparar, de modo muy ventajoso, a partir de materias primas algunas de las cuales, especialmente los ácidos grasos dimerizados y los alcoholes grasos dimerizados usados para la fabricación de la composición (A2), son de origen natural y renovable. Además, dicha composición adhesiva lleva, tras el recubrimiento sobre un soporte y reticulación, a la formación de un soporte autoadhesivo que presenta propiedades de poder adhesivo y de fijación del mismo nivel que las obtenidas con las composiciones adhesivas enseñadas en las solicitudes WO 09/106699 y EP2336208.

En el presente texto:

- 15 - Los pesos moleculares promedio en número indicados para los polímeros se determinan mediante cromatografía de permeación en gel en THF (o GPC, denominada también cromatografía de exclusión por tamaño o SEC), con una calibración relativa a un patrón de poliestireno con un peso molecular externo certificado;
- las viscosidades Brookfield indicadas se miden de acuerdo con la norma DIN ISO 2555 mediante un viscosímetro Brookfield RTV, opcionalmente equipado (según la temperatura de medición) con un sistema Thermosel.

20 1. Composición (A):

Los radicales y grupos definidos previamente en las fórmulas generales (I), (II), (III) y (IV) mantienen el mismo significado que en la presente descripción, a menos que se indique lo contrario.

25 La composición (A) consiste en de un 10 a un 50 % en peso del polímero (A1) de fórmula (I).

1.1 Polímero (A1) de fórmula (I):

30 De acuerdo con una 1ª realización, el polímero (A1) es un poliéter, que se corresponde con la fórmula (I) en la que m es igual a 0. Esta realización es particularmente la más preferente.

De acuerdo con una 2ª realización, el polímero (A1) es un poliuretano que se corresponde con la fórmula (I) en la que m es diferente de 0 y, preferentemente, m es inferior o igual a 10.

35 De acuerdo con una variante más preferente de estas 2 realizaciones, el polímero o polímeros (A1) de fórmula (I) tienen una y/u otra de las características siguientes:

- R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical metilo o etilo;
- 40 - R^2 se selecciona entre los radicales divalentes: etileno, isopropileno, n-propileno, n-butileno, etil-etileno.

De acuerdo con una variante aún más preferente de estas 2 realizaciones, el polímero (o polímeros) (A1) de fórmula (I) es tal que:

- 45 - $p = 0$ o 1 ;
- R^4 y R^5 representan cada uno el radical metilo; y
- R^2 es radical alquileo con 3 átomos de carbono.

50 De acuerdo con otra variante preferente el poliéter (A1) de fórmula (I) es tal que su peso molecular promedio en número varía de 30 a 40 kDa y su viscosidad, medida a 23 °C, de 30 a 37 Pa.s.

De acuerdo con una variante igualmente ventajosa, el poliéter (A1) de fórmula (I) tiene un índice de polidispersidad que varía de 1 a 2. El índice de polidispersidad es la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número. En este caso, el poliéter (A1) de fórmula (I) se puede preparar a partir de un poliéter diol de fórmula $H-[OR^2]_n-OH$ que tiene él mismo un índice de polidispersidad que varía de 1 a 2. Este último poliéter diol se puede obtener, de un modo conocido, mediante polimerización del óxido de alquileo correspondiente en presencia de un catalizador a base de un complejo doble de metal y cianuro. También están disponibles en el mercado los productos comerciales correspondientes con la denominación ACCLAIM[®] de la empresa Bayer.

60 El polímero (A1) de fórmula (I) se prepara mediante el procedimiento descrito en las solicitudes de patente EP 2336208 o WO 2009/106699 según se trate, respectivamente, de un poliéter (caso en el cual m es igual a 0) o de un poliuretano (caso en el cual m representa un número entero no nulo).

65 La composición (A) consiste también en de un 50 a un 90 % en peso de una composición (A2) de polímeros con grupos terminales alcoxilano hidrolizables.

1.2. Composición (A2) de polímeros de fórmula (II):

La composición (A2) de poliuretanos con grupos terminales alcoxisilano hidrolizables de fórmula (II) se prepara mediante un procedimiento en 3 etapas secuenciales.

1ª etapa: Preparación de una composición (A2-1) con un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 40 y 60 mg de KOH/g y que comprende al menos un 85 % en peso de poliésteres dioles de fórmula (IV):

En esta primera etapa, se hacen reaccionar mediante una reacción de policondensación:

- ácidos grasos dimerizados que tienen un índice ácido IA comprendido entre 190 y 200 mg de KOH/g, comprendidos en una proporción de al menos un 92 % en peso (preferentemente de al menos un 95 %) en una composición (A2-1-1); con un exceso estequiométrico
- alcoholes grasos dimerizados que tienen un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g, comprendidos en una proporción de al menos un 92 % en peso (preferentemente de al menos un 95 %) en una composición (A2-1-2).

Los ácidos grasos dimerizados de la composición (A2-1-1) son conocidos también por el experto en la materia con la denominación "ácidos grasos dímeros" o incluso "dímeros de ácidos grasos". Dichos ácidos designan los productos de dimerización de ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados que comprenden de 1 a 3 dobles enlaces y/o los ésteres correspondientes.

Los ácidos grasos dimerizados preferentes se obtienen a partir de ácidos grasos de C6 a C22, preferentemente de C10 a C22 y, más en particular, de C14 a C22, ricos en cadenas alquilo C18 insaturadas.

Se pueden citar, a modo de ejemplo, los productos de dimerización:

- del ácido oleico, del ácido linoleico, del ácido linolénico, del ácido palmitoleico, del ácido elaídico;
- de mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidos mediante hidrólisis de grasas y aceites naturales tales como los aceites de girasol, de soja, de oliva, de colza, de lino, de palma, de algodón, de jojoba, de maíz, de pino, de semillas de uva y de resina de lejías celulósicas que es un subproducto de la fabricación de la pasta de papel;

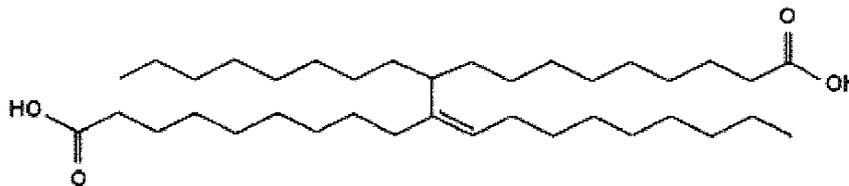
así como los ácidos grasos dimerizados saturados correspondientes, obtenidos mediante hidrogenación usando un catalizador de níquel.

