

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 529**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014 E 14189273 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2865694**

54 Título: **PSA de origen renovable con poder adhesivo estable con la temperatura**

30 Prioridad:

24.10.2013 FR 1360359

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 2 601 529 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

PSA de origen renovable con poder adhesivo estable con la temperatura

5 La presente invención tiene como objeto una composición adhesiva reticulable por calor que comprende polímeros con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables, que se pueden obtener, al menos en parte, a partir de materias primas de origen renovable. Esta composición permite, después de revestimiento, la obtención de un soporte autoadhesivo cuyo poder adhesivo se mantiene en un gran intervalo de temperaturas. La invención también se refiere a dicho soporte autoadhesivo, así como a su utilización para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas.

10 Ya se conocen, por las solicitudes de patente WO 09/106699 y EP 2336208 composiciones adhesivas basadas en poliuretano (o poliéter) que portan grupos terminales alcoxisilanos hidrolizables, cuyo revestimiento sobre un soporte y calentamiento conducen, al final de una reacción química de reticulación realizada en presencia de humedad atmosférica, a la producción de un soporte autoadhesivo que presenta propiedades ventajosas de poder adhesivo y de poder adhesivo inmediato (también denominado « adherencia »). Como resultado de estas propiedades, dicho soporte autoadhesivo se puede utilizar para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas.

15 Por lo tanto, la unión adhesiva que asegura la fijación de dicho soporte autoadhesivo sobre un sustrato se forma por esta reacción de reticulación. Está revestida, por lo tanto, con una estructura de red polimérica tridimensional que comprende enlaces de siloxano y también tiene la ventaja de conservar el poder adhesivo requerido en un amplio intervalo de temperaturas. Esto permite considerar el uso de dicho soporte autoadhesivo en todas las aplicaciones en las que un artículo revestido con etiqueta y/o cinta está expuesto a temperaturas muy variables, incluyendo las que están muy alejadas de la temperatura ambiente. A modo de ejemplo se puede mencionar la colocación de etiquetas en algunos elementos de los automóviles (u otros vehículos) situadas cerca del motor, o sobre envases diseñados para recibir durante su acondicionamiento un líquido caliente, o incluso sobre artículos (tales como neumáticos) que se etiqueta en caliente, al salir de las líneas de producción. También se puede mencionar la realización de cintas autoadhesivas para el montaje de las piezas para las que es necesaria una buena resistencia térmica como en el caso, por ejemplo, del acabado interior de aviones u otros vehículos.

20 La composición divulgada por la solicitud WO 09/106699 comprende de un 20 a un 85 % de un poliuretano con dos grupos terminales alcoxisilanos hidrolizables cuyo método de obtención comprende la reacción de un diisocianato con un poliéter diol, más particularmente un polioxialquilendiol, tal como polipropilenglicol.

25 Sin embargo, los polioxialquilenoles se fabrican por polimerización de óxidos de alquileo, obtenidos ellos mismos únicamente a partir de materias primas de origen no renovable, en particular a partir del etileno y de propileno obtenidos a partir de craqueo a vapor de nafta o gas natural.

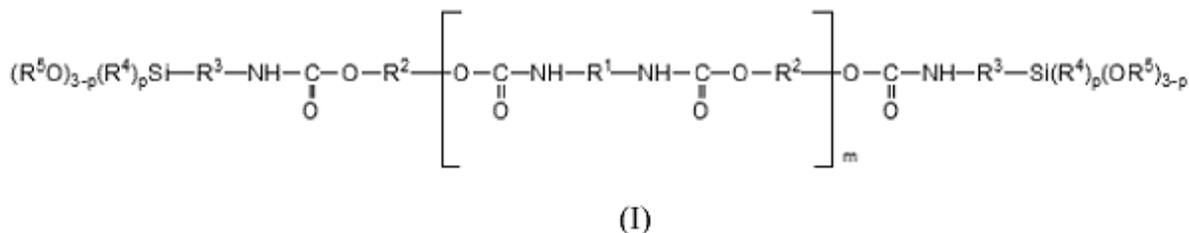
30 La composición divulgada por la solicitud EP2336208, que comprende de un 20 a un 85 % de un poliéter con 2 grupos terminales alcoxisilanos hidrolizables, también se tiene a partir de un diol de polioxialquileo y por lo tanto presenta el mismo inconveniente que la composición divulgada por la solicitud WO 09/106699.

35 No obstante, en el contexto actual del desarrollo de una química "verde" que permita la fabricación de composición adhesiva, cada vez más se busca evitar recurrir a materias primas no renovables (de origen petrolífero o fósil) o como mínimo a disminuir su parte ponderal en dicha composición. De esta manera se busca poner en práctica, para la fabricación de dicha composición, más materias primas renovables, de origen vegetal o animal.

40 La invención tiene como objeto proporcionar composiciones adhesivas reticulables en caliente que ofrezcan propiedades similares a las de las composiciones conocidas de la técnica anterior, reemplazando al mismo tiempo, al menos en parte, los polímeros con grupos terminales alcoxisilanos hidrolizables puestos en práctica en dichas composiciones, por polímeros con grupos terminales alcoxisilanos hidrolizables que se puedan fabricar a partir de materias primas renovables.

45 Por lo tanto, la presente invención tiene como objeto, en primer lugar, una composición adhesiva reticulable por calentamiento que comprende:

- 50
- (a) de un 35 a un 75 % en peso/peso de una composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I):



en la que:

- 5 - R¹ representa un radical de hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R² representa un bloque de poliéster divalente que se obtiene a partir de un poliéster diol de fórmula R²(OH)₂ por sustitución de cada uno de los 2 grupos hidroxilo por una valencia libre;
- 10 - R³ representa un radical divalente de alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical de alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando hay varios radicales R⁴ (o R⁵), de que éstos sean idénticos diferentes;
- m es un número entero tal que la masa molar media en número de los poliuretanos de fórmula (I) está comprendida entre 900 Da y 27 kDa;
- 15 - p es un número entero igual a 0, 1 o 2;

siendo dicha composición (A) obtenida además con un método que comprende una etapa de preparación de una composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ haciendo reaccionar, mediante una reacción de policondensación de:

- 20 - (i) uno o varios ácidos grasos dimerizados comprendidos en una composición (A-1-1) que tiene un índice de acidez I_A comprendido entre 190 y 200 mg de KOH/g con uno o varios dioles que comprenden de 2 a 44 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno y azufre; o bien
- 25 - (ii) uno o varios alcoholes grasos dimerizados comprendidos en una composición (A-1-2) que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g con uno o varios ácidos dicarboxílicos que comprenden de 4 a 44 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno y azufre;

30 de un modo tal que dicha composición (A-1) tenga un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g y una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C inferior a 10 Pa.s;

- (b) de un 22 a un 62 % en peso/peso de una resina pegajosa compatible (B) de masa molar media en número comprendida entre 200 Da y 10 kDa; y
- (c) de un 0,01 a un 3 % en peso/peso de un catalizador de reticulación (C).

35 La composición de acuerdo con la invención se puede preparar, de manera muy ventajosa, a partir de materias primas en la que ciertas, en particular los ácidos grasos dimerizados o los alcoholes grasos dimerizados puestos en práctica para la fabricación de la composición (A), son de origen natural y renovable. Además, dicha composición adhesiva conduce, después de revestimiento sobre un soporte y reticulación, a la formación de un soporte autoadhesivo que presenta propiedades de poder adhesivo y de adherencia del mismo nivel que las obtenidas con

40 las composiciones adhesivas enseñadas por las solicitudes WO 09/106699 y EP2336208.

