

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 465**

51 Int. Cl.:

**C09J 151/06** (2006.01)

**C09J 123/12** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 57/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2013 PCT/EP2013/068842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14041033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2013 E 13759544 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2895571**

54 Título: **Adhesivo termoplástico de poliolefina reactivo para empleo como revestimiento previo reactivable**

30 Prioridad:

**11.09.2012 EP 12183958**

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

**13.02.2018**

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)  
Zugerstrasse 50  
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**PASCHKOWSKI, KAI y  
JANKE, DOREEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 654 465 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**

Adhesivo termoplástico de poliolefina reactivo para empleo como revestimiento previo reactivable

5 Para el recubrimiento con herramientas útiles, en la práctica se emplean predominantemente adhesivos de poliuretano basados en dispersante o disolvente. Estos sistemas adhesivos presentan un peso molecular elevado y ofrecen una resistencia inicial elevada tras el revestimiento, también a temperatura de desmoldeo incrementada. En comparación con los adhesivos de poliuretano dispersados y disueltos, los adhesivos termoplásticos de poliuretano reactivos presentan un peso molecular claramente menor, y de este modo no ofrecen la resistencia inicial, especialmente a altas temperaturas. Esta problemática se caracteriza a continuación como el problema de *“resistencia térmica inicial”*.

10 No obstante, en el recubrimiento de sustratos apolares, como polipropileno o polietileno, con adhesivos de poliuretano dispersados o disueltos, en adhesivos basados en poliuretano es necesario un tratamiento previo de los sustratos, ya que éstos, debido a su polaridad elevada, se adhieren apenas insuficientemente a sustratos apolares. Por consiguiente, para estas aplicaciones son apropiados adhesivos termoplásticos de poliolefina, también llamados adhesivos termofusibles, especialmente debido a que éstos presentan propiedades apolares y, por  
15 consiguiente, en su empleo, a modo de ejemplo con láminas de poliolefina, no es necesario un tratamiento previo.

Una clase especial de adhesivos termoplásticos reactivos, empleables ventajosamente con fines de recubrimiento, se basa en poliolefinas, en especial prepolímeros de poliolefina injertados sobre silano, que se formulan mediante mezclado con otros polímeros y resinas para dar adhesivos termoplásticos. La producción de tales prepolímeros de poliolefina injertados con silano se describe, a modo de ejemplo, en el documento US 5,994,474 o en el  
20 documento DE 40 00 695 A1.

En el caso de adhesivos termoplásticos basados en poli- $\alpha$ -olefina injertados con silano, el adhesivo no solo se endurece físicamente tras la aplicación (es decir mediante enfriamiento), sino que, en presencia de humedad, también los grupos reactivos, a modo de ejemplo grupos metoxisilano presentes en el polímero, reaccionan químicamente con agua bajo formación de silanoles, que reaccionan a continuación con otros grupos silanol, en el  
25 ámbito de una reacción de condensación, para dar enlaces covalentes entre moléculas de polímero aisladas. De este modo, estos adhesivos adquieren sus propiedades finales, en especial su elevada resistencia al calor y estabilidad frente a influencias medioambientales.

Para el pegado en capas delgadas, en el caso de empleo de tales adhesivos termoplásticos, en la práctica se utiliza frecuentemente el método de reactivación, es decir, en primer lugar se aplica el adhesivo sobre un lado del  
30 sustrato, donde se endurece rápidamente. Por medio de nueva alimentación de calor, el adhesivo se reactiva seguidamente, y de este modo se lleva a un estado en el que es apto para humectar suficientemente el segundo sustrato.

En la elaboración de adhesivos termoplásticos reactivos a humedad es típico que éstos se deban elaborar inmediatamente tras el revestimiento previo. Esto se puede garantizar solo al desarrollarse la humectación del  
35 pegamento únicamente hasta un cierto grado, es decir, no por completo, ya que los adhesivos termoplásticos ya no se pueden activar en caso contrario. No obstante, en la práctica es problemático frecuentemente cumplir con exactitud este rango de tiempo predeterminado.

En el estado de la técnica se han descrito ya composiciones de adhesivo termoplástico basados en poli- $\alpha$ -olefinas funcionalizadas con silano. De este modo, por ejemplo el documento EP 2 075 297 A1 da a conocer composiciones  
40 de adhesivo termoplástico que contienen una amida de ácido graso, además de una poliolefina termoplástica sólida a 25°C, que presenta grupos silano. Estas composiciones de adhesivo termoplástico muestran una buena adherencia sobre poliolefinas, y por lo tanto son apropiadas como pegamentos de recubrimiento para la elaboración de láminas de poliolefina. En estas composiciones se constató que, a pesar de la buena adherencia sobre poliolefinas, éstas se pueden desprender de teflón de modo muy conveniente y, por consiguiente, proporcionan  
45 ventajas en su proceso de producción y aplicación.

El documento WO 2009/133093 se refiere a composiciones de adhesivo termoplástico, que presentan al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica, sólida a 25°C, injertada con silano, y al menos una resina blanda con un punto de fusión o punto de reblandecimiento entre -10 y 40°C. Estos adhesivos se distinguen por un tiempo de bote abierto  
50 prolongado, así como por un rápido desarrollo de resistencia frente a adhesivos de poli- $\alpha$ -olefina funcionalizados con silano convencionales.