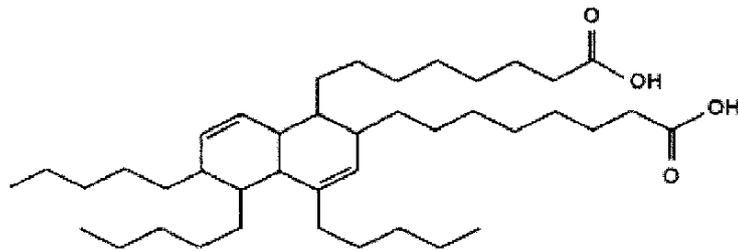
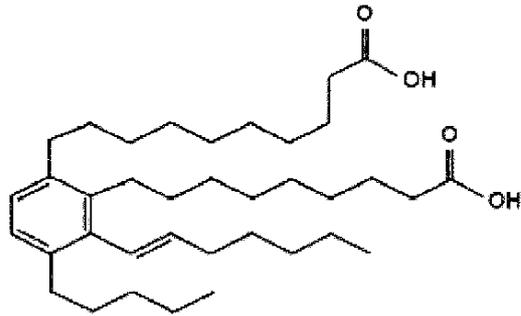
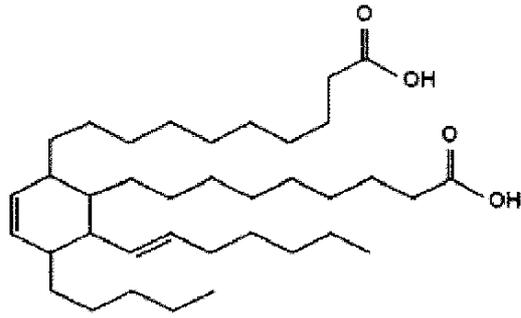
Estos ácidos grasos insaturados se extraen de productos naturales, por ejemplo en forma de ésteres metílicos mediante transesterificación con metanol de los triglicéridos correspondientes, seguida de una saponificación de los ésteres metílicos correspondientes.

Los ácidos grasos insaturados así obtenidos en forma de mezcla son oligomerizados después mediante calentamiento de acuerdo con una reacción de condensación sobre los enlaces dobles, lo que conduce a la formación de mezclas técnicas que contienen aproximadamente un 25 % de ácidos monocarboxílicos (ácidos monómeros) isomerizados frecuentemente con relación a los ácidos de partida, un 70 % de ácidos dicarboxílicos (ácidos dímeros) con el doble de átomos de carbono con relación a los ácidos de partida y un 5 % de ácidos tricarboxílicos (ácidos trímeros) que tienen el triple de átomos de carbono con relación a los ácidos de partida. Mediante purificación de esta mezcla se obtienen las diferentes calidades comerciales de los ácidos dímeros, monómeros o trímeros que pueden existir en forma hidrogenada o no hidrogenada.

Los dímeros de ácidos grasos se aíslan mediante destilación de estas últimas mezclas, para formar los dímeros portadores de 2 funciones carboxílicas (ácidos dicarboxílicos) presentes en una proporción de al menos un 92 % en peso de una composición que se puede usar como composición (A2-1-1) para la preparación de poliésteres dioles de la 1ª etapa del procedimiento de obtención de la composición (A2).

Las fórmulas siguientes se dan a título ilustrativo de algunos ácidos grasos dimerizados:





5

Numerosas composiciones de tales ácidos grasos dimerizados están disponibles en el mercado, entre las que se pueden citar los productos de la gama Pripol[®], distribuidos por la empresa Croda, y particularmente el Pripol[®] 1013, que es una composición que comprende de un 95 a un 98 % de ácidos grasos dimerizados cuyo índice de ácido IA está comprendido entre 194 y 198 mg de KOH/g.

10

El significado de R¹² correspondiente a un ácido graso dimerizado cuyo índice de ácido IA está comprendido en este intervalo es particularmente el más preferente.

15

El índice de ácido IA es el número de funciones carboxílicas por gramo de ácidos grasos dimerizados de (A2-1-1), estando expresado dicho número en forma del equivalente en miligramos de KOH necesarios para neutralizar la acidez de 1 gramo de sustancia grasa, determinado mediante volumetría. Dicho número está relacionado con el peso molecular promedio en número M mediante la relación:

20

$$IA = 56,1 \times 2000 / M$$

Los alcoholes grasos dimerizados con un I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g se obtienen mediante hidrogenación catalítica de dímeros de ácidos grasos en forma de diésteres metílicos que se han descrito previamente. Esta hidrogenación lleva a la reducción de 2 funciones ésteres en 2 funciones -OH. Estos alcoholes grasos dimerizados se obtienen, por tanto, en forma de una composición de la que constituyen al menos un 92 % en peso (preferentemente al menos un 95 %), y que se puede usar como composición (A2-1-2.) para la realización de esta 1^a etapa.

25

Composiciones de tales alcoholes grasos dimerizados están disponibles en el mercado igualmente como, por ejemplo, el Pripol[®] 2033 que es una composición que comprende al menos un 96 % de alcoholes grasos dimerizados alifáticos cuyo I_{OH} está comprendido entre 202 y 212 mg de KOH/g.

30

El significado de R¹¹ correspondiente a un alcohol graso dimerizado cuyo índice de hidroxilo I_{OH} está comprendido en este intervalo es particularmente el más preferente.

35

El índice de hidroxilo I_{OH} es el número de funciones hidroxilo por gramos de alcoholes grasos dimerizados de (A2-1-2), estando expresado dicho número en forma del equivalente en miligramos de KOH usados en la dosificación de las funciones hidroxilo, determinado mediante volumetría.

5 Dicho número está relacionado con el peso molecular promedio en número M mediante la relación:

$$I_{OH} = 56,1 \times 2000 / M$$

10 En esta 1ª etapa de preparación de la composición (A2-1) de poliésteres dioles, se hacen reaccionar los ácidos grasos dimerizados de la composición (A2-1-1) con un exceso estequiométrico de alcoholes grasos dimerizados de la composición (A2-1-2). Esto significa que las cantidades en peso de las 2 composiciones usadas se corresponden con un exceso del número equivalente de funciones -OH presentes en (A2-1-2) con relación al número equivalente de grupos -COOH presentes en (A2-1-1).