En el presente texto:

- 45 - las masas molares medias en número indicadas por los polímeros se determinan mediante cromatografía por permeación de gel en THF (o GPC, también denominada cromatografía por explosión de tamaño o SEC), con calibrado con respecto a un patrón de poliestireno de peso molecular externo certificado;
- las viscosidades de Brookfield indicadas se miden de acuerdo con la norma DIN ISO 2555 con un viscosímetro Brookfield RTV, equipado opcionalmente (de acuerdo con la temperatura de medida) con un sistema Thermosel.

50 1. Composición (A) de poliuretanos de fórmula (I)

Los radicales y grupos definidos anteriormente en la fórmula general (I) conservan el mismo significado en la presente descripción, en ausencia de indicación al contrario.

55 La composición (A) de poliuretanos con grupos terminales alcoxisilanos de fórmula (I) se puede preparar de acuerdo con un método en 3 etapas secuenciales.

1ª etapa: Preparación de una composición (A-1) de índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g y que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliésteres dioles de fórmula $R^2(OH)_2$:

Variante (i): Poliésteres dioles de fórmula $R^2(OH)_2$ obtenidos de acuerdo con el método (i):

5 Por lo tanto, de acuerdo con esta 1ª variante, se hace reaccionar, mediante una reacción de policondensación:

- uno o varios ácidos grasos dimerizados comprendidos en una composición (A-1-1) que tiene un índice de acidez I_A comprendido entre 190 y 200 mg de KOH/g, con
- 10 - uno o varios dioles que comprenden de 2 a 44 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno y azufre.

Descripción de los ácidos grasos dimerizados

15 Dichos ácidos grasos dimerizados están comprendidos, a razón de al menos un 92 % en peso/peso, preferentemente al menos un 95 %, en la composición (A-1-1) y se hacen reaccionar con un exceso estequiométrico de dichos dioles.

20 Dichos ácidos grasos dimerizados comprendidos en la composición (A-1-1) también son conocidos por el experto en la materia con la denominación « ácidos grasos dímeros » o incluso « dímeros de ácidos grasos ». Dichos ácidos se refieren a los productos de dimerización de los ácidos grasos mono o poliinsaturados que comprenden de 1 a 3 dobles enlaces y/o ésteres correspondientes.

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

A modo de ejemplo se pueden mencionar los productos de dimerización:

- de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico, ácido eláidico;
- 30 - mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidos por hidrólisis de grasas y aceites naturales tales como aceites de girasol, soja, oliva, colza, lino, palma, algodón, yoyoba, maíz, pino, pepitas de uva y aceite de pino que es un producto secundario en la fabricación de pasta de papel;

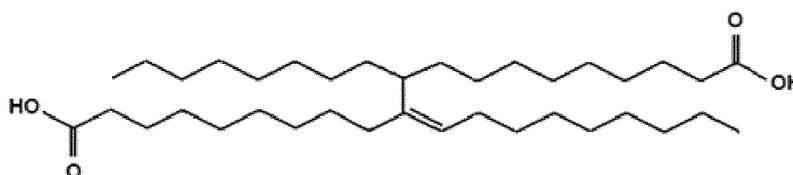
35 así como los ácidos grasos dimerizados saturados correspondientes, obtenidos por hidrogenación utilizando un catalizador de níquel.

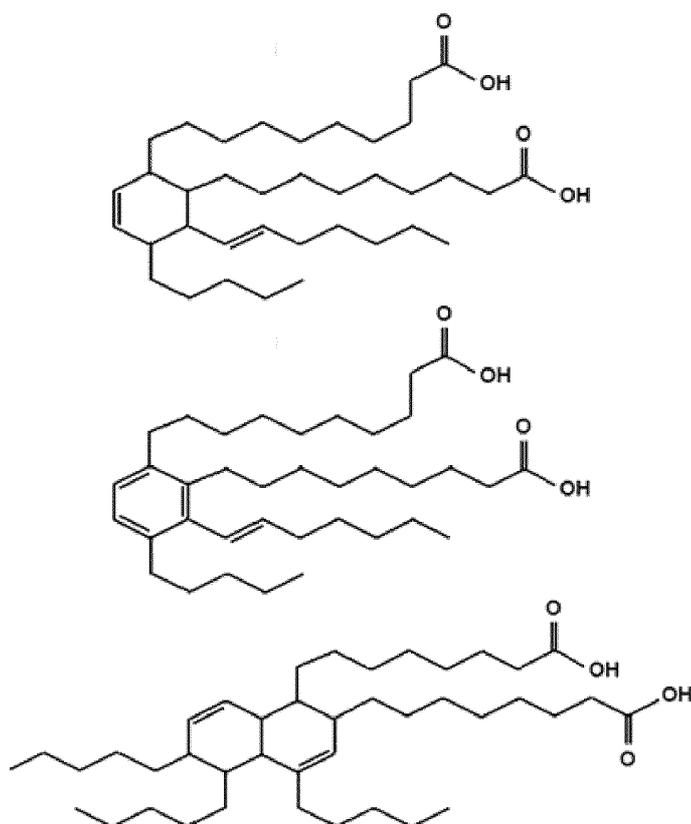
40 Estos ácidos grasos insaturados se extraen de estos productos naturales, por ejemplo en forma de ésteres metálicos por transesterificación con metanol de los triglicéridos correspondientes, seguido por una saponificación de los ésteres metálicos correspondientes.

45 Los ácidos grasos insaturados obtenidos de este modo en mezcla se oligomerizan entonces por calentamiento de acuerdo con una reacción de condensación sobre los dobles enlaces, que conduce a la formación de mezclas técnicas que contienen aproximadamente un 25 % de ácidos monocarboxílicos (ácidos monómeros) a menudo isomerizados con respecto a los ácidos de partida, un 70 % de ácidos dicarboxílicos (ácidos dímeros) con el número doble de carbonos con respecto a los ácidos de partida y un 5 % de ácidos tricarboxílicos (ácidos trímeros) que tienen el número triple de carbonos con respecto 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.

50 Los dímeros de ácidos grasos se aíslan por destilación de estas últimas mezclas, para formar los dímeros portadores de 2 grupos funcionales carboxílicos (ácidos dicarboxílicos) presentes a razón de al menos un 92 % en peso/peso, preferentemente al menos un 95 %, en una composición que se pueden utilizar como composición (A-1-1) para la preparación de la composición (A-1) de poliésteres dioles, de acuerdo con la variante (i) de la 1ª etapa del método de obtención de la composición (A).

55 Las fórmulas siguientes se proporcionan a modo ilustrativo de algunos ácidos grasos dimerizados:





5 En el mercado están disponibles numerosas composiciones de talos ácidos grasos dimerizados, entre las que se pueden mencionar los productos de la gama Pripol[®], distribuida por la compañía Croda, y en particular el Pripol[®] 1013 que es una composición que comprende de un 95 a un 98 % de ácidos grasos dimerizados cuyo índice de acidez I_A está comprendido entre 194 y 198 mg de KOH/g. Esta última composición es más particularmente preferente.

10 El índice de acidez I_A es el número de grupos funcionales carboxílicos por gramo de ácidos grasos dimerizados de (A1-1), siendo dicho número expresado en forma de equivalente en miligramos de KOH necesario para neutralizar la acidez de 1 gramo de cuerpo graso, determinado por volumetría. Dicho número está relacionado con la masa molar media en número M mediante la proporción:

$$15 \quad I_A = 56,1 \times 2000 / M$$

Descripción de los dioles

20 Los (o el) dioles puestos en práctica pueden ser aromáticos o alifáticos, saturados o insaturados, lineales, ramificados o alicíclicos.

25 Por ejemplo se eligen entre los compuestos siguientes: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, propilenglicol de masa molar 400 g/mol, tetrametilenglicol, politetrametilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1-9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado, bisfenol F hidrogenado, dicidoles (mezcla de isómeros de 3,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0]decano, 4,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0]decano y 5,8-bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0]decano), policarbonato dioles, y alcoholes grasos diméricos que tienen de 28 a 44 átomos de carbono.

