

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 879**

51 Int. Cl.:

C09J 7/38 (2008.01)
C09J 171/02 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 201/10 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2013 PCT/EP2013/064284**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006189**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2013 E 13734110 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2870214**

54 Título: **Utilización de una composición adhesiva para proporcionar una unión en un entorno húmedo**

30 Prioridad:

06.07.2012 EP 12305816

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GOUBARD, DAVID

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 879 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

Utilización de una composición adhesiva para proporcionar una unión en un entorno húmedo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la utilización de una composición adhesiva para proporcionar una unión en un entorno húmedo. La invención también se refiere a un procedimiento para proporcionar una unión en un entorno húmedo.

Antecedentes de la invención

10 Los adhesivos sensibles a la presión o PSA, por sus siglas en inglés, son sustancias que le dan al sustrato recubierto con las mismas, también llamado soporte, una adherencia inmediata a temperatura ambiente, lo que permite su adhesión instantánea a una superficie bajo el efecto de una ligera y breve presión.

15 El sustrato puede estar constituido por papel o una película de material polimérico que tiene una o más capas. La capa adhesiva que cubre el sustrato puede cubrirse con una capa protectora no adherente (a menudo llamada "protector antiadherente"), por ejemplo, compuesta por una película siliconada. Una opción es tener una capa o cara antiadherente directamente existente/creada sobre la parte posterior del sustrato. Esta es la configuración común cuando hablamos de cinta. Gracias a la capa no adherente del lado posterior, el sustrato recubierto con la capa adhesiva puede enrollarse sin ningún problema de adherencia resultante del contacto del lado posterior del sustrato con la capa adhesiva. Por ejemplo, el sustrato puede ser un protector antiadherente que tiene en ambos lados una capa o cara antiadherente. En esta configuración, el sustrato se utiliza para producir y transportar el artículo autoadhesivo, ya que el sustrato está recubierto con la capa adhesiva, y el sustrato recubierto puede enrollarse y desenrollarse. Luego, después de desenrollar el artículo adhesivo, se obtiene un sustrato que lleva la capa adhesiva. Después de la aplicación de la capa autoadhesiva sobre una superficie que se vaya a unir, se retira el sustrato y el artículo adherido comprende solo la capa adhesiva, sin ningún sustrato. Esta es la configuración común cuando hablamos de "cinta de transferencia". El sistema multicapa obtenido por norma general se empaqueta al ser enrollado en forma de bobinas grandes de hasta 2 m de ancho y 1 m de diámetro que pueden almacenarse y transportarse.

20

25

En general, los PSA se basan en composiciones adhesivas en una fase disolvente. Esos disolventes tienen como objetivo mejorar la mezcla, la dosificación o el bombeo de esos adhesivos durante su producción, pero también facilitar su recubrimiento en una capa fina que después de la evaporación del disolvente será una capa autoadhesiva. Sin embargo, el uso de disolventes está sujeto a regulaciones cada vez más estrictas.

30 Más recientemente, se han desarrollado adhesivos a base de agua. En este caso, los problemas relacionados con los disolventes se resuelven, pero persiste un problema relacionado con la etapa de evaporación. De hecho, la energía necesaria para evaporar el agua de la composición adhesiva recubierta es muy alta; de este modo, el proceso no es satisfactorio con respecto a la demanda de energía, por lo tanto, es insatisfactorio desde el punto de vista ambiental.

35 Incluso más recientemente, se han desarrollado adhesivos basados en tecnologías sin disolventes. Esos adhesivos se denominan "adhesivos termofusibles sensibles a la presión" (HMPSA, por sus siglas en inglés). Los HMPSA generalmente comprenden un polímero termoplástico, en particular copolímeros de bloques elastoméricos, normalmente en combinación con resinas adherentes y plastificantes.

40 Algunas aplicaciones requieren un artículo adhesivo sensible a la presión que se puede usar para proporcionar una unión en entornos húmedos, tal como una atmósfera húmeda, como debajo del agua. Algunas aplicaciones requieren un artículo adhesivo sensible a la presión que pueda unirse a una superficie húmeda.

Entre tales aplicaciones se pueden mencionar:

- aplicaciones médicas, tales como vendajes, blísteres, apósitos para heridas, almohadillas de electrodos, tiritas, etc.
 - aplicaciones para prendas de vestir, tales como prendas de vestir para clima húmedo o para actividades submarinas,
 - películas de enmascaramiento, rotulación, calcomanías, películas de PSA de artes gráficas, artículos de PSA trazados,
 - aplicaciones de construcción, especialmente en áreas donde el clima es húmedo, también para edificios o partes de edificios en entornos acuáticos frecuentes o permanentes, tales como puentes, tejados, revestimientos de paredes, torres de agua, plantas de fabricación, áreas pantanosas, centros de tratamiento de aguas, centros de actividades acuáticas, baños, cocinas, etc.
 - aplicaciones de unión para el transporte donde las partes de los vehículos están expuestas regular o permanentemente a entornos húmedos, como para hacer o reparar individualmente coches, autobuses, camiones,
- 50

vehículos profesionales, embarcaciones, barcos, cargueros.

- transporte de gas o líquido, tales como tuberías.

Como entorno húmedo se puede mencionar: agua natural, agua estancada o agua corriente, agua de mar, agua de lluvia, composición acuosa jabonosa, composición acuosa desinfectante, agua especialmente compuesta para cualquier propósito, tal como agua de piscinas, aguas residuales, agua de extinción de incendios, agua de refrigeración para cualquier equipo o máquina que funcione con gas, combustible o electricidad.

Los fluidos corporales también pueden considerarse como un entorno húmedo, ya que contienen una cantidad significativa de agua. Se puede mencionar al sudor, la saliva, la sangre, la orina, las heces y los fluidos linfáticos.

Como superficie húmeda, se puede mencionar la superficie de la piel, las superficies presentes en áreas húmedas, tales como un tejado, un baño o una cocina, o cualquier superficie presente en un área donde el clima es húmedo.

La unión puede ser una unión permanente o extraíble; puede tener un agarre alto o una adherencia baja; puede tener una alta resistencia al corte o no. La unión puede tener que resistir con el paso del tiempo.

Algunas aplicaciones requieren una unión caracterizada por una alta resistencia al despegado, por ejemplo, superior a 5 N/cm, mientras que otras aplicaciones requieren una unión caracterizada por una menor resistencia al despegado, por ejemplo, entre 0,75 y 5 N/cm, preferiblemente entre 0,80 y 5 N/cm, más preferiblemente entre 0,90 y 1 N/cm, aún más preferiblemente entre 1 y 5 N/cm.

El documento US 6.296.730 describe una composición adhesiva adecuada para su utilización en un entorno acuoso. La composición adhesiva comprende un elastómero de acrilonitrilo-butadieno modificado con plastificante de resina, disuelto en un disolvente de baja toxicidad.

El documento US 8.028.353 describe un dispositivo de espuma para su utilización en una piscina. La espuma comprende una capa adhesiva seleccionada entre un adhesivo termofusible, un adhesivo a base de disolvente, un adhesivo a base de agua o un polímero curado con UV.

El documento EP 1.715.015 describe una composición adhesiva sensible a la presión que comprende un polímero de oxialquileno que contiene de 0,3 a 0,7 equivalentes de un grupo sililo hidrolizable por molécula, una resina adherente y un catalizador de curado.

El documento US 2010/0147443 describe una cinta adhesiva que tiene al menos una capa adhesiva en donde al menos una capa de polímero comprende un agente espumante que permite la formación de una barrera contra el agua. Dichas capas adhesivas se preparan a partir de polímeros a base de disolventes.

El documento US 2011/0166285 describe una composición que comprende entre un 10-50 % de polímeros terminados en grupo silano, 0,5-20 % en peso de copolímeros de bloques de (met)acrilato, 85-40 % en peso de rellenos y agentes auxiliares. Dicha composición es diferente de la composición según la presente invención. Asimismo, la cantidad muy alta de rellenos conduce a una composición en forma de masilla, que no es el objetivo de la presente invención.