El documento WO 2011/023768 describe las composiciones de adhesivo termoplástico correspondientes al documento WO 2009/133093, que contienen adicionalmente una cera de poliolefina modificada en su polaridad, en

especial en forma de polipropileno injertado con anhídrido de ácido maleico. Estas composiciones se consideran ventajosas en relación con el pegado de láminas de polietileno y polipropileno.

El documento WO 2011/109605 A1 da a conocer una composición de adhesivo, que contiene un polímero de poli- $\alpha$ -olefina que contiene grupos silano, un componente termoplástico con un punto de reblandecimiento de al menos 120°C, un catalizador, y opcionalmente un compuesto adherente con un punto de reblandecimiento de al menos 80°C. Por el contrario, el documento WO 2006/131417 A1 está orientado al empleo de adhesivos termoplásticos a base de poli- $\alpha$ -olefinas poli- $\alpha$ -olefina amorfas y/o poli- $\alpha$ -olefinas amorfas modificadas para la nueva fijación de productos crudos para césped artificial. El documento WO 2006/102957 A2 da a conocer un medio de unión en forma de un adhesivo para el recubrimiento de una lámina de material sintético sobre un substrato metálico. El documento WO 03/070851 A1 describe la producción y el empleo de materiales adhesivos y de revestimiento a base de funciones isocianato, o bien silano, en forma de granulados de un componente reactivos. El documento DE 10 2008 041 281 A1 describe poliolefinas modificadas con punto de reblandecimiento elevado y conformabilidad plástica en estado no reticulado, a base de polímeros de poliolefina parcialmente cristalinos, con una proporción determinada de elementos de cadena de poli(propileno) isotáticos, estando injertados sobre el polímero, o bien los polímeros, uno o varios silanos, así como la producción de poliolefinas y su empleo en pegamento o como tal. El documento EP 0 827 994 A2 da a conocer un pegamento que contiene una poli- $\alpha$ -olefina amorfa, caracterizada por al menos un doble enlace olefínico, y uno a tres grupos alcoxi unidos directamente al silicio, y que está asimismo humectado con agua.

Finalmente, el documento EP 2 336 261 A1 describe composiciones de adhesivo termoplástico que, además de una poli- $\alpha$ -olefina sólida a 25°C injertada con silano, contienen un producto de reacción de un poliisocianato y un silano reactivo con isocianato. En este caso, el silano reactivo con isocianato debe presentar exactamente un grupo reactivo con isocianato, que se selecciona a partir de grupos hidroxilo, grupos mercapto o grupos amino. Los pegamentos por fusión citados en el documento EP 2 336 261 A1 se consideran convenientemente adherentes sobre substratos, tanto polares, como también apolares, y presentan un tiempo de bote abierto prolongado en capas delgadas. Sin embargo, éstos deben desarrollar una resistencia temprana suficiente de manera relativamente rápida y mantener su buena adherencia durante un tiempo más largo, también en el caso de almacenaje bajo condiciones calientes y húmedas.

Estos adhesivos termoplásticos posibilitan generalmente una resistencia elevada, con una gran estabilidad térmica, y disponen igualmente de una resistencia inicial muy elevada. No obstante, en estos adhesivos termoplásticos es problemático su tiempo de bote abierto, muy corto, lo que se opone a su empleo como pegamentos de recubrimiento sin reactivación intermedia (es decir, nueva fusión).

En principio, tales adhesivos termofusibles de poliolefina son apropiados para el pegado en capas delgadas, aunque es problemático que éstos presenten una resistencia inicial al calor reducida directamente tras la aplicación. Esto hace que estos adhesivos sean inapropiados, en especial para el recubrimiento de componentes conformados tridimensionalmente con herramientas calientes. Además, en el caso de empleo de tales pegamentos hay frecuentemente un problema en que éstos presenten un apenas un tiempo de reactivación corto. Con tiempo de reactivación se indica el intervalo de tiempo entre aplicación de pegamento y pegado. Los pegamentos prescritos presentan además el inconveniente de que, durante el endurecimiento, éstos se reticulan en tal medida que ya no se pueden fundir mediante un nuevo tratamiento térmico. Por lo tanto, en el caso de los adhesivos termoplásticos descritos no se trata de adhesivos termoplásticos en sentido clásico, sino de adhesivos termoplásticos reactivos que se aplican solo una vez análogamente a adhesivos termoplásticos reactivos correspondientes a base de poliuretano, pero después ya no se pueden elaborar ulteriormente.

Como alternativa para adhesivos termoplásticos reactivos, en el estado de la técnica se emplean frecuentemente adhesivos termoplásticos de fraguado físico rápido. Estos se aplican en primer lugar sobre un material soporte (como por ejemplo una lámina o un material textil). Endureciéndose el pegamento rápidamente, los materiales recubiertos previamente se pueden apilar o enrollar. A continuación, para el verdadero pegado es necesaria una activación del adhesivo por medio de alimentación de calor.

Tras la licuefacción, o bien el reblandecimiento de los adhesivos termoplásticos, se pueden reunir las partes a pegar. El cuerpo compuesto resultante se debe refrigerar a continuación durante un tiempo en la herramienta bajo aplicación de presión, de modo que los adhesivos puedan desarrollar una cierta resistencia. Después se puede retirar la presión y extraer el cuerpo compuesto de la herramienta de elaboración.