35 De acuerdo con una alternativa de esta variante (i), la composición (A-1-1) de ácidos grasos dimerizados se puede convertir en primer lugar en una composición del cloruro correspondiente por acción del tricloruro de fósforo (PCl₃), de acuerdo con el método que se describe en el documento de solicitud internacional WO 01/04080. Esta composición de cloruro de ácidos grasos dimerizados es lo que entonces se hace de reaccionar a continuación con los dioles mencionados anteriormente para formar la composición (A-1) de poliésterdioles de fórmula R²(OH)₂.

Variante (ii): Poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ obtenidos de acuerdo con el método (ii)

De acuerdo con esta 2ª variante, se hace reaccionar por tanto, mediante una reacción de policondensación:

- uno o varios alcoholes grasos dimerizados comprendidos en una composición (A-1-2) que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g, con
- uno (o varios) ácidos dicarboxílicos que comprenden de 4 a 44 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno y azufre.

Descripción de los alcoholes grasos dimerizados

Dichos alcoholes grasos dimerizados están comprendidos a razón de al menos un 92 % en peso/peso, preferentemente al menos un 95 %, en la composición (A-1-2) y se hacen reaccionar en exceso estequiométrico con dichos ácidos.

Estos alcoholes grasos dimerizados se obtienen a partir de los dímeros de ácidos grasos en forma de diéster metílico que se han descrito anteriormente, mediante una hidrogenación catalítica. Esta hidrogenación conduce a la reducción de los 2 grupos funcionales ésteres en 2 grupos funcionales -OH. Estos alcoholes grasos dimerizados se obtienen por lo tanto en forma de una composición en la que constituyen al menos un 92 % en peso/peso (preferentemente al menos un 95 %), y que se puede usar como composición (A-1-2) para la puesta en práctica de la variante (ii) de esta 1ª etapa.

En el mercado también están disponibles algunas composiciones de tales alcoholes grasos dimerizados, 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. Esta composición es más particularmente preferente.

El índice de hidroxilo I_{OH} es el número de grupos funcionales hidroxilo por gramo de alcoholes grasos dimerizados de (A-1-2), siendo dicho número expresado en forma de equivalente en miligramos de KOH utilizados en la dosificación de los grupos funcionales hidroxilo, determinado por volumetría.

Dicho número se relaciona con la masa molar media en número M mediante la proporción:

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

Descripción de los diácidos

El (o los) diácidos carboxílicos puestos en práctica pueden ser aromáticos o alifáticos, saturados o insaturados, lineales, ramificados o alicíclicos.

Por ejemplo, se eligen entre:

- ácidos dicarboxílicos insaturados como por ejemplo ácido citracónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido mesacónico;
- ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como los ácidos tereftálico, isoftálico, tereftálico;
- ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido 1,3 o 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido sebácico, ácido 3-metil-1,5-pentanodicarboxílico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácidos grasos dímeros que tienen de 28 a 44 átomos de carbono, ácido 1,18-octadecanodicarboxílico, ácido metiltetrahydroftálico, ácido hexahydroftálico, ácido tetrahydroftálico, ácido azelaico.

En esta etapa de preparación de la composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula $R^2(OH)_2$, se hace reaccionar, de acuerdo con la variante a la que se refiere:

- para la variante (i): los ácidos grasos dimerizados de la composición (A-1-1) con un exceso estequiométrico de uno (o varios) diol, o bien
- para la variante (ii): uno (o varios) diácido dicarboxílico con un exceso estequiométrico de los alcoholes grasos dimerizados de la composición (A-1-2).

Esto significa que las cantidades ponderales de los 2 reactivos puestos en práctica (para cada una de las 2 variantes) corresponden a un exceso del número de moles equivalentes de grupos funcionales -OH con respecto al número de moles equivalentes de grupos -COOH.

De forma más precisa, las cantidades ponderales de los reactivos a cargar en el reactor se determinan sobre la base de la proporción p de número de moles equivalentes de grupos funcionales -OH/ número de moles equivalentes de grupos funcionales -COOH.

Se define que esta proporción p es igual:

- para la 1ª variante: al número de moles equivalentes de grupos funcionales -OH presentes en el (o los) diol, dividido entre el número total de moles equivalentes de grupos funcionales -COOH presentes en la composición de ácidos grasos dimerizados (A-1-1) determinado a partir del peso de dicha composición y de su índice de acidez I_A;
- para la 2ª variante: al número de moles equivalentes de grupos funcionales -OH presentes en la composición de alcoholes grasos dimerizados (A-1-2.) determinado a partir del peso de dicha composición y de su índice de hidroxilo I_{OH}, dividido entre el número equivalente de grupos funcionales -COOH presentes en el (o los) ácido dicarboxílico.

La naturaleza del (o de los) dioles para la variante (i), o del (o de los) ácidos dicarboxílicos para la variante (ii), así como el valor de la proporción p se eligen de modo tal que la composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ tenga:

- un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g, preferentemente entre 16 y 25 mg de KOH/g, y
- una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C inferior a 10 Pa.s, preferentemente inferior a 6 Pa.s.

Dicha viscosidad se mide mediante con un viscosímetro de tipo Brookfield equipado con el sistema Thermosel destinado a las mediciones de viscosidad a temperatura elevada, provisto de una aguja A27 que gira a una velocidad adaptada a la sensibilidad del sensor (de media 10 revoluciones/min).

El valor de la proporción p está comprendido generalmente entre 1,08 y 1,41, y preferentemente entre 1,08 y 1,28.

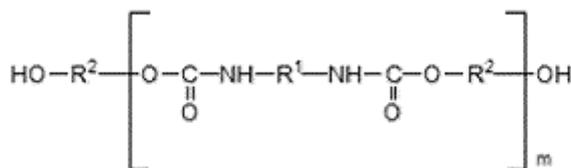
Los alcoholes grasos dimerizados o los dioles que no reaccionan, si fuera el caso, se eliminan parcialmente por destilación, y de este modo se obtiene una composición (A-1) que comprende al menos un 90 % en peso/peso, preferentemente al menos un 95 % en peso/peso, de poliéster dioles de fórmula R²(OH)₂.

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

La composición (A-1) que comprende los poliésteres dioles obtenida anteriormente se trata con el diisocianato de fórmula (II):



en cantidades que corresponden a una proporción equivalente molar de los números de grupos funcionales NCO/OH comprendida entre 0,3 y 0,7 y preferentemente igual a aproximadamente 0,5; para obtener los poliuretanos con grupos terminales hidroxilo de fórmula (III):



(III)

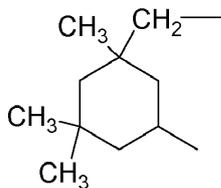
en la que, preferentemente, m es inferior o igual a 10.

Sin embargo, al final de esta 2ª etapa, quedan los poliésteres dioles que no han reaccionado de fórmula R²(OH)₂, de modo que la composición (A-2) también comprende una cantidad residual de dichos poliésteres dioles.

Los poliuretanos con grupo terminal hidroxilo de fórmula (III) están comprendidos en la composición (A-2) a razón de al menos un 90 % en peso/peso, preferentemente al menos un 95 % en peso/peso.