El documento WO 2005/044888 describe un cuerpo moldeado adhesivo que comprende poliuretano que contiene sililo. Las composiciones descritas en el documento WO 2005/044888 son diferentes de las composiciones según la presente invención. Asimismo, el procedimiento de unión es diferente. De hecho, dicho cuerpo moldeado se adhiere a una superficie gracias a la aplicación de presión que libera el núcleo no curado del cuerpo para realizar el curado y la unión simultáneamente.

El documento WO 2009/106699 describe una composición adhesiva termorreticulable basada en un poliuretano que comprende dos grupos terminales del tipo alcoxisilano.

El documento EP 2.336.208 describe una composición adhesiva termorreticulable, estando dicha composición basada en un poliéter que comprende dos grupos terminales del tipo alcoxisilano hidrolizables.

Los documentos WO 2009/106699 y EP 2.336.208 no mencionan ni sugieren que la composición adhesiva pueda utilizarse para proporcionar una unión en un entorno húmedo.

Compendio de la invención

La materia de la presente invención se define en las reivindicaciones de la 1 a la 10 tal como se adjuntan. Las realizaciones descritas en la presente memoria que no estén cubiertas por las reivindicaciones sirven simplemente para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

Un primer objeto de la invención es la utilización de una composición adhesiva según las reivindicaciones de la 1 a la 6.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para unir un artículo autoadhesivo según las reivindicaciones de la 7 a la 9.

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para reparar objetos y/o para prevenir y/o reparar fugas, y/o para reforzar una superficie de un objeto, y/o para crear un artículo de múltiples capas, y/o para superponer capas de una manera adhesiva según la reivindicación 10.

Preferiblemente, la aplicación de presión sobre el artículo elimina sustancialmente cualquier molécula de agua y/o de aire que estuviera atrapada entre la superficie y la capa adhesiva del artículo.

Según una realización de la descripción, la unión se caracteriza por una resistencia al despegado que no disminuye con el paso del tiempo, preferiblemente que aumenta con el paso del tiempo.

10 Una ventaja de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que se pueda utilizar para proporcionar una unión en un entorno húmedo y, opcionalmente, para proporcionar una unión que sea resistente a un entorno húmedo.

Otra ventaja de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva sin una cantidad significativa de disolvente que pueda utilizarse para proporcionar una unión en un entorno húmedo.

15 Otra ventaja de la presente invención es proporcionar un artículo autoadhesivo que tiene una resistencia al despegado superior a 0,75 N/cm, preferiblemente superior a 0,80 N/cm, más preferiblemente superior a 0,90 N/cm, aún más preferiblemente superior a 1 N/cm, y que se puede utilizar para proporcionar una unión en un entorno húmedo.

Otra ventaja de la presente invención es proporcionar una unión de larga duración, incluso en un entorno húmedo.

20 Otra ventaja de la presente invención es proporcionar un artículo autoadhesivo que tiene una resistencia al despegado que aumenta con el paso del tiempo de unión, incluso en un entorno húmedo.

Otras características y ventajas adicionales de la invención aparecerán a través de la siguiente descripción de realizaciones de la invención, dadas como ejemplos no limitativos, con referencia a los dibujos complementarios que se enumeran a continuación.

25 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 es una ilustración esquemática de una realización de la descripción (que no se incluye en la reivindicación).

La figura 2 es una ilustración esquemática de otra realización de la invención.

La figura 3 es una ilustración esquemática de otra realización de la invención.

30 La figura 4 es una ilustración esquemática de otra realización de la descripción en donde se unen dos superficies.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la presente descripción es la utilización de una composición adhesiva que comprende al menos un polímero que contiene sililo, al menos una resina adherente compatible y al menos un catalizador, para unir una superficie a un artículo en un entorno húmedo.

35 Según una realización, la composición adhesiva consiste esencialmente en al menos un polímero que contiene sililo seleccionado de polímeros que se detallan a continuación, al menos una resina adherente compatible y al menos un catalizador.

Según una realización, la composición adhesiva se utiliza para unir al menos dos superficies de al menos dos objetos.

40 Según la presente invención, por "unir" también se entiende "adherir", "pegar", "unión adhesiva" o "fijar mediante un adhesivo".

La expresión "para unir una superficie a un artículo en un entorno húmedo" incluye:

- un procedimiento de unión que comprende las siguientes etapas, y al menos una de dichas etapas se lleva a cabo en un entorno húmedo:

- 45
- retirar la capa protectora no adherente cuando dicha capa esté presente,
 - aplicar el artículo sobre una superficie que se vaya a unir,

- aplicar una presión sobre el artículo,

o bien

- un procedimiento de unión que comprende las siguientes etapas:

- 5 ◦ retirar la capa protectora no adherente cuando dicha capa esté presente, dicha etapa no se realiza en un entorno húmedo;
- aplicar el artículo sobre una superficie que se vaya a unir, dicho paso no se realiza en un entorno húmedo;
- aplicar una presión sobre el artículo, dicho paso no se realiza en un entorno húmedo, luego
- poner en contacto la superficie unida con la capa adhesiva con un entorno húmedo.

Según una realización, el entorno húmedo se elige entre una superficie húmeda y una atmósfera húmeda.

- 10 Por “atmósfera húmeda”, debe entenderse una atmósfera caracterizada por al menos un 20 % de humedad relativa. Según una variante, es una atmósfera en la que al menos un 50 % de las moléculas son moléculas de agua.

- 15 El nivel de humedad o la humedad relativa se expresa como el porcentaje de agua por volumen, que corresponde al número de moléculas de agua dividido por el número total de moléculas en una unidad de volumen. Debido a la naturaleza lineal de esta escala, el nivel de humedad es fácil de visualizar y regular utilizando los controladores normales de punto de ajuste P. I. D. (proporcional-integral-derivativo). El porcentaje en peso se puede calcular con aire normal considerando multiplicar el porcentaje de moléculas de agua en función del número total de moléculas por un factor de 0,622. La información académica y general sobre el nivel de humedad en diversos entornos es descrita por W. Wagner et al., en “*International Steam Tables – Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*”.

- 20 Por “superficie húmeda”, debe entenderse una superficie que es inherentemente húmeda o una superficie que está al menos parcialmente impregnada o recubierta con un medio acuoso.

- 25 Por superficie que está al menos parcialmente impregnada con un medio acuoso se debe entender que el material del cual está hecha esta superficie comprende al menos un 5 % en peso de agua, ventajosamente al menos un 10 % en peso de agua, preferiblemente al menos un 20 % en peso de agua, más preferiblemente al menos un 50 % en peso de agua.

- Por superficie que está al menos parcialmente recubierta con un medio acuoso se debe entender que la superficie está cubierta con una capa de medio acuoso. Según esta realización, la superficie puede ser impermeable o no. La capa de medio acuoso puede tener un espesor de aproximadamente 1 micra o más.

- 30 Entre los medios acuosos se puede mencionar el agua, tal como el agua natural, el agua de mar o el agua de lluvia, los fluidos corporales tales como el sudor, la saliva, la sangre, la orina, las heces o los fluidos linfáticos.

- Entre las superficies húmedas se pueden mencionar las superficies de la piel humana, animal o vegetal, las superficies de los equipamientos de baño o cocina, tuberías, conductos, superficies acuáticas, cascos de barcos, tejados, puentes, revestimientos de paredes, vehículos.

- 35 La atmósfera húmeda es una atmósfera en la que al menos un 20 % de las moléculas son moléculas de agua, mejor al menos un 30 %, incluso mejor al menos un 50 %, preferiblemente al menos un 70 % de las moléculas son moléculas de agua, más preferiblemente al menos un 90 % de las moléculas son moléculas de agua.

Según una realización, la atmósfera húmeda es una atmósfera en la que casi el 100 % de las moléculas son moléculas de agua.