No obstante, en adhesivos termoplásticos convencionales es desfavorable su baja resistencia al calor. Esto tiene por consecuencia que, en la práctica, las herramientas se deben enfriar, y es necesario un tiempo de prensado largo para desarrollar una resistencia inicial suficiente. En la práctica, un recubrimiento, es decir, un pegado de substratos de gran superficie en capas delgadas con herramientas calientes, es mucho más eficiente que un recubrimiento en

el que se activa solo con calor, pero el pegamento se debe refrigerar de nuevo. No obstante, para un recubrimiento con herramientas calientes es necesario que el pegamento no se vuelva demasiado pegajoso, tampoco a temperatura incrementada, y presente de este modo una resistencia elevada.

5 Según fin de empleo, ambos planteamientos tienen ventajas, pero existe una demanda de adhesivos termoplásticos, en especial a base de poli- $\alpha$ -olefinas, que reúnen las ventajas de ambos planteamientos.

#### Descripción de la invención

10 Por lo tanto, para aplicaciones en las que es necesaria una nueva fusión de un adhesivo termoplástico existe una necesidad de puesta a disposición de una composición de adhesivo termoplástico eficaz, que supere los inconvenientes del estado de la técnica, y presente en especial una base olefínica, y con ello un tiempo de reactivación largo y una resistencia inicial al calor elevada. Otra tarea de la invención consiste en poner a disposición un adhesivo que presente una resistencia inicial elevada también en calor, pero que sea reactivable durante un tiempo largo, es decir, que se pueda llevar de nuevo a un estado moldeable bajo influencia de calor y presión.

Sorprendentemente, estos problemas se solucionan mediante una composición de adhesivo termoplástico según la reivindicación 1.

15 En la composición de adhesivo empleada, el grado de reticulación, que se debe esencialmente a la poli- $\alpha$ -olefina termoplástica, sólida a 25°C, que contiene grupos silano, se mantiene reducido deliberadamente, de modo que se pueda formar un número reducido de enlaces. De este modo, según la reticulación química se puede obtener una resistencia al calor inicial que posibilita el empleo inusual de adhesivos termoplásticos según la invención en el recubrimiento en caliente.

20 Otros aspectos de la presente invención son el empleo de las composiciones de adhesivo termoplástico según la invención para el pegado de láminas o materiales fibrosos para la aplicación, en especial, en el sector del automóvil, y para la producción de elementos tipo sandwich, en especial para el sector de construcción y caravanas. Otro aspecto de la presente invención es un elemento compuesto, que comprende un primer sustrato, un segundo sustrato, así como una capa aplicada entre ambos de una composición de adhesivo termoplástico según la  
25 invención, así como un procedimiento para la producción de tal cuerpo compuesto.

#### Vías para la realización de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de adhesivo termoplástico, que contiene

- (a) un 40 a un 65 % en peso de al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, que contiene grupos silano,
- 30 (b) al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, sin grupos silano, y
- (c) al menos una resina plastificante a 25°C, con un punto de fusión o reblandecimiento, determinado con el anillo de anillo y bola, de 60 a 100°C,

35 siendo  $\leq 0,025$  el producto del contenido del componente (a), referido al peso total de la composición de adhesivo termoplástico, y de su grado de injerto, determinándose el grado de injerto como grado de injerto = cantidad de capa de injerto/cantidad de base de injerto.

Si en lo sucesivo se habla del contenido del componente (a), referido al peso, de este modo se indica el peso del componente (a), referido a la composición de adhesivo termoplástico total. A modo de ejemplo, si éste está contenido en el mismo una cantidad de un 50 % en peso, referido a la composición de adhesivo termoplástico total, resulta un valor de 0,5 como contenido del componente (a), referido al peso.

40 El grado de injerto se determina como sigue:

$$\text{Grado de injerto (\%)} = \frac{\text{Cantidad de capa de injerto}}{\text{Cantidad de base de injerto}} \times 100$$

En este caso, la capa de injerto designa las cadenas laterales, mientras que la base de injerto es la cadena principal.

Asimismo, en el caso del grado de injerto se trata regularmente de un dato porcentual, que no se considera en el cálculo como tal, sino correspondientemente a su valor efectivo. Si el componente (a) presenta, a modo de ejemplo,

un grado de injerto de un 10 %, para el cálculo resulta un factor de 0,1. En el caso de la poli- $\alpha$ -olefina termoplástica, sólida a 25°C, que contiene grupos silanol, se trata preferentemente de una poli- $\alpha$ -olefina injertada con silano. La poli- $\alpha$ -olefina que contiene grupos silano presenta de modo especialmente preferente una temperatura de reblandecimiento de 70°C a 150°C, en especial de 80°C a 120°C, y de modo especialmente preferente de 90°C y 110°C. La temperatura de reblandecimiento se mide en este caso con el método de anillo y bola en ajuste a la norma DIN EN 1238 (con fecha de 2011/07).