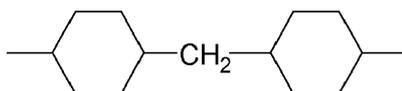
De acuerdo con una variante preferente, el radical R¹ se elige entre uno de los radicales divalentes siguientes cuyas fórmulas que siguen a continuación muestran las 2 valencias libres:

- a) el radical divalente derivado de la isoforona:

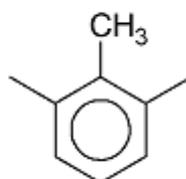
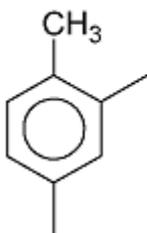


- b)

5



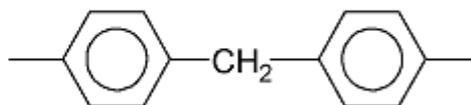
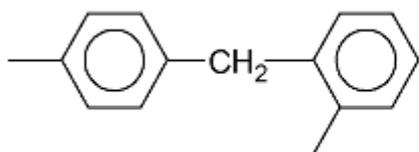
- c)



o

- d)

10



o

- e)

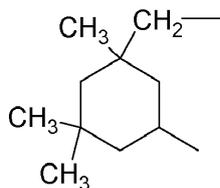
15



(o radical hexametileno).

De acuerdo con una variante muy particularmente preferente, R^1 es el radical divalente derivado de la isoforona:

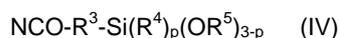
20



3ª etapa: Obtención de la composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de los poliuretanos con grupos terminales alcoxisilanos de fórmula (I):

25

La composición (A-2) de poliuretanos con grupo terminal hidroxilo obtenida en la 2ª etapa se trata con el isocianatosilano de fórmula (IV):



30

a razón de una cantidad que corresponde a una proporción de equivalente molar de los números de grupos funcionales NCO/OH comprendida entre 0,90 y 1,05 y preferentemente igual a aproximadamente 1.

35

De este modo se obtienen los poliuretanos con grupos terminales alcoxisilanos de fórmula (I) comprendidos en la composición (A) a razón de al menos un 90 % en peso/peso, preferentemente a razón de al menos un 95 % en peso/peso.

De acuerdo con una variante preferente, en la fórmula (I) m es inferior o igual a 10.

De acuerdo con otra variante preferente:

- 5
- R^3 es el radical divalente metileno o n-propileno;
 - R^4 y R^5 representan cada uno el radical metilo o etilo; y/o
 - p es igual a 0 o 1.

De acuerdo con una variante incluso más preferente:

- 10
- R^3 es el radical n-propileno, y
 - el grupo $-Si(R^4)_p(OR^5)_{3-p}$ es el radical trimetoxisililo.

Estas variantes preferentes se obtienen utilizando el isocianatosilano que tiene la fórmula (IV) apropiada.

15 Las 2ª y 3ª etapas del método que se acaban de describir se realizan en condiciones anhidras, para evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilanos. Un intervalo de temperatura habitual para la puesta en práctica de estas etapas de reacción es de 30 °C a 120 °C, y más particularmente de 60 °C a 105 °C. La 2ª etapa el método se pone en práctica de forma ventajosa en presencia de un catalizador organometálico.

20 2. Resina pegajosa compatible (B)

En lo que se refiere a la o las resinas pegajosas (B) que están comprendidas en la composición de acuerdo con la invención, por la expresión "resina pegajosa compatible" se entiende que se hace referencia a una resina pegajosa que, cuando se mezclan las proporciones de un 50%/50 % con la composición (A), proporciona una mezcla sustancialmente homogénea.

25 Las resinas (B) se eligen de forma ventajosa entre:

- 30
- (i) resinas obtenidas por polimerización de hidrocarburos terpénicos y de fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;
 - (ii) resinas obtenidas por un método que comprende la polimerización de alfa-metil estireno, pudiendo comprender también dicho método una reacción con fenoles;
 - (iii) colofonias de origen natural o modificadas (tales como por ejemplo colofonia extraída de goma de pinos, colofonia de madera extraída de raíces de árbol) y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles (como glicerol);
 - 35 - (iv) resinas obtenidas por 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 cortes petrolíferos;
 - (v) resinas terpénicas, que por lo general se obtienen de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como por ejemplo mono-terpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;
 - 40 - (vi) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, alfa-metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno; o bien
 - (vii) resinas acrílicas que tengan una viscosidad a 100 °C inferior a 100 Pa.s.

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

3. Catalizador de reticulación (C)

50 El catalizador de reticulación (C) que se pueden utilizar en la composición de acuerdo con la invención puede ser cualquier catalizador conocido por el experto en la materia para la condensación de silanol. Como ejemplos catalizadores de este tipo se pueden mencionar derivados orgánicos de titanio como acetato de acetilo (disponible en el mercado con la denominación TYZOR® AA75 de la compañía DuPont), de aluminio como el quelato de aluminio (disponible en el mercado con la denominación K-KAT® 5218 de la compañía King Industries), aminas como 1,8-diazobicyclo (5.4.0) undeceno-7 o DBU.

La composición adhesiva reticulable portador de acuerdo con la invención comprende preferentemente:

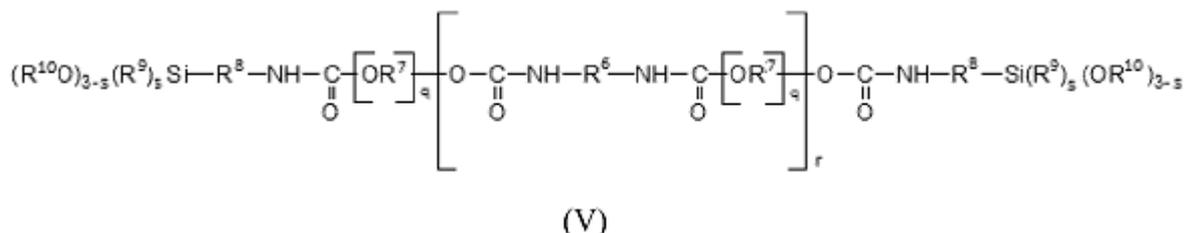
- 60
- (a) de un 40 a un 65 % en peso/peso de la composición (A) de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables,
 - (b) de un 33 a un 58 % en peso/peso de resina pegajosa (B), y
 - (c) de un 0,45 a un 2,5 % en peso/peso de catalizador de reticulación (C).

65 Esta variante permite la obtención de propiedades ventajosas para la unión adhesiva combinada a una parte ponderal elevada de ingredientes de origen renovable.

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

La composición de acuerdo con la invención puede incluir hasta un 15 % en peso/peso de un polímero de fórmula (V):

5



en la que:

- 10
- R⁶ representa un radical de hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
 - R⁷ representa un radical divalente de alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
 - R⁸ representa un radical divalente de alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
 - R⁹ y R¹⁰, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical de alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de
- 15
- carbono, con la posibilidad, cuando hay varios radicales R⁹ (o R¹⁰), de que éstos sean idénticos o diferentes;
 - q es un número entero tal que la masa molar media en número del bloque de poliéter de fórmula $-[OR^7]_q-$ está comprendida entre 300 Da y 30 kDa;
 - r es o bien igual a 0 o bien un número entero no nulo tal que la masa molar media en número del polímero de
- 20
- fórmula (V) está comprendida entre 600 Da y 60 kDa;
 - s es un número entero igual a 0, 1 o 2.

El polímero de fórmula (V) se puede preparar de acuerdo con el método que se describe en las solicitudes de patentes EP 2336208 o WO 2009/106699 según se trate, respectivamente, de un poliéter (caso en el que r es igual a 0) o de un poliuretano (caso en el que r representa un número entero no nulo).

25

Preferentemente, el polímero es un poliéter, que corresponde a la fórmula (V) en la que r es igual a 0.

De acuerdo con una variante más preferente, el (o los) poliéter de fórmula (V) tiene una y/u otra de las características siguientes:

30

- R⁷ se elige entre los radicales divalentes: etileno, isopropileno, n-propileno, n-butileno, etil-etileno;
- R⁸ es el radical metileno o n-propileno;
- R⁹ y R¹⁰, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical metilo o etilo.