- 40 Según una realización, la atmósfera húmeda se elige entre agua natural, agua estancada o agua corriente, agua de mar, agua de lluvia, área de pantano, agua compuesta específicamente para cualquier propósito, como agua de piscinas, aguas residuales, agua de extinción de incendios, agua de refrigeración para cualquier equipo o máquina que funcione con gas, combustible o electricidad, una composición acuosa jabonosa, una composición acuosa desinfectante, fluidos corporales, como el sudor, la saliva, la sangre, la orina, las heces o los fluidos linfáticos.

- 45 Según una realización, la composición adhesiva se utiliza para unir un artículo autoadhesivo que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva, que se obtiene curando la composición adhesiva a una superficie de otro objeto.

- 50 Tal como se usa en la presente memoria, el término “artículo autoadhesivo” pretende incluir cualquier artículo que pueda unirse sobre una superficie solo por la acción de una presión con la mano o con un aparato, sin la utilización de adhesivos adicionales. Por “artículo autoadhesivo” también debe entenderse un artículo adhesivo sensible a la presión. Esos artículos tienen por objetivo el exponer una superficie de PSA para adherirse a otras superficies para

5 cerrar, mantener, sujetar o simplemente inmovilizar formas, logotipos, imágenes o información expuesta. Esos artículos se pueden utilizar en muchos campos, tales como los campos: médico, de prendas de vestir, de embalaje, automovilístico o de la construcción. Se pueden moldear en función de su aplicación final, por ejemplo, en forma de cintas, tales como cinta industrial, cinta de bricolaje, cinta de una o doble cara, cinta de doble cara hecha de un solo o múltiple o ningún sustrato, cinta hecha de sustratos específicos como espumas de celdas abiertas o cerradas, rejillas o bandas compuestas o textiles o extruidas o plastificadas, o en la forma de etiquetas, vendajes, apósitos para heridas, blísteres, almohadillas de electrodos, tiritas, parches, almohadillas gruesas recubiertas con PSA, cintas o etiquetas para señalización vial, películas de PSA de artes gráficas.

10 El sustrato puede ser un sustrato permanente o un sustrato extraíble. En el caso de que el sustrato sea un sustrato extraíble, el sustrato es preferiblemente una capa protectora no adherente, también llamada protector antiadherente.

En el caso de que el artículo comprenda un(os) sustrato(s) extraíble(s) (llamado(s) protector(es) antiadherente(s)), una vez unido a una superficie, el artículo unido solo comprende una capa adhesiva. Esta configuración se utiliza a menudo para hacer cintas de doble cara.

15 El artículo autoadhesivo comprende una capa adhesiva que se puede encontrar sobre un lado o sobre ambos lados del sustrato. En el caso de que ambos lados del sustrato estén recubiertos con la composición adhesiva curada, la composición adhesiva puede ser la misma o diferente sobre ambos lados, y al menos un lado está recubierto con la composición adhesiva según la invención.

El artículo autoadhesivo puede tener la forma de una etiqueta, una cinta, un parche o un vendaje.

20 Según una realización de la invención, la composición adhesiva se utiliza para reparar objetos, por ejemplo, objetos que tienen un agujero o una grieta o desgarrón. La composición adhesiva también se puede utilizar para injertar plantas o para tratar lesiones de un ser humano o un animal.

Según una realización de la invención, la composición adhesiva se utiliza para prevenir o reparar fugas. La fuga puede ser de gas o una fuga de líquido. La composición adhesiva también se puede utilizar para reforzar una superficie de un objeto, como un conducto o una tubería.

25 Según una realización de la invención, la composición adhesiva se utiliza para superponer capas de una manera adhesiva, por ejemplo, para crear un artículo de múltiples capas.

Algunas realizaciones de la descripción se ilustran en las figuras de la 1 a la 4.

30 En la figura 1, el artículo adhesivo que comprende la composición adhesiva 2 y el sustrato 3 se aplica sobre la superficie 1 en un entorno seco. Obtuvimos la superficie unida ilustrada mediante el esquema B visto en una vista frontal o mediante el esquema B' visto en una vista de perfil donde podemos observar las capas 1, 2 y 3. Luego, la superficie unida se coloca en una atmósfera húmeda 4 tal y como se ilustra mediante el esquema C o debajo del agua 5 tal y como se ilustra mediante el esquema D.

35 Según una realización, la superficie que se vaya a unir es una superficie húmeda y la atmósfera puede ser una atmósfera seca o húmeda. En la figura 2 la superficie que se vaya a unir 1 es una superficie húmeda ilustrada mediante la presencia de una capa de agua 6. El artículo autoadhesivo que comprende una composición adhesiva 2 y un sustrato 3 se aplica sobre la superficie 1. El agua 6 se expulsa mediante la aplicación de una presión sobre el artículo. La superficie unida se ilustra mediante los esquemas B y B', respectivamente en una vista frontal y en una vista de perfil.

40 Según una realización, la superficie que se vaya a unir está en una atmósfera húmeda, por ejemplo, la superficie se puede sumergir en un líquido tal como el agua. En la figura 3, la superficie que se vaya a unir 1 ya está en un entorno húmedo, por ejemplo, sumergida en agua 5 (esquema A). El artículo autoadhesivo que comprende una composición adhesiva 2 y un sustrato 3 se aplica sobre la superficie 1. La unión se lleva a cabo en el entorno húmedo, aquí ilustrado por una inmersión en agua. Después de la unión, obtuvimos una superficie unida ilustrada mediante los esquemas B y B', respectivamente en una vista frontal y en una vista de perfil.

45 Según una realización, el sustrato incluido en el artículo es un protector antiadherente que está concebido para retirarse durante la aplicación del artículo.

50 La figura 4 ilustra una realización de la descripción en la que el sustrato 3 es un protector antiadherente. Al menos una de las etapas descritas en la figura 4 se lleva a cabo en un entorno húmedo. Por ejemplo, la superficie 1 puede ser una superficie húmeda o la superficie 7 puede ser una superficie húmeda (casos ilustrados en la figura 2) y/o la unión puede llevarse a cabo en una atmósfera húmeda (caso ilustrado en la figura 3) o las superficies unidas pueden colocarse en un entorno húmedo (caso ilustrado en la figura 1).

En la figura 4, el artículo autoadhesivo que comprende la capa adhesiva 2 y un sustrato 3 se aplica sobre una superficie 1 para obtener la superficie unida ilustrada mediante el esquema B en una vista frontal y mediante el esquema B' en una vista de perfil. Luego, el sustrato 3, que es un protector antiadherente, se retira de la capa

adhesiva y obtenemos la capa adhesiva unida a la superficie 2, 1 (esquema C en una vista frontal y esquema C' en una vista de perfil). Luego, una segunda superficie 7 se une al conjunto del esquema C (o C') gracias a la capa adhesiva 2 y obtuvimos dos superficies unidas 1 y 7 ilustradas mediante el esquema D en una vista frontal y mediante el esquema D' en una vista de perfil.

5 La realización ilustrada en la figura 4 se puede llevar a cabo en muchos campos de aplicaciones, tales como en la industria del automóvil o en la industria de la construcción, por ejemplo, para el montaje de paneles de madera, alfombras o zócalos. De hecho, en esta realización, antes de la unión, el artículo comprende una capa adhesiva y un protector antiadherente y después de la aplicación, el artículo solo comprende una capa adhesiva. El artículo unido está de este modo presente entre dos superficies.

10 La capa adhesiva es la composición adhesiva curada. Por "curación" se debe entender "reticulación", en una proporción molar que es suficiente para proporcionar las funciones solicitadas en condiciones específicas de uso.

Según una realización, la composición adhesiva comprende:

- de un 20 a un 85 % en peso, preferiblemente de un 30 a un 75 % en peso de al menos un polímero que contiene sililo,

15 - de un 25 a un 80 % en peso, preferiblemente de un 25 a un 70 % en peso de al menos una resina adherente,
- de un 0,01 a un 3 % en peso, preferiblemente de un 0,1 a un 2 % en peso de al menos un catalizador.