15 Preferentemente, estas cantidades corresponden a una relación equivalente -OH/ -COOH comprendida entre 1,46 y 1,86. Dicha relación se define como igual al número equivalente de funciones -OH presentes en (A2-1-2), dividido por el número equivalente de funciones -COOH presentes en (A2-1-1). Las cantidades en peso de los reactivos (A2-1-1) y (A2-1-2) que se van a cargar en el reactor se determinan sobre la base de esta relación, al igual que para los ácidos grasos dimerizados de (A2-1-1), sobre la base de su índice de ácido, y para los alcoholes grasos dimerizados de (A2-1-2), sobre la base de su índice de hidroxilo I_{OH} .

20 Los alcoholes grasos dimerizados que no han reaccionado, dado el caso, se eliminan mediante destilación, y se obtiene así una composición (A2-1) que tiene un índice de hidroxilo comprendido entre 40 y 60 mg de KOH/g y que comprende al menos un 85 % en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, de poliéster dioles de fórmula (IV).

25 Determinadas composiciones de poliésteres dioles que responden a la definición de la composición (A2-1), también están disponibles en el mercado como, por ejemplo, el Priplast® 1838 de la empresa Croda, cuyo índice de hidroxilo I_{OH} es igual a 55.

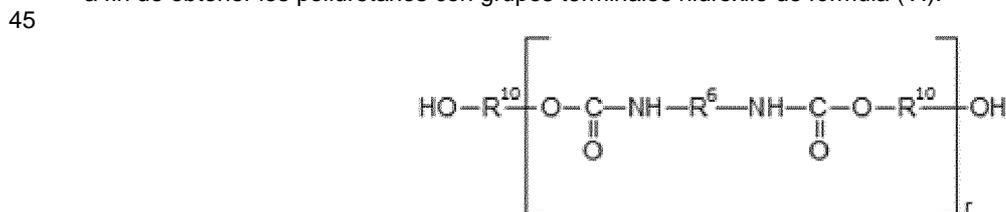
30 De acuerdo con una variante preferente de la invención, el índice de hidroxilo I_{OH} del poliéster diol de fórmula (IV) correspondiente al bloque poliéster divalente R^{10} , varía en un intervalo que va de 45 a 55 mg de KOH/g.

35 2ª etapa: Preparación de una composición (A2-2) que comprende al menos un 85 % en peso de poliuretanos con grupos terminales hidroxilo:

Se trata la composición (A2-1-1) que comprende los poliéster dioles obtenidos anteriormente con el diisocianato de fórmula (V):



en cantidades que corresponden a una relación molar equivalente del número de funciones NCO/OH comprendida entre 0,3 y 0,7 y, preferentemente, igual a aproximadamente 0,5; a fin de obtener los poliuretanos con grupos terminales hidroxilo de fórmula (VI):



(VI)

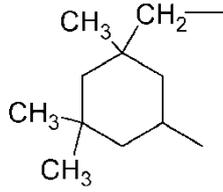
en la que, preferentemente, r es inferior o igual a 10.

50 Sin embargo, tras esta 2ª etapa, quedan también poliéster dioles sin reaccionar de fórmula (IV), de modo que la composición (A2-2) comprende también una cantidad residual de dichos poliéster dioles.

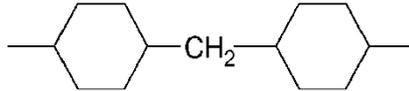
Los poliuretanos con grupos terminales hidroxilo de fórmula (VI) están comprendidos en la composición (A2-2) en una proporción de al menos un 85 % en peso, preferentemente de al menos un 90 % en peso.

55 De acuerdo con una variante preferente, el radical R^6 se selecciona entre uno de los radicales divalentes siguientes cuyas fórmulas de más abajo revelan las 2 valencias libres:

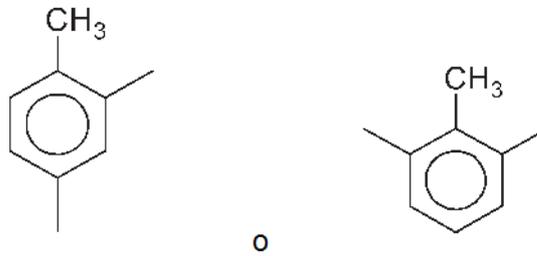
- a) el radical derivado de la isoforona:



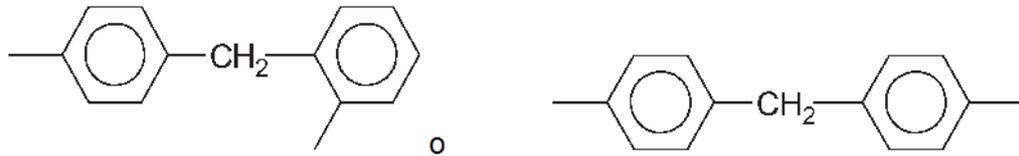
5 - b)



10 - c)



- d)



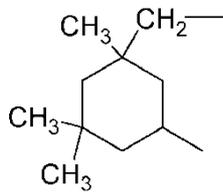
15 - e)



(o radical hexametileno).

20

De acuerdo con una variante muy particularmente preferente, R⁶ es el radical divalente derivado de la isoforona:



25

3ª etapa: Obtención de la composición (A2) que comprende al menos un 85 % en peso de los poliuretanos con grupos terminales alcoxilano de fórmula (II):

30

Se trata la composición de poliuretanos con grupos terminales hidroxilo (A2-2) obtenida en la 2ª etapa con el isocianatosilano de fórmula (VII):



en una cantidad que corresponde a una relación molar equivalente del número de funciones NCO/OH comprendida entre 0,90 y 1,05 y, preferentemente, igual a aproximadamente 1.

5 Se obtienen así los poliuretanos con grupos terminales alcoxisilano de fórmula (II) comprendidos en una proporción de al menos un 85 % en peso en la composición (A2), preferentemente en una proporción de al menos un 90 % en peso. De acuerdo con una variante preferente, en la fórmula (II), r es inferior o igual a 10.

De acuerdo con otra variante preferente:

- 10
- R^7 es el radical divalente metileno o n-propileno;
 - R^8 y R^9 representan cada uno el radical metilo o etilo; y/o
 - q es igual a 0 o 1.

De acuerdo con una variante aún más preferente:

- 15
- R^7 es el radical n-propileno, y
 - el grupo $-Si(R^8)_q(OR^9)_{3-q}$ es el radical trimetoxisililo.

Estas variantes preferentes se obtienen usando el isocianatosilano de fórmula (VII) apropiado.

20 Las 2ª y 3ª etapas del procedimiento que se acaban de describir se llevan a cabo en condiciones anhidras, a fin de evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilano. Un intervalo característico de temperaturas para la realización de estas etapas de reacción es de 30 °C a 120 °C y, más en particular, de 60 °C a 105 °C. La 2ª etapa del procedimiento se realiza ventajosamente en presencia de un catalizador organo-metálico.