Tales poli- $\alpha$ -olefinas que contienen grupos silano son de uso común para el especialista. A modo de ejemplo, éstas se pueden producir mediante injerto de silano insaturado, como viniltrimetoxisilano, sobre una poli- $\alpha$ -olefina. Se encuentra una descripción detallada de la producción de poli- $\alpha$ -olefinas injertadas con silano, a modo de ejemplo, en el documento US 5,994,474 y en el documento DE 40 00 695 A1. Una poli- $\alpha$ -olefina que contiene grupos silano sólida a 25°C, especialmente apropiada, es un polietileno o polipropileno injertado con silano. Otras poli- $\alpha$ -olefinas que contienen grupos silano preferentes son poli- $\alpha$ -olefinas injertadas con silano, que son poli- $\alpha$ -olefinas producidas con ayuda del procedimiento de Ziegler-Natta, sobre las que se injertaron grupos silano. En especial se trata de homopolímeros de polietileno u homopolímeros de polipropileno injertados con silano. El grado de injerto de la poli- $\alpha$ -olefina injertada con silano asciende ventajosamente a más de un 0,5 % en peso, en especial más de un 1,5 % en peso, referido al peso de la poliolefina. Si se emplea como poli- $\alpha$ -olefina injertada con silano una poli- $\alpha$ -olefina injertada con silano producida según el procedimiento de Ziegler-Natta, el grado de injerto se sitúa preferentemente entre un 1 y un 8 % en peso, en especial entre un 1,5 y un 5 % en peso. Respecto a la fracción ponderal, la poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, que contiene grupos silano, al menos una, no está sujeta a ninguna limitación relevante, con la condición de que el producto del contenido en componente (a), referido a su peso, y de su grado de injerto, debe ser  $\leq 0,025$ . No obstante, en una forma de realización preferente, la fracción de todas las poli- $\alpha$ -olefinas que contienen grupos silano en la composición de adhesivo termoplástico asciende a más de un 40 % en peso, ésta se sitúa preferentemente entre un 50 y un 65 % en peso, y en especial entre un 50 y un 60 % en peso. Si la fracción es menor que un 40 %, esto conduce a una estabilidad térmica inicial significativamente reducida, y a una resistencia térmica final igualmente reducida. Por el contrario, si el contenido en poli- $\alpha$ -olefinas que contienen grupos silano es mayor que un 65 %, mediante nueva fusión del adhesivo endurecido se puede obtener aún una viscosidad que se puede garantizar solo con dificultades en el caso de una humectación suficiente del sustrato a pegar.

Como ya se indicó anteriormente, para la capacidad de una fusión tras la reticulación es necesario un bajo grado de reticulación, que se expresa en las composiciones según la presente invención mediante el producto del contenido en componente (a), referido al peso total de la composición de adhesivo, y de su grado de reticulación, que debe ser  $\leq 0,025$ . La baja densidad de reticulación, determinada mediante estos parámetros, del producto obtenible a partir de la composición de adhesivo termoplástico descrita anteriormente, garantiza que el adhesivo termoplástico se pueda licuar o reblandecer de nuevo bajo alimentación de calor y presión, y sea elaborable de este modo. Se ha mostrado ventajoso que el producto del contenido en componente (a), referido al peso, y a su grado de injerto, sea  $\leq 0,02$ . Por otra parte es necesario que la composición de adhesivo termoplástico según la presente invención presente una medida mínima de reticulación, para poder presentar una resistencia inicial ventajosa y una correspondiente resistencia al punzonado en caliente. En este caso, se ha mostrado ventajoso que el producto del contenido en componente (a), referido al peso, y de su grado de injerto, sea  $\geq 0,005$ , y en especial  $\geq 0,01$ . Como componente (b) a incluir en el adhesivo termoplástico, la composición de adhesivo termoplástico contiene además al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, sin grupos silano. En el caso de este polímero se puede tratar de un homo- o copolímero de monómeros insaturados, seleccionado en especial a partir del grupo que comprende etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinilo, o bien viniléster con ácidos carboxílicos C3 a C12 y (met)acrilato. En relación con la invención dada a conocer en este caso, (met)acrilato designa tanto metacrilatos, como también acrilatos. Son especialmente preferentes acetato de etilenvinilo, poli- $\alpha$ -olefinas atácticas, polipropileno y polietileno. Son muy especialmente preferentes poli- $\alpha$ -olefinas atácticas. Los polímeros termoplásticos sólidos presentan preferentemente un punto de reblandecimiento de más de 90°C, en especial de aproximadamente 120 a 180°C. Un polímero termoplástico sólido a 25°C especialmente preferente es una poli- $\alpha$ -olefina amorfa rica en propeno. El peso molecular  $M_n$  de los polímeros termoplásticos sin grupos silano se sitúa preferentemente en el intervalo de aproximadamente 7000 a 250000 g/mol.

La proporción ponderal de poli- $\alpha$ -olefinas sólidas que contienen grupos silanos respecto a las poli- $\alpha$ -olefinas sólidas termoplásticas sin grupos silano se sitúa de modo preferente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a 20:1. De modo especialmente preferente, la proporción ponderal asciende a 2,5 o menos : 1, en especial 2,2 o menos : 1.

Se ha mostrado especialmente ventajosa una proporción de polímero termoplástico sólido sin grupos silano de aproximadamente un 5 a un 40 % en peso, en especial de aproximadamente un 20 a un 30 % en peso, referido al peso total de la composición de adhesivo termoplástico.

La composición de adhesivo termoplástico según la invención contiene además al menos una resina adhesiva a 25°C, que presenta preferentemente un punto de fusión o reblandecimiento en el intervalo de 60 a 100°C, en

especial entre 80 y 100°C. Ésta se midió con el método de anillo y bola en ajuste a la norma DIN EN 4625 (2006/04). La resina puede ser una resina natural o una resina sintética.