Según una realización, la composición adhesiva consiste esencialmente en:

- de un 20 a un 85 % en peso, preferiblemente de un 30 a un 75 % en peso de al menos un polímero que contiene sililo,

20 - de un 25 a un 80 % en peso, preferiblemente de un 25 a un 70 % en peso de al menos una resina adherente,
- de un 0,01 a un 3 % en peso, preferiblemente de un 0,1 a un 2 % en peso de al menos un catalizador.

La composición adhesiva comprende menos de un 5 % en peso de disolvente, preferiblemente menos de un 3 % en peso de disolvente, más preferiblemente menos de un 1 % en peso de disolvente, incluso más preferiblemente menos del 0,5 % en peso.

25 Por "disolvente", debe entenderse un disolvente que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 20 a 150° C.

El disolvente puede estar presente en el polímero que contiene sililo.

Preferiblemente, la composición adhesiva comprende menos de un 5 % en peso de disolvente orgánico volátil. Entre los disolventes orgánicos volátiles, se pueden mencionar los hidrocarburos, cetonas, alcoholes o ésteres de bajo punto de ebullición.

30 La baja cantidad de disolvente permite proporcionar composiciones adhesivas que pueden ser hechas y/o utilizadas de manera segura por el fabricante o el usuario y que pueden cumplir la regulación sobre el uso de disolventes, que es muy estricta especialmente debido a problemas medioambientales.

35 La composición adhesiva tal y como se describió anteriormente se aplica preferiblemente a temperaturas superiores o iguales a 30° C, preferiblemente superiores o iguales a 70° C, más preferiblemente superiores o iguales a 90° C sin una cantidad significativa de disolvente (habitualmente inferior o igual a un 5 % en peso basado en el peso total del material). Dicha composición adhesiva comprende preferiblemente al menos un 5 % en peso de un oligómero o un polímero o una molécula grande con un peso molecular medio en un intervalo de 100 a 250.000 g/mol, preferiblemente de 200 a 80.000 g/mol, más preferiblemente de 500 a 60.000 g/mol y una estructura química que comprende de 0,01 a 4 mol/kg, preferiblemente de 0,1 a 3,5 mol/kg de funciones sililadas.

40 Según una realización de la invención, la capa adhesiva, después de curar al menos parcialmente las funciones sililadas, tiene un ciclo de adherencia que representa un comportamiento de PSA de un mínimo de 0,75 N/cm, preferiblemente de 0,80 N/cm, más preferiblemente de 0,90 N/cm, aún más preferiblemente de 1 N/cm, preferiblemente sin residuos, sobre una placa de vidrio.

45 Según una realización de la invención, la capa adhesiva tal y como se describió anteriormente puede tener un ciclo de adherencia de al menos 5 N/cm, preferiblemente de al menos 6 N/cm, más preferiblemente de al menos 7 N/cm, aún más preferiblemente de al menos 8 N/cm. Según una realización, la composición adhesiva según la invención puede tener un ciclo de adherencia comprendido entre 0,75 y 8 N/cm, preferiblemente entre 0,80 y 7 N/cm, más preferiblemente entre 0,90 y 6 N/cm, aún más preferiblemente entre 1 y 5 N/cm. Dichos valores de ciclo de adherencia se pueden lograr inmediatamente después de unir el artículo sobre una superficie y/o después de varias horas después de unir el artículo sobre una superficie y/o después de varios días después de unir el artículo sobre una superficie.

De acuerdo con una realización de la descripción, la composición adhesiva consiste esencialmente en:

a) de un 20 a un 85 % en peso de al menos un polímero que contiene sililo seleccionado de entre:

i) un poliéter que contiene sililo que tiene de 1,9 a 2,1 grupos de sililo por molécula,

ii) un poliuretano que contiene sililo,

5 iii) un poliuretano que contiene sililo que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster y mezclas de los mismos,

b) de un 25 a un 80 % en peso de al menos una resina adherente compatible y

c) de un 0,01 a un 3 % en peso de al menos un catalizador,

d) menos de un 5 % en peso de disolvente,

10 basado en el peso total de la composición adhesiva.

Polímero que contiene sililo

El polímero es un polímero que contiene sililo sin una cantidad significativa de disolvente, habitualmente inferior o igual a un 5 % en peso basado en el peso total del material. Por "polímero que contiene sililo" se entiende un oligómero o un polímero o una molécula grande con un peso molecular medio en un intervalo de 100 a 250.000 g/mol, preferiblemente de 200 a 80.000 g/mol, más preferiblemente de 500 a 60.000 g/mol y que tiene una estructura química que comprende de 0,1 a 4 mol/kg de funciones sililadas. Dichas funciones sililadas pueden ser injertadas en las extremidades del polímero o en cualquier parte de la cadena polimérica. Por "funciones sililadas" se entiende una función que tiene la siguiente fórmula (I):



20 en donde:

R⁴ y R⁵, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando hay varios radicales R⁴ (o R⁵), de que estos sean idénticos o diferentes,

"p" es un número entero igual a 0, 1 o 2.

25 El peso molecular se mide en función de procedimientos bien conocidos para un experto común en la técnica, como la cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando una calibración con estándares de poliestireno.

Según una realización de la invención, el polímero que contiene sililo se selecciona entre un poliéter que contiene sililo, un poliuretano que contiene sililo, un poliuretano que contiene sililo que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster y mezclas de los mismos.

30 El poliéter que contiene sililo comprende de 1,9 a 2,1 funciones de sililo por molécula, preferiblemente de 1,95 a 2,05 funciones de sililo por molécula, idealmente 2 funciones de sililo por molécula.

Preferiblemente, el poliuretano que contiene sililo comprende de 1,9 a 2,1 funciones de sililo por molécula, preferiblemente de 1,95 a 2,05 funciones de sililo por molécula, idealmente aproximadamente 2 funciones de sililo por molécula.

35 Preferiblemente, el poliuretano que contiene sililo que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster comprende de 1,9 a 2,1 funciones de sililo por molécula, preferiblemente de 1,95 a 2,05 funciones de sililo por molécula, idealmente aproximadamente 2 funciones de sililo por molécula.

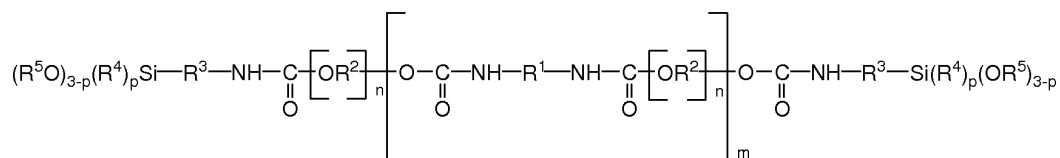
40 Según una variante favorita, en la composición adhesiva de la invención, al menos un 90 % en peso, preferiblemente al menos un 95 % en peso, más preferiblemente al menos un 98 % en peso de los polímeros que contienen sililo se seleccionan entre los poliéteres que contienen sililo que tienen de 1,9 a 2,1 funciones de sililo por molécula, poliuretanos que contienen sililo, poliuretanos que contienen sililo que tienen bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster y mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, los polímeros que contienen sililo de la composición adhesiva se seleccionan exclusivamente entre poliéteres que contienen sililo que tienen de 1,9 a 2,1 funciones de sililo por molécula, poliuretanos que contienen sililo, poliuretanos que contienen sililo que tienen bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster y mezclas de los mismos.

45 Según una realización, la composición adhesiva es del tipo descrito en los documentos WO 2009/106699 o EP

2.336.208.