35 De acuerdo con una variante incluso más preferente, el (o los) poliéter de fórmula (V) es tal que:

- R⁷ es el radical isopropileno;
- R⁸ es el radical metileno;
- s = 0 o 1; y
- R⁹ y R¹⁰ representan cada uno el radical metilo.

40

Ciertos poliéteres de fórmula (V) están disponibles en el mercado, tales como GENIOSIL[®] STP-E30, disponible en la compañía Wacker. Este polímero es un poliéter de fórmula (V) en la que r es igual a 0, s es igual a 1, R⁷ es el radical isopropileno, R⁸ es el radical metileno, R⁹ y R¹⁰ representan el radical metilo. Este poliéter tiene una viscosidad de 30 Pa.s (medida a 23 °C), y una masa molecular en número de 38 kDa.

45

De acuerdo con otra variante preferente, el poliéter de fórmula (V) es tal que su masa molar media en número varía de 30 a 40 kDa y su viscosidad, medida a 23 °C, de 30 a 37 Pa.s.

50 De acuerdo con una variante igualmente ventajosa, el poliéter de fórmula (V) tiene un índice de polimolecularidad que varía de 1 a 2. El índice de polimolecularidad es la proporción de la masa molecular media en peso con respecto a la masa molecular media en número. En este caso, el poliéter de fórmula (V) en la que r es igual a 0 se puede preparar a partir de un poliéter diol de fórmula H-[OR⁷]_q-OH que por sí mismo tiene un índice de polimolecularidad que varía de 1 a 2. Este último poliéter diol se puede obtener, de manera conocida, mediante polimerización del

55 óxido de alquileo correspondiente en presencia de un catalizador a base de un doble complejo de metal-cianuro. Algunos productos comerciales correspondientes también están disponibles con la denominación ACCLAIM[®] de la compañía Bayer.

A título opcional, la composición de acuerdo con la invención también puede incluir polímeros termoplásticos utilizados a menudo en la preparación de los HMPSA, tales como Etileno Acetato de Vinilo (EVA) o copolímeros de bloques de estireno.

5 La composición adhesiva reticulable por calor de acuerdo con la invención además puede comprender hasta un 3 % de un derivado de alcoxisilano hidrolizable, como agente desecante, y preferentemente un derivado de trimetoxisilano. Un agente de este tipo prolonga de forma ventajosa la duración de la conservación de la composición de acuerdo con la invención durante el almacenamiento y el transporte, antes de su utilización. Por ejemplo, se puede mencionar el gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible con la denominación comercial
10 Silquest[®] A-174 de la compañía US Momentive Performance Materials Inc.

La composición de acuerdo con la invención también puede incluir un agente plastificante tal como un ftalato o un benzoato, un aceite parafínico y nafténico (como el Primol[®] 352 de la compañía 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 de acetato de vinilo, o incluso pigmentos, colorantes o cargas.
15

Por último, en la composición de acuerdo con la invención se incluye una cantidad de un 0,1 a un 2 % de uno o varios estabilizantes (o antioxidantes). Estos compuestos se introducen para proteger la composición de una degradación resultante de una reacción con oxígeno que es susceptible de formarse por acción del calor o de la luz. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes que atrapan los radicales libres, como por ejemplo los Irganox[®] 245 y Irganox[®] 1010. Estos antioxidantes se pueden utilizar solos o en combinación con otros antioxidantes o estabilizantes de UV.
20

25 5. Preparación de la composición de acuerdo con la invención

La composición adhesiva reticulable por calor de acuerdo con la invención se puede preparar con un método que comprende:

- una etapa de mezcla protegido del aire, preferentemente en atmósfera inerte, de la composición (A) de poliuretanos de fórmula (I) con el polímero de fórmula (V) (si fuera el caso) y la o las resinas adhesivas (B), a una temperatura comprendida entre 50 y 170 °C, preferentemente entre 100 y 170 °C, a continuación
- una etapa de refrigeración de dicha mezcla a una temperatura que varía de 50 a 90 °C, y de forma ventajosa a aproximadamente 70 °C, a continuación
- una etapa de incorporación en dicha mezcla del catalizador (C) y, si fuera el caso, del agente desecante y de otros compuestos opcionales.
35

De este modo, de forma ventajosa se obtiene una composición cuya viscosidad de Brookfield medida a 100 °C está comprendida entre 9 y 100 Pa.s, haciéndola apta para su revestimiento sobre una capa de soporte. Dicha viscosidad se mide, de acuerdo con la norma DIN ISO 2555, con un viscosímetro Brookfield RTV equipado con el sistema Thermosel destinado a medidas de viscosidad a temperatura elevada, provisto de una aguja A27 que gira a una velocidad adaptada a la sensibilidad del sensor (de media 10 revoluciones/min).
40

La presente invención también tiene como objeto un soporte autoadhesivo susceptible de obtención con el método que comprende:

- (a) calentamiento previo a una temperatura comprendida entre 50 y 130 °C de la composición adhesiva tal como se ha definido anteriormente, a continuación
- (b) su revestimiento sobre una capa de soporte, a continuación
- (c) su reticulación, por calentamiento del soporte revestido de este modo a una temperatura comprendida entre 50 y 150 °C.
50

La etapa (b) de revestimiento de la capa de soporte se realiza por medio de dispositivos de revestimiento conocidos, como por ejemplo una boquilla de labio o de tipo cortina, o incluso con rodillo. Ésta pone en práctica un gramaje de composición adhesiva que varía de 3 a 500 g/m², preferentemente de 10 a 250 g/m². El material que se puede utilizar para la capa de soporte es por ejemplo papel o una película de un material de polímero con una o varias capas.
55

El tiempo necesario para la reticulación de la etapa (c) puede variar en grandes límites, por ejemplo entre 1 segundo y 10 minutos, en función del gramaje de la composición adhesiva depositado sobre la capa de soporte, de la temperatura de calentamiento, y de la humedad relativa.
60

Esta etapa de reticulación térmica tiene como efecto la creación - entre las cadenas poliméricas con terminaciones de grupos alcoxisilanos hidrolizables de la composición (A) y bajo la acción de la humedad atmosférica - enlaces de tipo siloxano que conducen a la formación de una red polimérica tridimensional. La composición adhesiva reticulada de este modo es un adhesivo sensible a la presión que confiere, a la capa de soporte que se reviste, el poder adhesivo y la adherencia deseados.
65

ES 2 601 529 T3

Por lo tanto, un soporte de Tereftalato de PoliEtileno (PET) de espesor de 50 μm , revestido a razón de un gramaje de 50 g/m^2 , presenta una adhesión permanente sobre un sustrato de acero inoxidable que corresponde a un poder adhesivo (medido por el ensayo de pelado a 180° sobre acero inoxidable que se describe a continuación) comprendido de forma ventajosa entre 1 y 10 N/cm. La adherencia de este mismo soporte a temperatura ambiente (medido con el ensayo de adhesión instantánea del buque que se describe a continuación) está comprendida de forma ventajosa entre 1 y 10 N/cm^2 .

Por último, la unión encolada formada después de su aplicación sobre un sustrato de la capa de soporte revestida con la composición reticulada asegura la fijación de dicha capa de soporte en un intervalo de temperatura que varía de -60 °C a +200 °C.

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

La presente invención también se refiere a la utilización del soporte autoadhesivo definido anteriormente para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas de cara sencilla o doble.

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

Los ejemplos siguientes se proporcionan a título puramente ilustrativo de la invención y no se deberían interpretar como limitantes de su alcance.

Ejemplo A (referencia): preparación de una composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I), obtenida a partir de tripropilenglicol y de una composición de cloruro de ácidos grasos dimerizados preparada a partir del Pripol® 1013:

1ª etapa: preparación (de acuerdo con la variante (i)) de una composición (A-1) que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} igual a 18 mg de KOH/g y que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliésteres dioles obtenidos por condensación del tripropilenglicol y de cloruros de ácidos grasos dimerizados obtenidos a partir del Pripol® 1013.