Tales resinas son especialmente compuestos de peso molecular medio a elevado de las clases de resinas de hidrocarburo, poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poli(met)acrilatos o resinas amínicas.

- 5 En una forma de realización preferente, la resina es una resina de hidrocarburo, en especial una resina de C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-hidrocarburo alifático o una resina de C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-hidrocarburo de modificación aromática.

Como resina se ha mostrado especialmente apropiada una resina de C<sub>5</sub>-hidrocarburo alifática, que se distribuye comercialmente bajo el nombre comercial Wingtack® 10 o Wingtack® 86 de la firma Cray Valley.

- 10 Otras resinas apropiadas son, a modo de ejemplo, resinas politerpénicas, como se distribuyen comercialmente, a modo de ejemplo, como Silvares® TR A25 de Arizona Chemical, USA, éster de colofonia o/y éster resínico de talol, como se distribuyen comercialmente, a modo de ejemplo, como Silvatac® RE12, Silvatac® RE10, Silvatac® R15, Silvatac® RE20, Silvatac® RE25 o Silvatac® RE40 de Arizona Chemical, USA.

- 15 Otras resinas apropiadas son, a modo de ejemplo, Escorez™ 5040 (Exxon Mobile Chemical). Las resinas de hidrocarburo apropiadas como resinas son, a modo de ejemplo, Picco A10 (Eastman Kodak) y Regalite R1010 (Eastman Kodak).

La proporción de todas las resinas asciende típicamente a un 1 hasta un 20 % en peso, en especial a un 5 hasta un 15 % en peso, referido a la composición de adhesivo termoplástico.

- 20 Además, se ha mostrado especialmente conveniente que la proporción ponderal de componente resínico respecto al componente de poli- $\alpha$ -olefinas que contienen grupos silano sea menor que 0,5. La proporción ponderal se sitúa de modo preferente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 0,35, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,12 a 0,2.

- 25 La composición de adhesivo termoplástico según la invención contiene además, de modo preferente, al menos un catalizador, que acelera la reacción de grupos silano y la reticulación de la composición de adhesivo termoplástico que acompaña a la misma. En el ámbito de la invención se ha mostrado conveniente emplear como catalizador un fosfato o un compuesto orgánico de estaño, en especial laurato de dibutilestaño (DBTL). Los fosfatos a emplear convenientemente son, a modo de ejemplo, mono-, di- y triésteres de ácido fosfórico mixtos, que se basan en la reacción de pentóxido de fósforo con alcoholes. En el caso de los alcoholes es conveniente que éstos presenten una longitud de cadena media en el intervalo de 12 a 24, en especial en el intervalo de 16 a 20, ya que los correspondientes fosfatos presentan una acidez reducida en comparación con ácido fosfórico y, por lo tanto, su reactividad frente a reacciones de descomposición de silanos se ha reducido. Un catalizador de fosfato disponible comercialmente es, a modo de ejemplo, el Hordphos MDST.
- 30

El catalizador se debe incluir en la composición de adhesivo termoplástico convenientemente en una cantidad de más de un 0,05 % en peso, pero no más de un 5 % en peso, en especial en una cantidad en el intervalo de aproximadamente un 0,5 a un 2 % en peso.

- 35 Además, en la composición de adhesivo termoplástico según la invención pueden estar contenidos productos auxiliares y aditivos, en especial aquellos que se seleccionan a partir del grupo que comprende cargas, plastificantes, agentes adhesivos, agentes de absorción UV, estabilizadores UV y térmicos, aclaradores ópticos, pigmentos, colorantes y agentes desecantes.

- 40 Se han mostrado especialmente ventajosas composiciones de adhesivo termoplástico, que están constituidas esencialmente por una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica, sólida a 25°C, que contiene grupos silano, al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica, sólida a 25°C, sin grupos silano, una resina plastificante, así como, en caso dado, una resina, un catalizador, en caso dado un estabilizador UV, y en caso dado un aclarador óptico.

- 45 Una forma especialmente ventajosa de realización de la presente invención está constituida por una composición que comprende un 50 a un 65 % en peso de una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica, sólida a 25°, que contiene grupos silano, un 25 a un 35 % en peso de una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida sin grupos silano, un 5 a un 15 % en peso de una resina plastificante a 25°C, un 0,1 a un 0,3 % en peso de un catalizador, así como un 0,1 a un 1 % en peso de un estabilizador UV, y un 0,001 a un 0,05 % en peso de un aclarador óptico.

En principio, la producción se produce de modo habitual, conocido por el especialista de adhesivos termoplásticos.

5 Las composiciones de adhesivo termoplástico según la invención se licúan fundiéndose las sustancias de contenido termoplásticas. En este caso, la viscosidad de las composiciones de adhesivo termoplástico se debía adaptar a la temperatura de aplicación. la temperatura de aplicación en la que el adhesivo se presenta en una forma convenientemente elaborable, se presenta en el intervalo de 90 a 200°C. La viscosidad en este intervalo de temperaturas asciende aproximadamente a 1500 hasta 50000 mPas. Si la viscosidad es sensiblemente más elevada, la aplicación es complicada, mientras que si la viscosidad es sensiblemente menor que 1500 mPas, el adhesivo es tan fluido que se escurre de la superficie de material a pegar en la aplicación, antes de solidificar debido a la refrigeración.