25 De acuerdo con una variante preferente de la composición adhesiva según la invención, la composición (A) consiste en de un 10 a un 30 % en peso del polímero (A1) de fórmula (I) y de un 70 a un 90 % en peso de la composición (A2) que comprende los polímeros con grupos terminales alcoxisilano hidrolizables de fórmula (II).

30 2. Resina fijadora compatible (B):

Por lo que respecta a la resina o resinas fijadoras (B) que están comprendidas en la composición de acuerdo con la invención, con el término "resina fijadora compatible" se pretende significar a una resina fijadora que, cuando se mezcla en una proporción del 50 % con la composición (A), da una mezcla esencialmente homogénea.

35 Las resinas (B) se seleccionan ventajosamente entre:

- (i) las resinas obtenidas mediante polimerización de hidrocarburos terpénicos y de fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;
- 40 - (ii) las resinas obtenidas mediante un procedimiento que comprende la polimerización de alfa-metil estireno, pudiendo comprender también dicho procedimiento una reacción con fenoles;
- (iii) las colofonias de origen natural o modificadas (tales como, por ejemplo, la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol) y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles (como el glicerol);
- 45 - (iv) las resinas obtenidas mediante hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono obtenidos de fracciones del petróleo;
- (v) las resinas terpénicas que resultan generalmente de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como, por ejemplo, el monoterpeneo (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;
- 50 - (vi) los copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo, el estireno/terpeno, el alfa-metil estireno/terpeno y el vinil tolueno/terpeno; o bien
- (vii) las resinas acrílicas que tienen una viscosidad a 100 °C inferior a 100 Pa.s.

55 De acuerdo con una variante particularmente preferente de la composición adhesiva según la invención, se usa como resina (B) una resina de tipo (iii) o de tipo (v). Se puede dar como ejemplo de resina de tipo (iii) que está disponible en el mercado la Dertoline® G2L de la empresa DRT, que es una colofonia esterificada con glicerol.

3. catalizador de reticulación (C):

60 El catalizador de reticulación (C) que se puede usar en la composición de acuerdo con la invención puede ser cualquier catalizador conocido por el experto en la materia para la condensación de silanol. Se pueden citar como ejemplos de tales catalizadores derivados orgánicos del titanio tal como el acetil acetato de titanio (disponible en el mercado con la denominación TYZOR® AA75 de la empresa DuPont), del aluminio tal como el quelato de aluminio (disponible en el mercado con la denominación K-KAT® 5218 de la empresa King Industries), de aminos tales como el 1,8-diazobicyclo (5.4.0) undeceno-7 o DBU.

65

La composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la invención comprende preferentemente:

- (a) de un 50 a un 55 % en peso de la composición (A) de polímeros con grupos terminales alcoxisilano hidrolizables,
- 5 - (β) de un 43 a un 48 % en peso de resina fijadora (B), y
- (γ) de un 0,45 a un 2,5 % en peso de catalizador de reticulación (C).

4. Otros ingredientes de la composición de acuerdo con la invención:

10 Opcionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede incluir también polímeros termoplásticos usados frecuentemente en la preparación de los HMPSA, tal como el etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímeros en bloques estirénicos.

15 La composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la invención puede comprender también hasta un 3 % de un derivado alcoxisilano hidrolizable, como agente desecante y, preferentemente, un derivado de trimetoxisilano. Tal agente prolonga ventajosamente la duración de conservación de la composición de acuerdo con la invención durante el almacenamiento y el transporte, antes de su uso. Se puede citar, por ejemplo, el gamma-metacriloxi-propiltrimetoxisilano disponible en el mercado con la denominación comercial Silquest[®] A-174 de la empresa US Momentive Performance Materials Inc.

20 La composición de acuerdo con la invención puede incluir también un plastificante tal como un ftalato o un benzoato, un aceite parafínico y nafténico (como el Primol[®] 352 de la empresa ESSO) o incluso una cera de un homopolímero de polietileno (como el A-C[®] 617 de Honeywell), o una cera de un copolímero de polietileno y acetato de vinilo, o incluso pigmentos, colorantes o cargas.

25 Finalmente, se incluye preferentemente una cantidad de un 0,1 a un 2 % de uno o varios estabilizantes (o antioxidantes) en la composición de acuerdo con la invención. Estos compuestos se introducen para proteger la composición de una degradación resultante de una reacción con el oxígeno que es susceptible de formarse por la acción del calor o la luz. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes que capturan los radicales libres como, por ejemplo, el Irganox[®] 245 y el Irganox[®] 1010. Estos antioxidantes se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes o estabilizantes UV.

30 5. Preparación de la composición de acuerdo con la invención:

35 La composición adhesiva termoendurecible de acuerdo con la invención se puede preparar mediante un procedimiento que comprende:

- una etapa de mezclado protegido del aire, preferentemente en atmósfera inerte, de la composición (A2) de polímeros de fórmula (II) con el polímero (A1) de fórmula (I) y con la resina o resinas fijadoras (B), a una temperatura comprendida entre 50 y 170 °C, preferentemente entre 100 y 170 °C, seguida de
- 40 - una etapa de enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura que varía de 50 a 90 °C y, ventajosamente, de aproximadamente 70 °C, seguida de
- una etapa de incorporación a dicha mezcla del catalizador (C) y, dado el caso, del agente desecante y otros componentes opcionales.

45 Se obtiene así ventajosamente una composición cuya viscosidad Brookfield medida a 100 °C está comprendida entre 10 y 100 Pa.s, haciéndola apta para su aplicación como recubrimiento sobre una capa de soporte. Dicha viscosidad se mide, según la norma DIN ISO 2555, mediante un viscosímetro Brookfield RTV equipado con un sistema Thermosel destinado a las mediciones de viscosidad de alta temperatura, provisto de una aguja A27 que gira a una velocidad adaptada a la sensibilidad del sensor (en promedio de 10 r.p.m.).

50 La presente invención tiene también por objeto un soporte autoadhesivo que se puede obtener mediante el procedimiento que comprende:

- 55 - (a) el precalentamiento a una temperatura comprendida entre 50 y 130 °C de la composición adhesiva tal como la definida previamente, seguido de
- (b) su aplicación como recubrimiento sobre una capa de soporte, seguida de
- (c) su reticulación mediante calentamiento del soporte así recubierto a una temperatura comprendida entre 50 y 150 °C.