En un reactor de doble camisa de 2 litros equipado con agitación, un medio de calentamiento, un termómetro, un condensador y conectado a una bomba de vacío, se introducen 572 g (1 mol) de la composición de ácidos grasos dímeros de Pripol® 1013 que tiene un índice de acidez de 196 mg de KOH/g, que se lleva a 85 °C a presión reducida de 2 kPa con una filtración de nitrógeno durante 1 hora para deshidratarla.

La composición de ácidos grasos dímeros previamente deshidratada y refrigerada a 40 °C se diluye en 500 ml de diclorometano y a continuación se añaden 250 g de cloruro de tionilo (2,10 moles) a temperatura ambiente (23 °C). Después de 2 horas en agitación a temperatura ambiente, se elimina el diclorometano y el exceso de cloruro de tionilo por destilación a presión reducida de 2 kPa.

Se obtienen 600 g de una composición de cloruros de ácidos grasos dimerizados que tiene un índice de acidez de 196 mg de KOH/g.

Se introducen 542 g (0,89 moles) de esta composición de cloruros de ácidos grasos dímeros y 192,3 g (1,00 mol) de tripropilenglicol (I_{OH} de 584 mg de KOH/g) en un reactor de doble camisa de 1 litro. El medio de reacción se lleva a continuación hasta 120 °C bajo cobertura de nitrógeno, con agitación mecánica y a vacío parcial de 1 kPa para eliminar el HCl formado. La reacción de condensación continua durante aproximadamente 6 horas hasta la reacción completa de la composición de cloruros de ácidos.

Una vez que la reacción termina, el medio de reacción se enfría a aproximadamente 85 °C, la acidez residual se neutraliza con bicarbonato sódico y a continuación se filtra.

Se obtienen 672 g de una composición que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} igual a 18 mg de KOH/g, una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C de 4295 mPa.s y que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliésteres dioles.

La parte de materias primas de origen renovable en la composición (A-1) obtenida de este modo es de un 74 % en peso/peso.

2ª etapa: Preparación de una composición (A-2) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales hidroxilos de fórmula (III)

En un reactor errado de 250 ml equipado con agitación, medios de calentamiento, un termómetro y conectado a una bomba de vacío, se introducen 190,14 g de la composición obtenida en la 1ª etapa (que contiene un número equivalente total de grupos funcionales - OH igual a 61 mmol). El conjunto se calienta a 85 °C y se mantiene a presión reducida de 2 kPa durante 1 hora para deshidratar los poliésteres polioles.

A continuación, en el reactor mantenido a presión atmosférica y llevado a una temperatura de 90 °C, se introducen:

- 20 mg de un catalizador de carboxilato de bismuto/cinc (Borchi® Kat VP0244 de la compañía Borchers GmbH), y
- 3,4 g de diisocianato de isoforona (o IPDI, valorando un 37,6 % en peso/peso de grupos funcionales -NCO), que contiene 30,52 mmoles de grupos funcionales -NCO.

Las cantidades introducidas corresponden por lo tanto a una proporción molar de NCO/OH igual a 0,5.

La reacción de poliadición continúa durante 3 horas hasta un consumo completo de los grupos funcionales -NCO del diisocianato de isoforona (detectado por la desaparición de la banda -NCO en el análisis de infrarrojos).

Se obtienen 193,56 g de una composición (A2-2) que tiene un contenido de grupos funcionales - OH de 0,158 mmol/g, y que comprende al menos un 90 % de poliuretanos con grupos terminales hidroxilos.

La parte de materias primas de origen renovable en la composición (A-2) obtenida de este modo es de un 72,7 % en peso/peso.

3ª etapa: Obtención de la composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I)

En el reactor de la 2ª etapa se introducen 6,45 g de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano (valorando un 19,9 % en peso/peso de grupo -NCO), es decir 30,58 mmoles de NCO que corresponden a una proporción de NCO/OH igual a 1.

A continuación, el reactor se mantiene en atmósfera inerte a 100 °C durante 1 hora y media hasta una reacción completa (detectada por la desaparición de la banda -NCO en el análisis de infrarrojos).

Se obtienen 200,01 gramos de una composición viscosa a temperatura ambiente, cuya viscosidad a 100 °C es de 16850 mPa.s (medida con un viscosímetro Brookfield con una aguja 27 que gira a razón de 20 revoluciones/min) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I).

La parte ponderal de esta composición que se obtiene a partir de materias primas renovables es de un 70,3 % en peso/peso.

Ejemplo B (referencia): preparación de una composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I), obtenida a partir de 3-metil-1,5-pentanodiol y de una composición de cloruro de ácidos grasos dimerizados preparada a partir del Pripol® 1013.

Se repite la 1ª etapa del ejemplo A con 118,2 g (1,00 mol) de 3-metil-1,5-pentanodiol (I_{OH} de 950 mg de KOH/g) y 537 g (0,88 moles) de la composición de cloruros de ácidos grasos dimerizados que tiene un índice de acidez de 196 mg de KOH/g.

Se obtienen 594 g de una composición (A-1) que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} igual a 22,5 mg de KOH/g, una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C de 5536 mPa.s y que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliésteres dioles.

A continuación se repite del mismo modo la 2ª y a continuación la 3ª etapas adaptando las cantidades de reactivos para mantener una proporción de NCO/OH igual, respectivamente, a 0,5 y 1.

Se obtiene una composición viscosa a temperatura ambiente, cuya viscosidad a 100 °C es de 22700 mPa.s (medida con un viscosímetro Brookfield a 100 °C, con una aguja 27 que gira a razón de 20 revoluciones/min).

Esta composición comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I).

La parte ponderal de esta composición que se obtiene a partir de materias primas renovables es de un 78,9 % en peso/peso.

Ejemplo C (preferencia): preparación de una composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I), obtenida a partir del Pripol® 2033 y

del cloruro de ácido 3-metil-1,5-pentano dicarboxílico:

Se repite la 1ª etapa del ejemplo A con 159,3 g (0,87 moles) de cloruro de ácido 3-metil-1,5-pentano dicarboxílico, y 542 g (1,00 moles) de alcoholes grasos dímeros de Pripol® 2033 (I_{OH} de 207 mg de KOH/g).

Se obtienen 625,4 g de una composición que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} igual a 22,5 mg de KOH/g, una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C de 5640 mPa.s y que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliésteres dioles.

A continuación se repite del mismo modo la 2ª y a continuación la 3ª etapas adaptando las cantidades de reactivos para mantener una proporción de NCO/OH igual, respectivamente, a 0,5 y 1.

Se obtiene una composición viscosa a temperatura ambiente, cuya viscosidad a 100 °C es de 21150 mPa.s (medida con un viscosímetro Brookfield a 100 °C, con una aguja 27 que gira a razón de 20 revoluciones/min).

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

La parte ponderal de esta composición que se obtiene a partir de materias primas renovables es de un 70,3 % en peso/peso.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

1) Preparación de una composición adhesiva reticulable por calentamiento, basándose en la composición de poliuretanos con grupos terminales de alcoxilanos hidrolizables del ejemplo A.

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

La mezcla se agita al vacío durante 45 minutos, a continuación se enfría a 100 °C. La mezcla se agita al vacío durante 20 minutos, a continuación se enfría a 80 °C. A continuación, el catalizador (K-KAT® 5218) se introduce al mismo tiempo que los antioxidantes Irganox® 245 e Irganox® 1010. El agente desecante (Silquest A-174) se añade si fuera necesario, a continuación la mezcla se mantiene al vacío y en agitación durante 10 minutos suplementarios.

La viscosidad de Brookfield de la composición obtenida de este modo se indican en la tabla.