10 Una ventaja especial de la composición de adhesivo termoplástico según la invención consiste en que ésta presenta un grado de reticulación apenas reducido incluso tras el endurecimiento, de modo que el adhesivo termoplástico de poliolefina reactivo endurecido se puede reactivar por medio de calor. En este caso, el adhesivo endurecido se reblandece tanto en el caso de alimentación de calor, que éste se puede fluidizar con ayuda de presión.

15 En este caso, el adhesivo termoplástico según la invención es además estable al almacenaje y convenientemente elaborable bajo las condiciones de aplicación habituales, en especial en el intervalo de temperaturas de 100 a 200°C, y presenta viscosidad estable durante un tiempo suficientemente largo. Esto garantiza también una aplicación a través de cilindros descubiertos. Adicionalmente, el adhesivo termoplástico se endurece con humedad sin desprendimiento de olor, de manera rápida y completa, y en este caso no forma burbujas, incluso en la aplicación en capa gruesa. Tras el endurecimiento, éste dispone de una resistencia final y una estabilidad térmica relativamente elevadas, así como una buena estabilidad frente a influencias medioambientales. En especial, el adhesivo endurecido presenta un "tiempo de reactivación" muy largo, es decir, un tiempo en el que se puede fundir y elaborar de nuevo, mientras que el mismo garantiza una estabilidad térmica inicial muy elevada.

Otro aspecto de la invención se refiere a un cuerpo compuesto, que comprende

- un primer sustrato (S1), que comprende vidrio, material sintético, madera, una lámina, un material celular o un material textil, en especial un material sintético,
- 25 • una composición de adhesivo termoplástico, como se describe anteriormente, o una correspondiente composición de adhesivo termoplástico reticulada,
- un segundo sustrato (S2),

estando dispuesta la composición de adhesivo termoplástico o la composición de adhesivo termoplástico reticulada entre el primer sustrato (S1) y el segundo sustrato (S2).

30 El segundo sustrato (S2), frecuentemente denominado también soporte, puede ser de diferente tipo y de distinta naturaleza. Los sustratos pueden estar constituidos, a modo de ejemplo, por material sintético, en especial poliolefina o ABS, metal, metal esmaltado, madera, materiales de madera, vidrio o materiales fibrosos. El sustrato es preferentemente un cuerpo sólido, moldeado.

35 En el caso del segundo sustrato (S2) se trata en especial de un material fibroso, en especial un material fibroso natural. Alternativamente es preferente que el segundo sustrato (S2) sea un material sintético, en especial un polipropileno.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un material compuesto, como se describió anteriormente. Este procedimiento comprende los pasos

- (i) fusión de la composición de adhesivo termoplástico como se describe anteriormente,
- 40 (ii) aplicación de la composición de adhesivo termoplástico fundida sobre un primer sustrato (S1), que comprende vidrio, material sintético, madera, una lámina, un material celular o un material textil, preferentemente un material sintético,
- (iii) en caso dado calentamiento del primer sustrato (S1), y
- (iv) puesta en contacto del segundo sustrato (S2) con la composición de adhesivo termoplástico fundida.

45 Mediante el calentamiento de la lámina (S1), ésta se reblandece y se puede adaptar a la geometría del soporte, sin que se produzcan pliegues.

En el caso de las láminas utilizadas en este caso, en especial en el caso de empleo de láminas de poliolefina, se puede tratar de láminas decorativas, que presentan una estructura superficial. Esta estructura superficial se puede acuñar antes o durante o tras el pegado.

En este caso es especialmente ventajoso que la composición de adhesivo termoplástico se puede aplicar directamente sobre la lámina, y no se debe aplicar previamente un imprimador sobre ésta, como es el caso, por ejemplo, en adhesivos en dispersión de poliuretano.

A continuación, la invención se ilustra más detalladamente mediante ejemplos.

5 Ejemplos

Se preparó una receta básica de adhesivo termoplástico, que contenía 28,5 partes en peso de una polialfaolefina termoplástica sólida a 25°C sin grupos silano, 9,7 partes en peso de una resina adhesiva a temperatura ambiente, así como 0,15 partes en peso de un catalizador que acelera la reacción de grupos silano, y 0,5 partes en peso de un agente antioxidante, mediante mezclado de los respectivos componentes. Esta mezcla se combinó con una polialfaolefina termoplástica, sólida a 25°C, que contenía grupos silano (Silan PAO, Vestoplast 206 V), en relación ponderal 10:90 a 90:10. Las muestras 1 y 10 contenidas adicionalmente en la siguiente tabla 1 estaban constituidas en un 100 % por la mezcla previa, o bien por la polialfaolefina termoplástica, sólida a 25°C, que contenía grupos silano.

Como polialfaolefina termoplástica se empleó una polialfaolefina amorfa rica en propileno, con una viscosidad en fusión a 190°C de 25.000 ± 7.000 mPas, así como una temperatura de reblandecimiento de 161°C. La polialfaolefina termoplástica, sólida a 25°C, que contiene grupos silano, presentaba un grado de injerto de aproximadamente un 3 %, referido a los grupos silano.