60 La etapa (b) de recubrimiento de la capa de soporte se efectúa mediante dispositivos de recubrimiento conocidos como, por ejemplo, una boquilla de borde o de tipo cortina, o incluso un rodillo. Usa un gramaje de la composición adhesiva que varía de 3 a 500 g/m², preferentemente de 10 a 250 g/m². El material que se puede usar para la capa de soporte es, por ejemplo, de papel o una película de un material polimérico de una o varias capas.

65

El tiempo necesario para la reticulación de la etapa (c) puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 1 segundo y 10 minutos, en función del gramaje de la composición adhesiva depositada sobre la capa de soporte, de la temperatura de calentamiento, y de la humedad relativa.

5 Esta etapa de reticulación térmica tiene como efecto la creación - entre las cadenas poliméricas con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de la composición (A) y bajo la acción de la humedad atmosférica - de enlaces de tipo siloxano que llevan a la formación de una red polimérica tridimensional. La composición adhesiva así reticulada es un adhesivo sensible a la presión que confiere a la capa de soporte que está recubierta con la misma el poder adhesivo y la fijación deseables.

10 Así, un soporte de poli(tereftalato de etileno) (PET) con un espesor de 50 μm , recubierto a razón de un gramaje de 50 g/m^2 , presenta una adhesión permanente sobre un sustrato de acero inoxidable correspondiente a un poder adhesivo (medido mediante el ensayo de pelado a 180° sobre acero inoxidable descrito más adelante en el presente documento) comprendido ventajosamente entre 1 y 10 N/cm. La fijación de este mismo soporte a temperatura ambiente (medida mediante el ensayo de adhesión instantánea del bucle descrito más adelante en el presente documento) está comprendida ventajosamente entre 1 y 10 N/cm^2 .

15 Por último, la junta de adhesivo formada tras la aplicación como recubrimiento sobre un sustrato de la capa de soporte recubierta con la composición reticulada asegura la fijación de dicha capa de soporte en un intervalo de temperaturas de -60 °C a +200 °C.

El soporte autoadhesivo de acuerdo con la invención puede comprender también una capa antiadherente protectora que recubre la capa de PSA y aplicada (o laminada) sobre esta mediante simple presión.

25 La presente invención se refiere igualmente al uso del soporte autoadhesivo definido anteriormente para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas de una sola cara o de doble cara.

30 El gramaje de la composición adhesiva termoendurecible necesaria para la fabricación de etiquetas autoadhesivas puede variar de 10 a 100 g/m^2 , preferentemente de 20 a 50 g/m^2 . El necesario para la fabricación de cintas autoadhesivas puede variar en un intervalo mucho más amplio que varía de 3 a 500 g/m^2 , preferentemente de 15 a 250 g/m^2 por cara.

35 Los ejemplos siguientes se dan a título puramente ilustrativo de la invención y no se han de interpretar como limitantes del alcance de la misma.

Ejemplo A (referencia): preparación de una composición (A2) que comprende al menos un 90 % en peso de polímeros con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de fórmula (II) obtenida a partir de Pripol® 1013 y Pripol® 2033:

40 1ª etapa: Preparación de una composición (A2-1) que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} igual a 45 mg de KOH/g y que comprende al menos un 90 % en peso de poliésteres dioles de fórmula (IV):

45 542 g (1,00 mol) de alcoholes grasos dímeros Pripol® 2033 que tienen un I_{OH} de 207 mg de KOH/g, 369 g (0,64 moles) de ácidos grasos dímeros Pripol® 1013 que tienen un índice de ácido de 196 mg de KOH/g, y 1,5 g de una mezcla 50/50 en peso de ácido fosforoso y ácido metanosulfónico (0,2 % en peso de mezcla de reactivos) se introducen en un reactor de camisa doble de 1 litro y se calientan hasta 90 °C durante 30 minutos con un ligero burbujeo de nitrógeno. A continuación el medio de reacción se lleva a 180° C en atmósfera de nitrógeno, con agitación mecánica y a vacío parcial de 1 kPa (10 mbar) para eliminar el agua generada. La reacción de condensación se continúa durante aproximadamente 6 horas hasta la obtención de un índice de ácido inferior a 0,1 mg de KOH/g.

Una vez terminada la reacción, el medio de reacción se enfría a aproximadamente 85 °C y el medio se filtra.

55 Se obtienen 881 g de una composición que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} igual a 45 mg de KOH/g y que comprende al menos un 90 % en peso de poliésteres dioles.

Esta composición se obtiene a partir de materias primas de origen renovable, en una proporción de un 100 % en peso.

60 2ª etapa: Preparación de una composición (A2-2) que comprende al menos un 90 % en peso de poliuretanos con grupos terminales hidroxilo de fórmula (VI):

65 En un reactor cerrado de 250 ml equipado con agitación, medios de calentamiento, un termómetro y conectado a una bomba de vacío, se introducen 176,9 g de la composición obtenida en la 1ª etapa (que contiene un número equivalente total de funciones -OH igual a 142 mmol). Se calienta el conjunto a 85 °C y se mantiene a presión reducida de 2 kPa (20 mbar) durante 1 hora para deshidratar los poliésteres polioles.

Se introducen después en el reactor mantenido a presión atmosférica y se llevan a una temperatura de 90 °C:

- 20 mg de un catalizador de carboxilato de bismuto/zinc (Borchi® Kat VP0244 de la empresa Borchers GmbH), y
- 7,9 g de diisocianato de isoforona (o IPDI, con un título del 37,6 % en peso del grupo -NCO), que contiene 71

Las cantidades introducidas corresponden así a una relación molar NCO/OH igual a 0,5.

La reacción de poliadición continúa durante 3 horas hasta que se consumen por completo las funciones -NCO del diisocianato de isoforona (detectado mediante la desaparición de la banda -NCO en el análisis de infrarrojos).

Se obtienen 184,8 g de una composición (A2-2) que tiene un contenido en funciones -OH de 0,384 mmol/g, y que comprende al menos un 90 % de poliuretanos con grupos terminales hidroxilo.

3ª etapa: Obtención de la composición (A2) que comprende al menos un 90 % en peso de poliuretanos con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de fórmula (II):

Se introducen en el reactor de la 2ª etapa 15,0 g de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano (con un título del 19,9 % en peso del grupo -NCO), es decir, 70,98 mmoles de NCO que se corresponden con una relación molar NCO/OH igual a 1.

El reactor se mantiene entonces en atmósfera inerte a 100 °C durante 1 hora y media hasta que se completa la reacción (detectado mediante la desaparición de la banda -NCO en el análisis de infrarrojos).