La parte ponderal de esta composición que se obtiene a partir de materias primas o renovables se calcula a partir de:

- la parte ponderal de la composición del ejemplo A que se obtiene a partir de materias primas renovables, ponderada por el contenido de dicha composición en la composición del presente ejemplo y de
- el contenido en la composición del presente ejemplo de Dertoline G2L que por sí mismo tiene un 100 % de origen renovable.

La parte ponderal obtenida por el cálculo se indica en % en peso/peso en la tabla.

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

Como capa de soporte se usa una lámina rectangular de Tereftalato de PoliEtileno (PET) con un espesor de 50 µm y dimensiones de 20 cm por 40 cm.

La composición obtenida en 1) se calienta previamente a una temperatura aproximada a 100 °C y se introduce en una bandeja desde donde se extruye un cordón que se posee cerca del borde de la lámina en paralelo a su longitud.

La composición encerrada en este cordón se reparte a continuación sobre la totalidad de la superficie de la lámina, para obtener una capa uniforme y de espesor sensiblemente constante. Para esto se utiliza una tira de película (también denominada filmógrafo) que se desplaza desde el borde de la lámina al borde opuesto. De este modo se deposita una capa de composición correspondiente a un gramaje de 50 g/m², lo que representa aproximadamente un espesor del orden de 50 µm.

La lámina de PET revestida de este modo entonces se coloca en un horno a 120 °C durante 8 minutos para la reticulación de la composición, a continuación se contralamina sobre una capa antiadherente protectora que consiste en una lámina de película de silicona, rectangular y con las mismas dimensiones.

ES 2 601 529 T3

La capa de soporte de PET obtenida de este modo se somete a los ensayos que se describen a continuación.

Ensayo de pelado a 180° sobre placa de acero inoxidable

5 El poder adhesivo se evalúa con el ensayo de pelado (o peel) a 180° sobre placa de acero inoxidable tal como se describe en el método de FINAT n.º 1, publicado en el Manual Técnico de FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y transformadores de etiquetas autoadhesivos. El principio de este ensayo es el siguiente.

10 Una muestra de ensayo con forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) se corta en la capa de soporte de PET revestida con la composición reticulada obtenida anteriormente. Esta muestra de ensayo se fija sobre los 2/3 de su longitud (después de la eliminación de la parte correspondiente de la capa antiadherente protectora), sobre un sustrato constituido por una placa de acero inoxidable. El conjunto obtenido se deja durante 20 minutos a temperatura ambiente. Entonces se coloca en un aparato de tracción capaz, desde el extremo libre que permanece libre de la banda rectangular, de realizar el pelado o desprendimiento de la banda en un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. El aparato mide la fuerza requerida para desprender la banda en estas condiciones.

El resultado correspondiente se expresa en N/cm y se indican en la tabla que sigue a continuación.

20

Ensayo de adhesión instantánea (también denominado ensayo de cierre)

El poder de encolado o adherencia inmediata se evalúa con el ensayo de adhesión instantánea denominado de cierre, descrito en el método FINAT n.º 9, cuyo principio es el siguiente.

25

Una muestra de ensayo con forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) se corta en la capa de soporte de PET revestida con la composición reticulada obtenida anteriormente. Después de retirar la totalidad de la capa antiadherente protectora, los 2 extremos de esta banda se unen para formar un cierre cuya capa adhesiva se orienta hacia el exterior. Las 2 extremidades unidas se colocan en la mordaza móvil de un aparato de tracción capaz de imponer una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto de acuerdo con un eje vertical con posibilidad de ir y volver. La parte inferior del cierre colocado en posición vertical se pone en primer lugar en contacto con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm sobre una zona cuadrada con un lado de aproximadamente 25 mm. Después de esta puesta en contacto, el sentido del desplazamiento de la mordaza se invierte. El poder de encolado inmediato es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el cierre se desprenda completamente de la placa.

30

35

El resultado correspondiente se expresa en N/cm y se indican en la tabla que sigue a continuación.

Tiempo de resistencia de la unión de cola al cizallamiento estático a 90 °C

40 El mantenimiento a temperatura elevada del poder adhesivo de la capa de soporte de PET obtenida anteriormente en 2) se evalúa con un ensayo que determina el tiempo de resistencia de la unión de cola al cizallamiento estático a 90 °C. Para este ensayo se hace referencia al método de FINAT n.º 8. El principio es el que sigue a continuación.

45 Una muestra de ensayo con forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) se corta en cada una de las 2 capas de soporte de PET precedentes. 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.

50 La placa de ensayo obtenida de este modo se introduce, por medio de un soporte apropiado, en posición sensiblemente vertical en un horno a 90 °C, situándose la parte no encolada de la banda de longitud de 50 mm por debajo de la placa. Después del equilibrio térmico, la parte que queda libre de la banda se une a una masa de 1 kg, quedando el conjunto del dispositivo siempre durante el periodo de duración del ensayo mantenido en el horno a 90 °C.

55 Bajo el efecto de esta masa, la unión de cola que asegura la fijación de la banda sobre la placa se somete a una fuerza de cizallamiento. Para controlar mejor esta fuerza, la placa de ensayo de hecho se coloca para formar un ángulo de 2° con respecto a la vertical.

Se observa el momento después del que se separa la banda de la placa después de la ruptura de la unión de cola bajo el efecto de esta fuerza.

60

Este tiempo se indica en la tabla que sigue a continuación.

Ejemplos 2 a 6 (de acuerdo con la invención) y 7-8 (comparativos):

65 El ejemplo 1 se repite con las composiciones indicadas en la tabla que sigue a continuación.

ES 2 601 529 T3

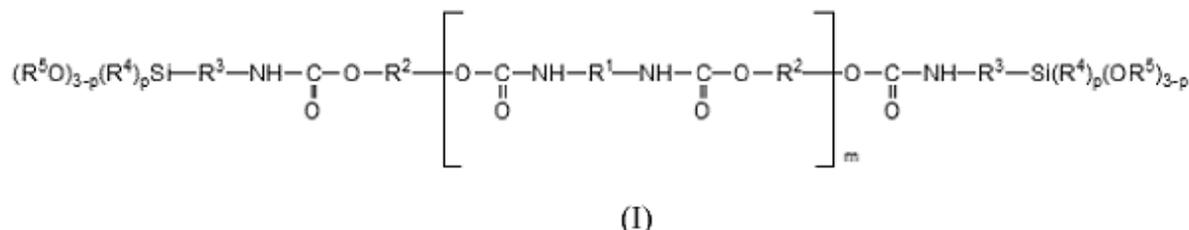
Los resultados obtenidos también se indican en la tabla.