Poliuretano que contiene sililo (P4) descrito en el documento WO 2009/106699

Según una realización, la composición adhesiva comprende un poliuretano que contiene sililo (P4) que tiene la siguiente fórmula (II):



(II)

5

en donde:

R¹ representa un radical divalente con base de hidrocarburo que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que pueden ser aromáticos o alifáticos, lineales, ramificados o cíclicos,

R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,

10 R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono,

R⁴ y R⁵, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando hay varios radicales R⁴ (o R⁵), de que estos sean idénticos o diferentes,

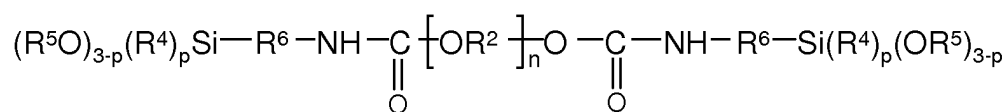
15 "n" es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del bloque de poliéter de fórmula — [OR²]_n — está entre 300 Da y 30 kDa,

"m" es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del polímero de fórmula (II) está entre 600 Da y 60 kDa;

"p" es un número entero igual a 0, 1 o 2.

Poliéter que contiene sililo (P3) descrito en el documento EP 2.336.208

20 Según otra realización, la composición adhesiva comprende un poliéter que contiene sililo (P3) que tiene la siguiente fórmula (III):



(III)

en donde:

R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,

25 R⁶ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

R⁴ y R⁵, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando haya varios radicales R⁴ (o R⁵), de que estos sean idénticos o diferentes,

30 "n" es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del polímero de fórmula (III) está entre 20 kDa y 40 kDa,

"p" es un número entero igual a 0, 1 o 2.

Poliuretano que contiene sililo (P1)

Según una realización, el polímero que contiene sililo es un poliuretano que contiene sililo (P1) obtenido mediante el siguiente proceso:

a1) una reacción de una mezcla de alcoholes que comprende un poliol poliéter (A1) con un exceso estequiométrico de diisocianato (B1), para formar un bloque de poliuretano-poliéter (C1) que tiene al menos dos grupos terminales -NCO; luego

5 b1) una reacción entre el producto (C1) obtenido en el paso precedente con un exceso estequiométrico o una ligera cantidad en exceso de un alfa, beta o gamma-aminosilano (D1).

Además, durante la segunda etapa b1), el aminosilano (D1) reacciona, en función de una reacción cuantitativa, con la cantidad residual de diisocianato (C) que queda al final de la primera etapa a1), para formar el derivado de silano de dicho isocianato. Dicho derivado contribuye a la reacción de reticulación del polímero que contiene sililo. Dicho derivado reacciona con el polímero que contiene sililo para hacer una red tridimensional que tiene enlaces de siloxano.

10

Poliuretano que contiene sililo (P2) que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster

Según una realización, el polímero que contiene sililo es un poliuretano que contiene sililo (P2) que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster, obteniéndose dicho poliuretano que contiene sililo (P2) mediante el siguiente proceso:

15 a2) una reacción de una mezcla de alcoholes que comprende un poliol poliéter (A2) con un exceso estequiométrico de diisocianato (B2), para formar un bloque de poliuretano-poliéter (C2) que tiene al menos dos grupos terminales -NCO; luego

20 b2) una reacción del poliuretano obtenido en la etapa precedente (C2) con un exceso estequiométrico de un poliol de poliéster (D2), para formar un poliuretano (E2) que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster que comprenden al menos dos bloques terminales que consisten cada uno en un bloque de poliuretano-poliéster que tiene un grupo terminal -OH; luego

c2) una reacción del poliuretano (E2), que tiene un grupo terminal -OH, de la etapa precedente con una cantidad estequiométrica de un isocianatosilano (F2).

Etapas a1) y a2) en los procesos de fabricación de (P1) y (P2) respectivamente

25 Preferiblemente, los polioles poliéter (A1) y (A2) se seleccionan entre polioles poliéter alifáticos y aromáticos. Más preferiblemente, su masa molecular media está en el intervalo de 0,5 a 20 kDa y su funcionalidad hidroxilo está en el intervalo entre 2 y 4,6. La funcionalidad hidroxilo es el número medio de funciones hidroxilo por mol de poliol poliéter.

A modo de ejemplo de poliol poliéter alifático (A1) y (A2), se pueden mencionar los derivados oxialquilos de:

- dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol;

30 - trioles, tales como glicerol, trimetilolpropano, hexano-1, 2, 6-triol;

- tetroles, como el pentaeritritol.

Esos productos están disponibles comercialmente.

35 Según una realización, el poliol poliéter (A1) o (A2) se selecciona entre poliéteres que se derivan de la condensación de monómeros diol o una mezcla de poliéteres que se derivan de la condensación de monómeros diol con hasta un 30 % en peso de poliéteres que se derivan de la condensación de los monómeros triol.

Según una realización, el poliol poliéter (A1) o (A2) se elige entre polipropilenglicoles (PPG) que tienen una funcionalidad hidroxilo de 2 o 3, entre los que se puede mencionar:

- Voranol® EP 1900: PPG difuncional que tiene un peso molecular de aproximadamente 3800 Da y un índice de hidroxilo I_{OH} de 28 mg KOH/g;

40 - Voranol® CP 755: PPG trifuncional que tiene un peso molecular de aproximadamente 700 Da y un índice de hidroxilo I_{OH} de 237 mg KOH/g;

ambos disponibles a través de Dow Company.

Según una realización preferida, el poliol poliéter (A1) o (A2) se selecciona de polipropilenglicoles que tienen un grado de polimolecularidad que está en un intervalo de 1 a 1,4.

45 El grado de polimolecularidad es la relación entre la masa molecular media en peso y el peso molecular medio numérico. Dichos polipropilenglicoles están disponibles comercialmente a través de Bayer Company bajo el nombre comercial ACCLAIM®. A modo de ejemplo, se puede mencionar el PPG ACCLAIM® 6300 trifuncional que tiene una masa molecular de aproximadamente 6000 Da y un I_{OH} de 28,3 mg KOH/g, y el PPG difuncional:

- ACCLAIM® 8200 N que tiene una masa molecular media numérica de 8000 Da y un I_{OH} de 13,5 mg KOH/g,
- ACCLAIM® 12200 que tiene una masa molecular media numérica de 12000 Da y un I_{OH} de 10 mg KOH/g,
- ACCLAIM® 18200 que tiene una masa molecular media numérica de 18000 Da y un I_{OH} de 6,5 mg KOH/g.

5 La composición que comprende el polioli poliéter (A1) o (A2) utilizado en la primera etapa de la polimerización a1) o a2) puede comprender además uno o más extensores de cadena seleccionados de dioles y poliaminas que tienen una masa molecular en un intervalo de 60 a 500 Da.

A modo de ejemplo de tales dioles se pueden mencionar: etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol; 3-metil-1,5-propanodiol; 1, 4-butanodiol; 1, 6-hexanodiol; 2-etil-1, 3-hexanodiol; N, N-bis (hidroxil-2-propil) anilina; 3-metil-1, 5-pentanodiol.

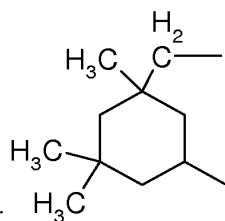
10 A modo de ejemplo de tales poliaminas, se pueden mencionar: etilendiamina, difenilmetano diamina, isoforona diamina, hexametilendiamina, dietiltolueno diamina.

El diisocianato (B1) o (B2) utilizado en la primera etapa a1) o a2) del proceso para hacer el poliuretano tiene la fórmula (IV):

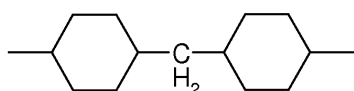


15 en donde R⁷ representa un radical divalente hidrocarburo alifático o aromático que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, dicho radical puede ser lineal, ramificado o cíclico.

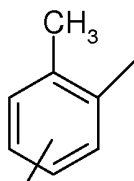
Según una realización, R⁷ se elige entre los siguientes radicales divalentes, cuyas fórmulas muestran las dos valencias libres:



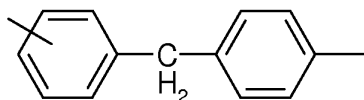
- el radical divalente derivado de la isoforona:



20 - --(CH₂)₆- (radical hexametileno)



-



-

Tales diisocianatos están disponibles comercialmente.