Se obtienen así 200,0 gramos de una composición viscosa a temperatura ambiente, cuya viscosidad a 100 °C es de 8450 mPa.s (medida en un viscosímetro Brookfield a 100 °C, provisto de una aguja 27 que gira a una velocidad de 20 r.p.m.) que comprende al menos un 90 % en peso de poliuretanos con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de fórmula (II).

La proporción en peso de esta composición que se obtiene a partir de materias primas renovables corresponde al peso de la composición (A2-1) de poliésteres dioles, es decir, a un 88,5 % en peso.

Ejemplo B (referencia): preparación de una composición (A2) que comprende al menos un 85 % en peso de poliuretanos con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de fórmula (II) obtenida a partir de Priplast® 1838:

Se repite la 2ª etapa del ejemplo A, introduciendo en el reactor cerrado de 250 ml 86,34 g de la composición comercial de poliéster dioles Priplast® 1838 (cuyo índice de hidroxilo I_{OH} es igual a 55 mg de KOH/g), y ajustando la cantidad en peso de IPDI a fin de mantener la relación NCO/OH igual a 0,5. El Priplast® 1838 se obtiene en un 100 % en peso a partir de materias primas de origen renovable.

Se repite también la 3ª etapa del ejemplo A ajustando la cantidad en peso de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano, a fin de mantener la relación NCO/OH igual a 1.

Se obtiene así una composición viscosa a temperatura ambiente, cuya viscosidad a 100 °C es de 3180 mPa.s (medida en un viscosímetro Brookfield a 100 °C, provisto de una aguja 27 que gira a una velocidad de 20 r.p.m.).

Esta composición comprende al menos un 85 % en peso de poliuretanos con grupos terminales alcoxilano hidrolizables de fórmula (II).

La proporción en peso de esta composición que se obtiene a partir de materias primas renovables corresponde al peso de la composición (A2-1) de poliésteres dioles, es decir, a un 86,3 % en peso.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

1) Preparación de una composición adhesiva termoendurecible, a base de la composición de polímeros con grupos terminales alcoxilano hidrolizables del ejemplo A:

En este ejemplo se usa como polímero (A1) de fórmula (I) el GENIOSIL® STP-E30, disponible en la empresa Wacker. Este polímero es un polímero de fórmula (I) en la que m es igual a 0, p es igual a 1, R⁴ y R⁵ representan el radical metilo, R³ es el radical metileno, R² es el radical isopropileno. Este poliéter tiene una viscosidad (medida a 23 °C) de 30 Pa.s, y un peso molecular promedio en número de 38 kDa.

La composición que aparece en la tabla siguiente se prepara introduciendo en primer lugar la resina fijadora Dertoline® G2L en un reactor de vidrio al vacío, con agitación y calentado a aproximadamente 130 °C. Después, una vez bien fundida la resina, se añade la composición (A2) del ejemplo A.

La mezcla se agita al vacío durante 45 minutos, y después se enfría a 100 °C. A continuación, se añade el GENIOSIL[®] STP-E30. La mezcla se agita al vacío durante 20 minutos, y después se enfría a 80 °C. Seguidamente se introducen el agente desecante (Silquest A-174) y el catalizador (K-KAT[®] 5218) al mismo tiempo que los oxidantes Irganox[®] 245 e Irganox[®] 1010. La mezcla se mantiene al vacío y con agitación durante 10 minutos adicionales.

La viscosidad Brookfield de la composición así obtenida se indica en la tabla.

La proporción en peso de esta composición que se obtiene a partir de materias primas renovables se calcula a partir de:

- la proporción en peso de la composición del ejemplo A que se obtiene a partir de materias primas renovables (es decir, un 88,5 %), ponderada por el contenido de dicha composición en la composición del presente ejemplo, (es decir un 39,12 %) y
- el contenido en la composición del presente ejemplo de la Dertoline G2L (es decir, un 46,51 %) que es ella misma un 100 % de origen renovable.

Esta proporción en peso es del 80,7 % en peso.

2) Preparación de una capa de soporte de PET recubierta con la composición reticulada, a razón de un gramaje igual a 50 g/m²:

Se usa como capa de soporte una hoja rectangular de poli(tereftalato de etileno) (PET) con un espesor de 50 µm, y dimensiones de 20 cm por 40 cm.

Se precalienta la composición obtenida en 1) a una temperatura próxima a 100 °C y se introduce en un cartucho del que se extruye un cordón que se deposita cerca del borde de la hoja paralelamente a su anchura.

La composición contenida en este cordón se extiende seguidamente sobre la totalidad de la superficie de la hoja, a fin de obtener una capa uniforme y de espesor esencialmente constante. Se usa para esto un dispositivo de extensión de películas (denominado también filmógrafo) que se desplaza desde el borde de la hoja hasta el borde opuesto. Se deposita así una capa de composición correspondiente a un gramaje 50 g/m², lo que representa aproximadamente un espesor del orden de 50 µm.

La hoja de PET recubierta de este modo se coloca después en una estufa a 120 °C durante 8 minutos para la reticulación de la composición, a continuación se lamina sobre una capa antiadherente protectora que consiste en una hoja de película de silicona, rectangular y de las mismas dimensiones.

La capa de soporte de PET así obtenida se somete a los ensayos descritos a continuación.

Ensayo de pelado a 180° sobre una placa de acero inoxidable:

Se evaluó el poder adhesivo mediante el ensayo de pelado (o "peel") a 180° sobre una placa de acero inoxidable tal como el descrito en el procedimiento FINAT n.º 1, publicado en el Manual Técnico FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y transformadores de etiquetas autoadhesivas. El principio de este ensayo es el siguiente.

Una muestra de ensayo en forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) se corta en la capa de soporte de PET recubierta con la composición reticulada obtenida previamente. Esta muestra de ensayo se fija en 2/3 partes de su longitud (después de retirar la parte de capa anti-adherente protectora correspondiente), sobre un sustrato constituido por una placa de acero inoxidable. El ensamblaje obtenido se deja 20 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente se coloca en un aparato de tracción capaz de efectuar, a partir del extremo que queda libre de la banda rectangular, el pelado o despegado de la banda con un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. El aparato mide la fuerza necesaria para despegar la banda en estas condiciones.

El resultado correspondiente se expresa en N/cm y se indica en la tabla siguiente.

Ensayo de adhesión instantánea (denominado también ensayo del bucle)

Se evalúa el poder adherente inmediato o fijación mediante el ensayo de adhesión instantánea denominado del bucle, descrito en el procedimiento FINAT n.º 9, cuyo principio es el siguiente.