Las respectivas muestras se analizaron a continuación respecto a sus propiedades de pegado. A tal efecto se obtuvieron cuerpos de ensayo como sigue:

Se aplicó el respectivo adhesivo como película de adhesivo de 100 µm sobre una lámina de TPO, o bien un material textil. A continuación, los materiales textiles revestidos previamente se dejaron reposar aproximadamente 1 día antes de su empleo para garantizar una reacción de los grupos silano. A continuación, la película de adhesivo termoplástico se reactivó mediante calentamiento y se puso en contacto con el segundo sustrato. Tras nuevo enfriamiento del material compuesto se determinó la resistencia a la peladura por rodadura. Los valores de medida obtenidos se representan en la tabla 1.

En los ensayos se muestra que, con proporción creciente de polialfaolefina termoplástica, sólida a 25°C, que contiene grupos silano, una nueva fusión del adhesivo tras la reacción de los grupos silano es posible solo con dificultad. Los valores de medida representados en la tabla 1 muestran que, con un contenido de aproximadamente un 60 % de polialfaolefina que contiene grupos silano se obtuvieron los mejores resultados en promedio. Si bien en el caso de pegamentos con un 80 a un 100 % de polialfaolefina termoplástica, sólida a 25°C, que contiene grupos silano, se encontraron resistencias a la peladura por rodadura parcialmente mejoradas frente a un 60 % del componente, aunque en estas composiciones se daba una aptitud para nueva fusión de los adhesivos solo en alcance limitado.

Adhesivo	PP-TPO	ABS-TPO	ABS + TPO corona	PP-material textil decorativo	ABS-material textil decorativo	ABS+ corona material textil decorativo	Soporte de poliestireno-material textil decorativo	Producto del contenido en poli-α-olefina que contiene grupos silano, referido al peso total de la composición de adhesivo termoplástico y su grado de injerto
100% de mezcla previa	8,8 N/cm	-	-	0,8 N/cm	3,1 N/cm	-	1,5 N/cm	0,0
90% de mezcla previa + 10% de Silan PAO	11,8 N/cm	-	-	1,5 N/cm	1,0 N/cm	-	1,5 N/cm	0,003

ES 2 654 465 T3

Adhesivo	PP-TPO	ABS-TPO	ABS + TPO corona	PP-material textil decorativo	ABS-material textil decorativo	ABS+ corona material textil decorativo	Soporte de poliestireno-material textil decorativo	Producto del contenido en poli- $\alpha$ -olefina que contiene grupos silano, referido al peso total de la composición de adhesivo termoplástico y su grado de injerto
80% de mezcla previa + 20% de Silan PAO	9,8 N/cm	-	-	2,2 N/cm	2,0 N/cm	-	1,4 N/cm	0,006
70% de mezcla previa + 30% de Silan PAO	20,8 N/cm	-	-	6,2 N/cm	1,7 N/cm	-	1,4 N/cm	0,009
60% de mezcla previa + 40% de Silan PAO	9,1 N/cm	-	-	2,9 N/cm	3,0 N/cm	-	1,4 N/cm	0,012
50% de mezcla previa + 50% de Silan PAO	10,1 N/cm	-	-	4,6 N/cm	3,0 N/cm	-	1,3 N/cm	0,015
40% de mezcla previa + 60% de Silan PAO	15,5 N/cm	2,0 N/cm	4,0 N/cm	6,5 N/cm	3,7 N/cm	3,9 N/cm	1,3 N/cm	0,018
30% de mezcla previa + 70% de Silan PAO	7,9 N/cm	-	-	1,1 N/cm	0,7 N/cm	-	1,6 N/cm	0,021
20% de mezcla previa + 80% de Silan PAO	7,8 N/cm	-	-	11,9 N/cm	2,0 N/cm	-	1,3 N/cm	0,024
10% de mezcla previa + 90% de Silan PAO	17,1 N/cm	-	-	17,2 N/cm	1,5 N/cm	-	2,0 N/cm	0,027
100% de Silan PAO	20,1 N/cm	-	-	21,8 N/cm	1,4 N/cm	-	1,6 N/cm	0,03

Tabla 1

Además se prepararon recetas básicas de adhesivo termoplástico, como se describe anteriormente, empleándose diferentes resinas adhesivas, esto es, Wingtack 95, con una temperatura de reblandecimiento de 95°C. y Escorez 1401, con una temperatura de reblandecimiento de 115- 123°C.

5 La receta básica se mezcló a continuación en proporción 4 : 6 con la poli- $\alpha$ -olefina que contenía grupos silano (Vestoplast 206 V). De estas composiciones de adhesivo termoplástico se determinó el tiempo de bote abierto (intervalo de tiempo en el que aún es posible una elaboración ulterior) y la viscosidad. En este caso, la preparación de cuerpos de ensayo se efectuó como se explica anteriormente. Los valores de medida obtenidos se representan en la tabla 2. Se muestra que, en el caso de empleo de resinas adhesivas con una temperatura de reblandecimiento por debajo de 100°C, se obtiene un tiempo de bote abierto mejorado.