25 Se prefiere un diisocianato (B1) o (B2) de la fórmula (IV) en donde R⁷ es un radical alifático, se prefiere más particularmente el diisocianato de isoforona (IPDI).

Durante la primera etapa a1) o a2) del proceso, el polioli poliéter (A1) o (A2) reacciona con un exceso de diisocianato (B1) o (B2) de la fórmula (IV); lo que significa que la cantidad de ambos reactivos de la etapa a1) o a2) corresponde a un exceso del número equivalente de grupos -NCO (presente en la cantidad de diisocianato) en comparación con

el número equivalente de grupos -OH (presente en la cantidad de poliol poliéter) aumentado, si fuera apropiado, por el número equivalente de grupos -OH, -NH₂ y/o -NH presentes en el diol y/o la diamina utilizada como extensor de cadena.

5 Preferiblemente, esas cantidades corresponden a una relación equivalente -NCO/OH en un intervalo de 1,3 a 5. Dicha relación se define como igual al número equivalente de grupos -NCO dividido por el número equivalente de -OH, -NH₂, y/o NH en cuanto a los grupos funcionales aportados por las correspondientes cantidades de ambos reactivos, que son el diisocianato por un lado y, por el otro, la mezcla de polioles poliéter que comprende, si fuera apropiado, un extensor de cadena. Las cantidades en peso de los reactivos a alimentar en el reactor se determinan sobre la base de esta relación, así como, en cuanto a los polioles poliéter, en el índice de hidroxilo I_{OH}. El índice de hidroxilo I_{OH} es el número de funciones hidroxilo por gramo de poliol poliéter, expresándose dicho número, en particular en la presente solicitud, en forma del número equivalente de miligramos de KOH utilizados en la dosificación de las funciones hidroxilo.

15 Cuando el diisocianato (B1) o (B2) es un diisocianato alifático, la etapa a1) o a2) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador, preferiblemente elegido entre sales organometálicas tales como sales organometálicas o complejos de plomo, cobalto, hierro, níquel, titanio, bismuto, zinc, estaño, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño (DBTL), tetraisopropilato de titanio o carboxilatos de bismuto/zinc.

La cantidad apropiada de diisocianato (B1) o (B2) se introduce en la cantidad apropiada de poliol poliéter (A1) o (A2) que se alimenta previamente al reactor de la etapa a1) o a2), realizándose dicha etapa preferiblemente a una temperatura de 50 a 100° C.

20 *Etapa b1) en el proceso de fabricación de (P1)*

Según la etapa b1), el poliuretano (C1) obtenido de la etapa a1) reacciona con un alfa, beta o gamma aminosilano (D1) de fórmula (V):



en donde:

25 - R⁸ y R⁹, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático o aromático C1-C10 que puede ser lineal, ramificado o cíclico;

- R¹⁰ representa un radical alquilo C1-C10, lineal o ramificado o que tiene la misma definición que R¹¹ o R¹²;

- R¹¹ y R¹², idénticos o diferentes, representan un radical alcoxi C1-C8 lineal o ramificado o un radical aciloxi C1-C8;

- "q" y "r", idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1.

30 Preferiblemente, se utiliza un aminosilano (D1) de tipo alfa (correspondiente a q = r = 0) o de tipo gamma (correspondiente a q = r = 1), debido a su disponibilidad comercial.

Preferiblemente, se utiliza un aminosilano (D1) de la fórmula (V), en donde:

- R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C1-C6 o un cicloalquilo C3-C6;

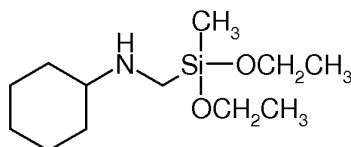
- R⁹ representa un átomo de hidrógeno;

35 - R¹⁰ representa un grupo elegido de entre: metilo, etilo, metoxi, etoxi; y

- R¹¹ y R¹² representan un grupo metoxi o etoxi.

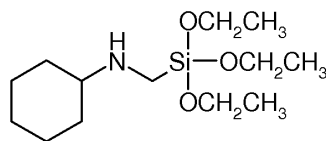
A modo de ejemplo, se pueden mencionar:

- un alfa-aminosilano que tiene la fórmula (VII):



40 que tiene una masa molar de 245,5 g, disponible a través de Wacker Chemie AG Company bajo el nombre comercial Geniosil® XL 924;

- un alfa-aminosilano que tiene la fórmula (VIII):



que tiene una masa molar de 275,5 g, disponible a través de Wacker Chemie AG Company bajo el nombre comercial Geniosil® XL 926;

5 - un gamma-aminosilano que tiene la fórmula: $n\text{Bu-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OMe})_3$, que tiene una masa molar de 235 g, disponible a través de Evonik Degussa Company bajo el nombre comercial Dynasytan® 1189;

- un gamma-aminosilano que tiene la fórmula: $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OMe})_3$ que tiene una masa molar de 179,3 g, disponible a través de Momentive Company bajo el nombre comercial Silquest® A-1110;

- un gamma-aminosilano que tiene la fórmula: $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OEt})_3$ que tiene una masa molar de 221,1 g, disponible a través de Momentive Company con el nombre comercial Silquest® A1100.

10 Según una realización preferida, el aminosilano (D1) es un gamma-aminosilano (que corresponde a $q = r = 1$ en la fórmula (V)).

Preferiblemente, se utiliza un gamma-aminosilano de la fórmula (V) en donde R^{10} , R^{11} y R^{12} representan cada uno un grupo etoxi para la estabilidad mejorada frente a la humedad del correspondiente poliuretano que contiene sililo (P1).

15 Ventajosamente, la cantidad de aminosilano (D1) que reacciona con el poliuretano (C1) obtenido en la etapa a1) corresponde a una relación equivalente de número de moles -NCO/número de moles de (D1) en un intervalo de 0,95 a 1.

20 En la práctica, la cantidad correspondiente de aminosilano (D1) introducida en el reactor se calcula a partir del número molar de grupos -NCO comprendidos en el poliuretano (C1) obtenido en la etapa a1). Este número, que se calcula y/o determina mediante análisis del poliuretano (C1), comprende grupos -NCO terminales del poliuretano (C1) y los grupos -NCO del monómero de isocianato (B1) que no han reaccionado en la etapa a1). El exceso de aminosilano (D1) garantiza la reacción de todas las funciones NCO presentes en los productos presentes durante la etapa a1), incluidas las funciones de los monómeros de isocianato (B1) que no han reaccionado durante la reacción de policondensación de la etapa a1).

25 Preferiblemente, la etapa b1) se realiza a una temperatura en un intervalo de 40 a 100° C.

Al final de la etapa b1), se obtiene el poliuretano terminado en sililo (P1).

Etapa b2) en el proceso de fabricación de (P2)

El bloque de poliuretano-poliéter (C2) que tiene grupos terminales -NCO obtenidos al final de la etapa a2) reacciona con un poliol de poliéster (D2), según la etapa b2) del proceso.

30 Los polioles de poliéster (D2) se eligen entre polioles de poliéster alifáticos o aromáticos, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, su masa molecular media está en un intervalo de 1 a 10 kDa, más preferiblemente de 2 a 6 kDa, y su funcionalidad hidroxilo puede variar de 2 a 4.

A modo de ejemplo, se pueden mencionar:

- los polioles de poliéster de origen natural tales como el aceite de ricino;

35 - los polioles de poliéster resultantes de la condensación:

◦ de uno o más polioles alifáticos (lineales, ramificados o cíclicos) o aromáticos como etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, butenodiol, sacarosa, glucosa, sorbitol, pentaeritritol, manitol, trietanolamina, N-metildietanolamina y mezclas de los mismos, con

40 ◦ uno o más ácidos policarboxílicos o su éster o anhídrido derivado tal como el ácido 1,6-hexanodioico, ácido dodecanodioico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido adípico, ácido 1,18-octadecanodioico, ácido ftálico, ácido succínico y mezclas de estos ácidos, un anhídrido insaturado tal como el anhídrido maleico o ftálico, o una lactona tal como la caprolactona.