Ingrediente		Contenido en % en peso/peso							
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7 (comp.)	Ej. 8 (comp.)
(a) Composición (A)	Naturaleza de (A)	Ej. A	Ej. A	Ej. A	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. A	Ej. A
	Contenido de (A)	61,11	51,12	41,11	38,62	38,62	38,62	20	85,0
(b) Dertoline® G2L		36,16	46,15	56,16	46,50	46,50	46,50	77,27	12,27
(c) K-KAT® 5218		2	2	2	0,50	0,50	0,50	2	2
GENIOSIL® STP-E30		0	0	0	13,15	13,15	13,15	0	0
Irganox® 245 + Irganox® 1010		0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
Silquest® A-174		0	0	0	0,5	0,50	0,50	0	0
Viscosidad Brookfield a 100 °C (Pa.s)		12,1	29	13,1	9,6	38,7	40	9,6	8,6
Parte de peso de origen renovable (% en peso/peso)		79	82	85	73	77	73	91	72
Pelado a 180° (N/cm)		2,9	7,2	9,1	5,9	5,2	5	0,0	0,4
Adhesión instantánea (N/cm ²)		1,7	4,1	0,4	3,5	2,9	3	0,1	0,3
Tiempo de resistencia de la unión de la cola al cizallamiento estático a 90 °C		> 24 horas	> 24 horas	> 24 horas	> 24 horas	> 24 horas	> 24 horas	< 6'	< 1'

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva reticulable por calentamiento que comprende:

- 5 - (a) de un 35 a un 75 % en peso/peso de una composición (A) que comprende al menos un 90 % en peso/peso de poliuretanos con grupos terminales de alcoxisilanos hidrolizables de fórmula (I):



10 en la que:

- R¹ representa un radical de hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
 - R² representa un bloque de poliéster divalente que se obtiene a partir de un poliéster diol de fórmula R²(OH)₂ por sustitución de cada uno de los 2 grupos hidroxilo por una valencia libre;
 - R³ representa un radical divalente de alqueno lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
 - R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical de alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando hay varios radicales R⁴ (o R⁵), de que éstos sean idénticos diferentes;
 - m es un número entero tal que la masa molar media en número de los poliuretanos de fórmula (I) está comprendida entre 900 Da y 27 kDa;
 - p es un número entero igual a 0, 1 o 2;
- siendo dicha composición (A) obtenida además con un método que comprende una etapa de preparación de una composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ haciendo reaccionar, mediante una reacción de policondensación:

- (i) uno o varios ácidos grasos dimerizados comprendidos en una composición (A-1-1) que tiene un índice de acidez I_A comprendido entre 190 y 200 mg de KOH/g con uno o varios dioles que comprenden de 2 a 44 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno y azufre; o bien
- (ii) uno o varios alcoholes grasos dimerizados comprendidos en una composición (A-1-2) que tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 200 y 220 mg de KOH/g con uno o varios ácidos dicarboxílicos que comprenden de 4 a 44 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios heteroátomos elegidos entre oxígeno y azufre;

- de un modo tal que dicha composición (A-1) tenga un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 15 y 35 mg de KOH/g y una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C inferior a 10 Pa.s;
- (b) de un 22 a un 62 % en peso/peso de una resina pegajosa compatible (B) de masa molar media en número comprendida entre 200 Da y 10 kDa; y
 - (c) de un 0,01 a un 3 % en peso/peso de un catalizador de reticulación (C).

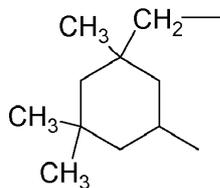
2. Composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, cuando la composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ se obtiene de acuerdo con la variante (i), la composición (A-1-1) es una composición que comprende de un 95 a un 98 % de ácidos grasos dimerizados cuyo índice de acidez I_A está comprendido entre 194 y 198 mg de KOH/g.

3. Composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, cuando la composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ se obtiene de acuerdo con la variante (ii), la composición (A-1-2) 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.

4. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la composición (A-1) de poliésteres dioles de fórmula R²(OH)₂ tiene un índice de hidroxilo I_{OH} comprendido entre 16 y 25 mg de KOH/g y una viscosidad de Brookfield medida a 80 °C inferior a 6 Pa.s.

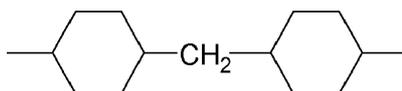
5. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el radical R¹ se elige entre uno de los radicales divalentes siguientes cuyas fórmulas mencionadas a continuación hacen aparecer las 2 valencias libres:

- a) el radical divalente derivado de la isoforona:

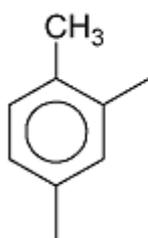


5

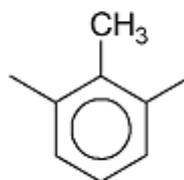
- b)



- c)

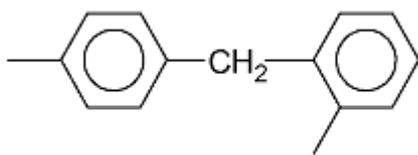


o

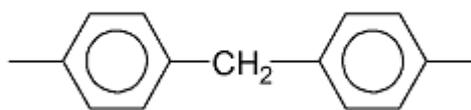


10

- d)



o



- e)



15

(o radical hexametileno).

6. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el radical R¹ es el radical divalente derivado de la isoforona.

20

7. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que:

25

- R³ es el radical divalente metileno o n-propileno;
- R⁴ y R⁵ representan cada uno el radical metilo o etilo; y/o
- p es igual a 0 o 1.

8. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la resina pegajosa (B) se elige entre:

30

- (iii) colofonias de origen natural o modificadas (tales como por ejemplo colofonia extraída de goma de pinos, colofonia de madera extraída de raíces de árbol) y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles (como glicerol); o
- (v) resinas terpénicas, que por lo general se obtienen de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como por ejemplo monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts.

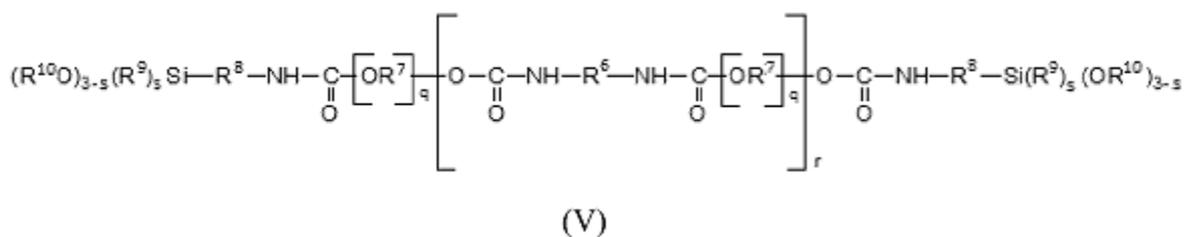
35

9. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que comprende:

40

- (a) de un 40 a un 65 % en peso/peso de composición (A),
- (b) de un 33 a un 58 % en peso/peso de resina pegajosa (B), y
- (c) de un 0,45 a un 2,5 % en peso/peso de catalizador de reticulación (C).

10. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracteriza por que comprende además hasta un 15 % en peso/peso de un polímero de fórmula (V):



5

en la que:

- R⁶ representa un radical de hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R⁷ representa un radical divalente de alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R⁸ representa un radical divalente de alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁹ y R¹⁰, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical de alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando hay varios radicales R⁹ (o R¹⁰), de que éstos sean idénticos o diferentes;
- q es un número entero tal que la masa molar media en número del bloque de poliéter de fórmula -[OR⁷]_q- está comprendida entre 300 Da y 30 kDa;
- r es o bien igual a 0 o bien un número entero no nulo tal que la masa molar media en número del polímero de fórmula (V) está comprendida entre 600 Da y 60 kDa;
- s es un número entero igual a 0, 1 o 2.

20

11. Composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que el polímero de fórmula (V) es tal que r es igual a 0.

25

12. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizada por que el polímero de fórmula (V) es tal que:

- R⁷ es el radical isopropileno;
- R⁸ es el radical metileno;
- s = 0 o 1; y
- R⁹ y R¹⁰ representan cada uno el radical metilo.

30

13. Composición adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que su viscosidad de Brookfield medida a 100 °C está comprendida entre 9 y 100 Pa.s.

35

14. Soporte autoadhesivo susceptible de obtención con el método que comprende:

- (a) calentamiento previo a una temperatura comprendida entre 50 y 130 °C de la composición adhesiva tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 13, a continuación
- (b) su revestimiento sobre una capa de soporte, a continuación
- (c) su reticulación, por calentamiento del soporte revestido de ese modo a una temperatura comprendida entre 50 y 150 °C.

40

15. Utilización del soporte autoadhesivo definido anteriormente para la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas de cara sencilla o doble.