	Receta básica + Vestoplast 206 V (Kontrolle)	Receta básica + Vestoplast 206 V + Wingtack 95	Receta básica + Vestoplast 206 V + Escorez 1401
Tiempo de bote abierto (500 $\mu$ m, 200°C)	50 s	70 s	60 s
Viscosidad a 180°C, 10 UpM	8.900 mPa·s	8.400 mPa·s	9.200 mPa·s

10 Tabla 2

15 Para la determinación del tiempo de bote abierto se procedió como sigue: se calentó previamente la respectiva composición de adhesivo termoplástico durante 30 min a una temperatura de 200°C en un horno. Simultáneamente se calentaron a 200°C una rasqueta (500  $\mu$ m), así como un papel revestido con silicona (Sicol, B700, anchura 10 cm, Laufenberg & Sohn KG), en una placa de calefacción. Acto seguido se extendieron con la rasqueta 20 g de composición de adhesivo termoplástico sobre la placa de calefacción a la temperatura de 200°C, en un grosor de 500  $\mu$ m sobre el papel revestido. A continuación, este cuerpo de ensayo se colocó sobre un fondo a temperatura ambiente. A intervalos regulares se presionó una banda de papel corta sobre el cuerpo de ensayo (ligera presión con el dedo), y se retiró lentamente de nuevo. Este proceso se repitió hasta que el comportamiento de rotura cambió de cohesivo a adhesivo. Este momento se denomina tiempo de bote abierto.

20 Para la medida de la viscosidad se calentó previamente la respectiva composición de adhesivo termoplástico en un depósito cerrado durante 20 minutos. A continuación se temperó una muestra de la composición de adhesivo termoplástico en el viscosímetro (Brookfield Thermosel) durante 20 minutos a una temperatura de 180°C. A continuación se inició la medida de la viscosidad y se determinó el valor de viscosidad que se ajustaba después de 5 minutos a 10 revoluciones por minuto.

25

**REIVINDICACIONES**

1.- Composición de adhesivo termoplástico, que comprende

- 5 (a) un 40 a un 65 % en peso de al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, que contiene grupos silano,  
 (b) al menos una poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, sin grupos silano, y  
 (c) al menos una resina plastificante a 25°C, con un punto de fusión o reblandecimiento, determinado con el anillo de anillo y bola, de 60 a 100°C,

10 siendo  $\leq 0,025$  el producto del contenido del componente (a), referido al peso total de la composición de adhesivo termoplástico, y de su grado de injerto, determinándose el grado de injerto como grado de injerto = cantidad de capa de injerto/cantidad de base de injerto.

2.- Composición de adhesivo termoplástico según la reivindicación 1, caracterizada por que la poli- $\alpha$ -olefina sólida a 25°C, que contiene grupos silano, presenta una temperatura de reblandecimiento de 70 a 150°C, en especial de 80 a 120°C, y de modo especialmente preferente de 90 a 110°C.

15 3.- Composición de adhesivo termoplástico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la poli- $\alpha$ -olefina sólida a 25°C, que contiene grupos silano, es una poli- $\alpha$ -olefina injertada con silano, preferentemente un polietileno o polipropileno injertado con silano.

4.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poli- $\alpha$ -olefina sólida a 25°C, que contiene grupos silano, es una poli- $\alpha$ -olefina producida con ayuda del procedimiento de Ziegler-Natta, sobre la que se injertaron grupos silano.

20 5.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el producto del contenido en componente (a) y su grado de injerto es  $\leq 0,02$ .

6.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poli- $\alpha$ -olefina termoplástica sólida a 25°C, sin grupos silano, comprende una poli- $\alpha$ -olefina atáctica sin grupos silano.

25 7.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina adhesiva presenta un punto de fusión o un punto de reblandecimiento de 80 a 100°C.

8.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina adhesiva es una resina de hidrocarburo, en especial una resina de C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-hidrocarburo alifática.

30 9.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cantidad de resina adhesiva asciende a un 1 hasta un 20 % en peso, en especial a un 5 hasta un 15 % en peso, referido a la composición de adhesivo termoplástico.

10.- Composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción ponderal de todas las resinas adhesivas respecto a todas las poli- $\alpha$ -olefinas sólidas a 25°C, que contienen grupos silano, es menor que 0,5, se sitúa preferentemente entre 0,10 y 0,35, y del modo más preferente entre 0,12 y 0,2.

35 11.- Empleo de una composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10 para el pegado de láminas, en especial láminas de poliolefina, espumas o materiales textiles, en especial como pegamento de recubrimiento.

12.- Cuerpo compuesto (1), que comprende

- 40 • un primer sustrato (S1), que comprende vidrio, material sintético, madera, una lámina, un material celular o un material textil, preferentemente un material sintético,  
 • una composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10, o una composición de adhesivo termoplástico reticulada obtenible a partir de la misma,  
 • un segundo sustrato (S2),

45 estando dispuesta la composición de adhesivo termoplástico o la composición de adhesivo termoplástico reticulada entre el primer sustrato (S1) y el segundo sustrato (S2).

13.- Procedimiento para la producción de un cuerpo compuesto según la reivindicación 12, que comprende los pasos:

- 5
- (i) fusión de la composición de adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 10,
  - (ii) aplicación de la composición de adhesivo termoplástico fundida sobre un primer sustrato (S1), que comprende vidrio, material sintético, madera, una lámina, un material celular o un material textil, preferentemente un material sintético,
  - (iii) en caso dado calentamiento del primer sustrato (S1), y
  - (iv) puesta en contacto del segundo sustrato (S2) con la composición de adhesivo termoplástico fundida.