Muchos de esos productos están disponibles comercialmente.

45 Entre el poliol de poliéster (D2) que se puede utilizar en el proceso de fabricación (P2), se pueden mencionar los siguientes productos que tienen una funcionalidad hidroxilo igual a 2:

- KURARAY® Polyol P-1010, disponible a través de Kuraray Company, que se deriva de la condensación de ácido adípico y 6-metil-1,5-pentil diol con un peso molecular de 1000 Da, un índice de hidroxilo de 112 y en estado líquido a temperatura ambiente,

5 - TONE® 0240 (disponible a través de Union Carbide) que es una policaprolactona que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000 Da, un I_{OH} igual a 56 y un punto de fusión de aproximadamente 50° C,

- DYNACOLL® 7381 que tiene un peso molecular de aproximadamente 3500 Da, un I_{OH} igual a 30, y un punto de fusión de aproximadamente 65° C,

- DYNACOLL® 7360 que se deriva de la condensación del ácido adípico con el hexanodiol, un peso molecular de aproximadamente 3500 Da, un I_{OH} igual a 30 y un punto de fusión de aproximadamente 55° C,

10 - DYNACOLL® 7330 que tiene un peso molecular de aproximadamente 3500 Da, un I_{OH} igual a 30 y un punto de fusión de aproximadamente 85° C,

- DYNACOLL® 7363 que se deriva de la condensación del ácido adípico con el hexanodiol, que tiene un peso molecular de aproximadamente 5500 Da, un I_{OH} igual a 21 y un punto de fusión de aproximadamente 57° C,

Los productos DYNACOLL® están disponibles a través de EVONIK Company.

15 Preferiblemente, el polioli de poliéster (D2) utilizado es una policaprolactona, aceite de ricino o un polioli de poliéster que resulta de la condensación del etanodiol, 1,3-propanodiol y/o 1,6-hexanodiol con el ácido adípico y/o ácido ftálico.

Preferiblemente, el polioli de poliéster utilizado en la etapa b2) tiene una funcionalidad de -OH en un intervalo de 2 a 3, siendo particularmente preferida una funcionalidad de 2.

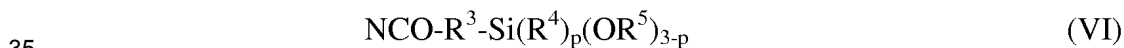
20 Durante la etapa b2), el poliuretano (C2) reacciona con un exceso de polioli de poliéster (D2) en términos de grupos funcionales equivalentes. Preferiblemente, las cantidades de reactivo corresponden a una relación equivalente de -NCO/-OH en un intervalo de 0,10 a 0,80, definiéndose dicha relación equivalente como anteriormente. Las cantidades en peso de reactivos a alimentarse en el reactor se determinan sobre la base de esta relación, así como, con respecto al polioli de poliéster, en su índice de hidroxilo I_{OH} cuya definición es idéntica, *mutatis mutandis*, a la definición dada anteriormente para los polioles poliéster.

25 Preferiblemente, el polioli de poliéster utilizado en la etapa b2) tiene un punto de fusión superior o igual a 55° C, correspondiente a una cristalinidad significativa. De esta manera, se mejora la "resistencia en verde" del poliuretano obtenido al final.

30 Preferiblemente, para la etapa b2), la cantidad apropiada de polioli de poliéster (D2) se introduce en la cantidad apropiada de poliuretano (C2) previamente alimentada en el reactor. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 70 a 110° C.

Etapas c2) en el proceso de fabricación de (P2)

Según la etapa c2), el poliuretano (E2) que tiene grupos terminales -OH obtenidos al final de la etapa b2) reacciona con un isocianatosilano (F2) de fórmula (VI):



en donde:

- R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;

40 - R⁴ y R⁵, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad, cuando haya varios radicales R⁴ (o R⁵), de que estos radicales sean idénticos o diferentes;

- "p" es un número entero igual a 0, 1 o 2.

45 El isocianatosilano de la fórmula (VI) está disponible comercialmente. Se puede mencionar, por ejemplo, el gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano disponible bajo el nombre comercial Geniosil® GF 40 o el alfa-isocianato-metil-dimetoximetilsilano disponible bajo el nombre comercial Geniosil® XL-42, ambos disponibles a través de Wacker Company.

Preferiblemente, las cantidades de isocianatosilano (F2) y de poliuretano que tienen grupos terminales -OH (E2) implementadas durante la etapa c2) corresponden a una relación equivalente -NCO/-OH en un intervalo de 0,95 a 1,05. Preferiblemente, la etapa c2) se realiza a una temperatura de aproximadamente 100° C.

Al final de la etapa c2), se obtiene el poliuretano que contiene sililo (P2).

Resina adherente

5 Con respecto a la(s) resina(s) adherente(s) que están incluidas en la composición adhesiva, la expresión "resina adherente compatible" significa una resina adherente que, cuando se mezcla en proporciones de 50 %/50 % en peso con el polímero que contiene sililo, da una mezcla sustancialmente homogénea.

Según una realización, la resina adherente tiene un punto de reblandecimiento inferior o igual a 150° C, preferiblemente inferior o igual a 130° C, más preferiblemente inferior o igual a 120° C.

Según una realización de la invención, la resina adherente se elige de entre:

- (i) resinas terpénicas modificadas con fenol,
- 10 (ii) resinas de hidrocarburos,
- (iii) resinas de éster de colofonia, y
- (iv) resinas acrílicas.

Según una realización, las resinas terpénicas modificadas con fenol tienen un punto de reblandecimiento de 110° C a 130° C.

15 Según una realización, las resinas de hidrocarburos tienen un punto de reblandecimiento de 70 a 120° C.

Según una realización, las resinas de éster de colofonia tienen un punto de reblandecimiento de 90 a 110° C.

El punto de reblandecimiento del polímero que contiene sililo y/o de la resina adherente se puede medir en función de la norma ASTM E28.

20 Según una realización, las resinas terpénicas modificadas con fenol se obtienen por polimerización de hidrocarburos y fenoles de terpeno en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts.

Según una realización, las resinas de hidrocarburo se seleccionan de entre:

- resinas obtenidas mediante un proceso que comprende la polimerización del [alfa]-metilestireno, dicho proceso posiblemente también incluya una reacción con fenoles,
- 25 - resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen alrededor de 5, 9 o 10 átomos de carbono derivados de fracciones de petróleo, opcionalmente injertadas con anhídrido maleico,
- resinas terpénicas, por norma general resultantes de la polimerización de hidrocarburos terpénicos tales como, por ejemplo, el monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts,
- 30 - copolímeros basados en terpenos naturales, por ejemplo: estireno/terpeno, [alfa]-metilestireno/terpeno y viniltolueno/terpeno.

Según una realización, las resinas de éster de colofonia se seleccionan de colofonias naturales o modificadas, tales como, por ejemplo, la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de raíces de árboles y sus derivados que son hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados mediante monoalcoholes o polioles tales como el glicerol.

35 Según una realización, el peso molecular de una resina no acrílica i), ii) o iii), tal y como se describió anteriormente, es inferior o igual a 10.000 Da, preferiblemente inferior o igual a 2.000 Da, más preferiblemente inferior o igual a 1.000 Da.

40 Una resina acrílica se define como un polímero u oligómero construido con una cantidad significativa de monómeros (met)acrílicos y/o (met)acrilatos, preferiblemente al menos un 5 % en peso/peso (p/p), más preferiblemente al menos un 10 % en p/p, aún más preferiblemente al menos un 20 % en p/p, aún más preferiblemente al menos un 30 % en p/p en la cadena polimérica.