Una muestra de ensayo en forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) se corta en la capa de soporte de PET recubierta con la composición reticulada obtenida previamente. Después de retirar la totalidad de la capa antiadherente protectora, las 2 extremidades de esta banda se unen de modo que forman un bucle cuya capa adhesiva está orientada hacia el exterior. Las 2 extremidades unidas se colocan en la mordaza móvil de un aparato

ES 2 601 522 T3

de tracción capaz de aplicar una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto según un eje vertical, con posibilidad de ida y vuelta. La parte inferior del bucle colocada en posición vertical se pone en contacto en primer lugar con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm sobre una zona cuadrada de aproximadamente 25 mm de lado. A partir de este contacto, se invierte el sentido de desplazamiento de la mordaza. El poder adherente inmediato es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle se despegue completamente de la placa.

El resultado correspondiente se expresa en N/cm² y se indica en la tabla siguiente.

Tiempo de resistencia de la junta de adhesivo al cizallamiento estático a 90 °C:

Se evalúa el mantenimiento a temperatura elevada del poder adhesivo de la capa de soporte de PET obtenida previamente en 2) mediante un ensayo que determina el tiempo de resistencia de la junta de adhesivo al cizallamiento estático a 90° C. Se hace referencia para este ensayo al procedimiento FINAT n.º 8. El principio es el siguiente.

Una muestra de ensayo en forma de banda rectangular (25 mm x 75 mm) se corta en cada una de las 2 capas de soporte de PET anteriores. Después de retirar la totalidad de la capa antiadherente protectora, una parte cuadrada de 25 mm de lado situada en el extremo de la banda adhesiva se fija sobre una placa de vidrio.

La placa de ensayo así obtenida es introducida, por medio de un soporte apropiado, en una posición esencialmente vertical en una estufa a 90 °C, situándose la parte no pegada de la banda de 50 mm de longitud por debajo de la placa. Después del equilibrado térmico, la parte que queda libre de la banda se conecta a un peso de 1 kg, permaneciendo siempre el conjunto del dispositivo durante el período de ensayo en la estufa a 90 °C.

Bajo el efecto de este peso, la junta de adhesivo que asegura la fijación de la banda sobre la placa es sometida a una tensión de cizallamiento. Para controlar mejor esta tensión, la placa de ensayo se coloca de manera que forme un ángulo de 2° con respecto a la vertical.

Se anota el tiempo al cabo del cual la banda se despegue de la placa tras la rotura de la junta de adhesivo bajo el efecto de esta tensión.

Este tiempo se indica en la tabla siguiente.

Ejemplos 2 y 3 (de acuerdo con la invención) y 4-7 (comparativos):

Se repite el ejemplo 1 con las composiciones indicadas en la tabla siguiente.

Los resultados obtenidos se indican también en la tabla.

Ingrediente	Contenido en % en peso						
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comp.)	Ejemplo 5 (comp.)	Ejemplo 6 (comp.)	Ejemplo 7 (comp.)
Composición (A)	25,4	15,0	25,4	25,0	5,1	25,0	0
Contenido de GENIOSIL® STP-E30 (A1)	25,4	15,0	25,4	25,0	5,1	25,0	0
Naturaleza de (A2)	Ejemplo A	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo A	Ejemplo A	Ejemplo A	Ejemplo B
Contenido de (A2)	74,6	85,0	74,6	75,0	94,9	75,0	100
(α) Composición (A)	51,76	53,01	51,76	41,92	51,56	61,97	51,12
(β) Dertoline® G2L	46,51	45,26	46,51	56,35	46,71	36,30	46,15
(γ) K-KAT® 5218	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	2,00
Irganox® 245 + Irganox® 1010	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
Silquest® A-174	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

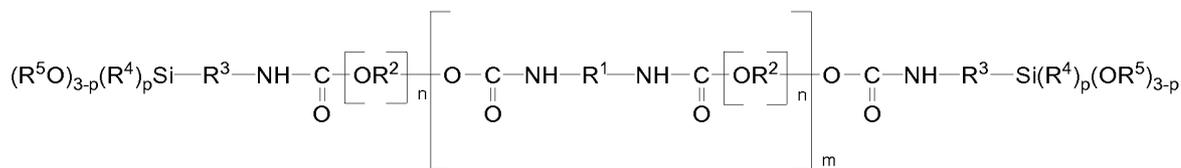
ES 2 601 522 T3

Ingrediente	Contenido en % en peso						
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comp.)	Ejemplo 5 (comp.)	Ejemplo 6 (comp.)	Ejemplo 7 (comp.)
Viscosidad Brookfield a 100 °C (Pa · s)	11,4	24,5	73,9	13,5	26	12,3	13,4
Proporción en peso de origen renovable (% en peso)	81	85	80	84	90	77	90
Pelado a 180° (N/cm)	7,4	6,7	3,5	1,2	6,3	0,8	7,0
Adhesión instantánea (N/cm ²)	4,1	5,3	2,1	1,7	1,9	1,1	2,8
Tiempo de resistencia de la junta de adhesivo al cizallamiento estático a 90 °C	> 24 horas	> 24 horas	> 24 horas	< 1 h 15 min	< 47 min	< 48 min	< 25 min

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva termoendurecible que comprende:

- 5 - (a) de un 47 a un 60 % en peso de una composición (A) que comprende polímeros con grupos terminales alcoxisilano hidrolizables, estando compuesta dicha composición (A) por:
- de un 10 a un 50 % en peso de un polímero (A1) de fórmula (I):



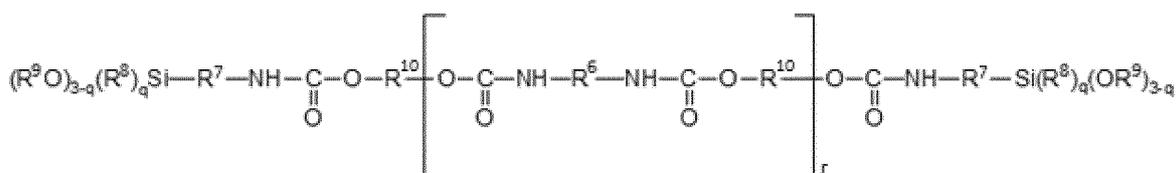
(I)

10 en la que:

- R¹ representa un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- 15 - R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, con de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que cuando haya varios radicales R⁴ (o R⁵) estos sean idénticos o diferentes;
- 20 - n es un número entero de modo que el peso molecular promedio en número del bloque poliéter de fórmula -[OR²]_n esté comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
- m es o bien igual a 0 o bien es un número entero no nulo de modo que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (I) esté comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
- 25 - p es un número entero igual a 0, 1 o 2; y

- de un 50 a un 90 % en peso de una composición (A2) que comprende al menos un 85 % en peso de poliuretanos con grupos terminales alcoxisilano hidrolizables de fórmula (II):

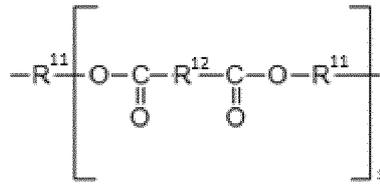
30



(II)

en la que:

- 35 - R⁶ representa un radical hidrocarbonado divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R⁷ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁸ y R⁹, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, con de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que cuando haya varios radicales R⁸ (o R⁹) estos sean idénticos o diferentes;
- 40 - q es un número entero igual a 0, 1 o 2;
- r es un número tal que el peso molecular promedio en número de los polímeros de fórmula (II) esté comprendido entre 900 Da y 11 kDa;
- R¹⁰ representa un bloque poliéster divalente de fórmula (III):



(III)

en la que:

- 5 - R¹¹ representa un radical hidrocarbonado divalente que se deriva de un alcohol graso dimerizado mediante sustitución de cada uno de los 2 grupos hidroxilo por una valencia libre, teniendo dicho alcohol un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g;
- 10 - R¹² representa un radical hidrocarbonado divalente que se deriva de un ácido graso dimerizado mediante sustitución de cada uno de los 2 grupos carboxilo -COOH por una valencia libre, teniendo dicho ácido un índice de ácido IA comprendido entre 190 y 200 mg de KOH/g;
- s es un número tal que el poliéster diol de fórmula IV:



- 15 tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 40 y 60 mg de KOH/g;
- (β) de un 37 a un 50 % en peso de una resina fijadora compatible (B) con un peso molecular promedio en número comprendido entre 200 Da y 10 kDa; y
- 20 - (y) de un 0,01 a un 3 % en peso de un catalizador de reticulación (C).

2. Composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero (A1) es un poliéter, correspondiente a la fórmula (I) en la que m es igual a 0.

3. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el polímero (A1) es tal que:

- R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical metilo o etilo;
- R² se selecciona entre los radicales divalentes: etileno, isopropileno, n-propileno, n-butileno, etil-etileno.

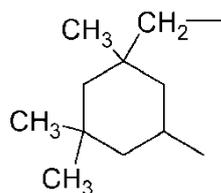
4. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que los polímeros de fórmula (II) son tales que el índice de hidroxilo I_{OH} del poliéster diol de fórmula (IV) que corresponde al radical divalente poliéster R¹⁰, varía en un intervalo que va de 45 a 55 mg de KOH/g.

5. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que los polímeros de fórmula (II) son tales que el ácido graso dimerizado del que deriva el radical R¹² tiene un índice de ácido IA comprendido entre 194 y 198 mg de KOH/g.

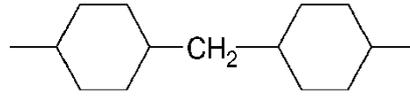
6. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que los polímeros de fórmula (II) son tales que el alcohol graso dimerizado del que deriva el radical R¹¹ tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 202 y 212 mg de KOH/g.

7. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que los polímeros de fórmula (II) son tales que el radical R⁶ se selecciona entre uno de los radicales divalentes siguientes cuyas fórmulas de más abajo revelan las 2 valencias libres:

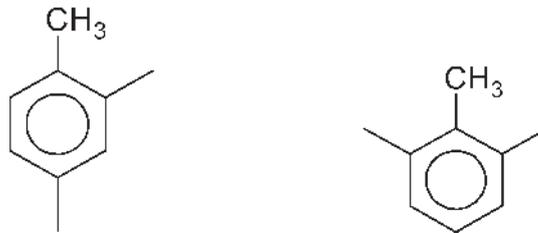
- a) el radical derivado de la isoforona:



- b)

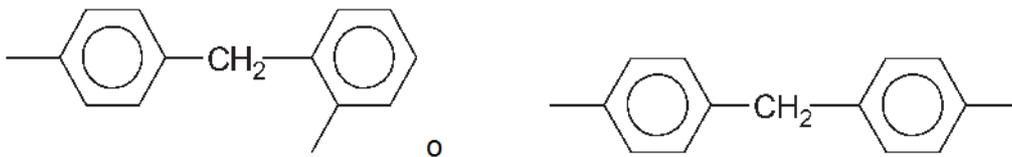


5 - c)



o

- d)



o

10

- e)



15

(o radical hexametileno).

8. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que los polímeros de fórmula (II) son tales que el radical R^6 es el radical divalente derivado de la isoforona.

20

9. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que los polímeros de fórmula (II) son tales que:

- R^7 es el radical divalente metileno o n-propileno;
- R^8 y R^9 representan cada uno el radical metilo o etilo; y/o
- q es igual a 0 o 1.

25

10. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la composición (A) consiste en de un 10 a un 30 % en peso de polímero (A1) y de un 70 a un 90 % en peso de la composición (A2).

30

11. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la resina fijadora (B) se selecciona entre:

- (iii) las colofonias de origen natural o modificadas, tales como, por ejemplo, la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles, como el glicerol; o
- (v) las resinas terpénicas que resultan generalmente de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como, por ejemplo, el monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts.

35

12. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que comprende:

40

- (a) de un 50 a un 55 % en peso de la composición (A) de polímeros con grupos terminales alcóxilano hidrolizables,
- (β) de un 43 a un 48 % en peso de resina fijadora (B), y
- (γ) de un 0,45 a un 2,5 % en peso de catalizador de reticulación (C).

45

13. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que su viscosidad Brookfield medida a 100 °C está comprendida entre 10 y 100 Pa.s.

14. Soporte autoadhesivo que se puede obtener mediante el procedimiento que comprende:

- 5
- (a) el precalentamiento a una temperatura comprendida entre 50 y 130 °C de la composición adhesiva definida en una de las reivindicaciones 1 a 13, seguido de
 - (b) su aplicación como recubrimiento sobre una capa de soporte, seguida de
 - (c) su reticulación mediante calentamiento del soporte así recubierto a una temperatura comprendida entre 50 y
- 10 150 °C.

15. Uso de un soporte autoadhesivo definido en la reivindicación 14 para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas de una sola cara o de doble cara.