45 Según una realización, los monómeros (met)acrílicos se eligen entre: ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de n-heptilo, metacrilato de n-heptilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de glicidilo, crotonatos de alquilo, acetato de vinilo, maleato de di-n-butilo, maleato de dioctilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, acrilamida de diacetona, acrilamida, metacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de

alilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de 2-metoxilo, metacrilato de 2-metoxilo, 2-(2-etoxietoxi) acrilato de etilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isobomilo, metacrilato de isobomilo, acrilato de caprolactona, metacrilato de caprolactona, monoacrilato de polipropilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, acrilato de polietilenglicol (400), metacrilato de polipropilenglicol (400), acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, N-vinilpirrolidona o N-vinil-lactama.

Preferiblemente, los monómeros (met)acrílicos tienen hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente, los monómeros (met)acrílicos se eligen entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de hidroxietilo.

Según una realización, las resinas acrílicas se seleccionan de entre polímeros que contienen al menos una parte de una cadena o función (met)acrílica y al menos una parte de una cadena de hidrocarburo, dichos polímeros pueden estar en forma de copolímeros, injertados o reaccionados o polímeros de bloques.

Esas resinas tienen una viscosidad medida a 100° C significativamente superior o igual a 100 Pa, e inferior o igual a 100 Pa a 150° C. Las resinas de tipo (iv) pueden comprender unidades repetidas de al menos un monómero de hidrocarburo y al menos un monómero de acrilato. Los monómeros de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste en: estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, indeno, metilindeno, divinilbenceno, dicitropentadieno y metil-dicitropentadieno, y monómeros polimerizables contenidos en C5-piperileno y C5-isopreno y corrientes de aromáticos C9 disponibles de la industria petroquímica. Dichos monómeros de hidrocarburo se polimerizan habitualmente juntos en diversas proporciones mediante polimerización catiónica utilizando catalizadores de ácido de Lewis. Los monómeros de acrilato tienen la fórmula general $R_a-CH = CR_b-COOR_c$ en donde R_a , R_b , R_c se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alifáticos y grupos aromáticos. Los monómeros de acrilato se seleccionan del grupo que consiste en: acrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de n-heptilo, metacrilato de n-heptilo, 2-metil (met)acrilato de heptilo, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, (met)acrilato de isoctilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, metacrilato de isodecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de isobomilo, metacrilato de laurilo, acrilato de laurilo, acrilato de tridecilo, metacrilato de tridecilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de glicidilo, crotonatos de alquilo, acetato de vinilo, di-n-maleato de butilo, maleato de dioctilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, diacetona acrilamida, acrilamida, metacrilamida, hidroxietilmetacrilato, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de alilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de 2-metoxi, metacrilato de 2-metoxi, 2-(2-etoxietoxi) etilacrilato, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isobomilo, metacrilato de isobomilo, acrilato de caprolactona, metacrilato de caprolactona, monoacrilato de polipropilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, acrilato de polietilenglicol (400), metacrilato de polipropilenglicol (400), acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, 1-aliloxi-2- sulfonato de hidropropilo de sodio, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, los monómeros de hidrocarburo se seleccionan entre el grupo de monómeros aromáticos o monómeros polimerizables de la corriente aromática C9 de fuentes petroquímicas, de dicitropentadieno o monómeros polimerizables de la corriente de C5-pirileno o C5-isopreno de fuentes petroquímicas.

Preferiblemente los monómeros de acrilato son: ácido acrílico y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, ácido metacrílico, acrilato de butilo. El punto de reblandecimiento de tales resinas es preferiblemente desde temperatura ambiente hasta 180° C, el intervalo de pesos moleculares en el peso medio es preferiblemente de 200 a 25.000 daltons, y el índice de acidez varía preferiblemente de 0 a 300 mg KOH/g. Las resinas preferidas tendrían un peso molecular inferior o igual a 10.000 daltons, más preferiblemente inferior o igual a 2.000 Da, lo más preferiblemente inferior o igual a 1.000 Da; un punto de reblandecimiento inferior o igual a 150° C, más preferiblemente inferior o igual a 120° C, lo más preferiblemente en el intervalo de 70 a 120° C; un índice de acidez inferior o igual a 150 mg KOH/g, más preferiblemente inferior o igual a 100 mg KOH/g, lo más preferiblemente de 10 a 100 mg KOH/g.

Según una realización, el peso molecular de una resina acrílica es inferior o igual a 300.000 cuando solo está presente una resina en la composición adhesiva, preferiblemente inferior o igual a 100.000, lo más preferiblemente inferior o igual a 20.000.

Una resina no acrílica aún puede contener algunas funciones acrílicas en una cantidad no significativa, ya sea como parte de la reacción química de polimerización, o como grupos injertados o funcionalizados en los monómeros o en las cadenas poliméricas.

Dichas resinas están disponibles comercialmente o están descritas en la bibliografía; por ejemplo, se pueden mencionar los siguientes productos:

resinas de tipo (i): DERTOPHENE® 1510 disponible a través de DRT que tiene un peso molecular Mn de alrededor de 870 Da; DERTOPHENE® H150 disponible a través de la compañía DRT con un peso molecular Mn igual a alrededor de 630 Da, DERTOPHENE® T que tiene un peso molecular igual a alrededor de 500 Da, disponible a través de la misma compañía; SYLVAREZ® TP2040HME disponible a través de Arizona Chemical; SYLVAREZ® TP 95 disponible a través de Arizona Chemical con un peso molecular Mn de alrededor de 1.200 Da;

resinas de tipo (ii): NORSOLENE® W110 disponible a través de Cray Valley, que se obtiene por polimerización de alfa-metilestireno sin la acción de fenoles, con un peso molecular medio numérico de 1.000 Da y un punto de reblandecimiento de 110° C, NORSOLENE® W80 es de la misma estructura que el NORSOLENE® W110, pero con un peso molecular más bajo que conduce a un punto de reblandecimiento de 80° C;

resinas de tipo (iii): SYLVALITE® RE 100, que es un éster de colofonia de pentaeritritol disponible a través de Arizona Chemical y que tiene un peso molecular Mn de alrededor de 1.700 Da,

resinas de tipo (iv):

- KOLON® PX95 (disponible a través de Kolon Industries Inc.) o resina descrita en el documento US 7.332.540 (formulación 1, tabla 3, columna 14), que son polímeros que contienen al menos una función o cadena (met)acrílica y al menos una parte de cadena de hidrocarburo, dichos polímeros pueden estar en forma de copolímeros, polímeros injertados o reaccionados o bloques,

- Acronal® 4F disponible a través de BASF Company, Alemania, como resultado de la polimerización de monómeros de acrilato de butilo,

- AcResin® DS3500 disponible a través de BASF Company, Alemania, como resultado de la (co)polimerización de acrilato de butilo y monómeros de ácido acrílico.

Catalizador

El catalizador de curado que se puede usar en la composición puede ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica para la condensación de silanol. Se pueden mencionar, como ejemplos de dichos catalizadores, derivados orgánicos del titanio como el acetil acetato de titanio (disponible comercialmente bajo el nombre TYZOR® AA75 a través de DuPont), del aluminio como el quelato de aluminio (disponible comercialmente bajo el nombre K-KAT® 5218 a través de King Industries), de las aminas tal como la 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno o DBU.

Otros componentes

Opcionalmente, la composición adhesiva también puede incluir, en combinación con el polímero que contiene sililo, polímeros termoplásticos utilizados a menudo en la preparación de HMPSA, tales como el etilvinilacetato (EVA) o copolímeros de bloques de estireno.

La composición adhesiva curable también puede comprender hasta un 3 % de un derivado de alcoxisilano hidrolizable, como desecante, y preferiblemente un derivado de trimetoxisilano. Tal agente prolonga ventajosamente la vida útil de la composición durante el almacenamiento y el transporte, antes de la utilización de la misma. Se puede mencionar, por ejemplo, el [gamma]-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible bajo el nombre comercial SILQUEST® A-174 a través de US Momentive Performance Materials Inc.

La composición adhesiva también puede incluir un plastificante tal como un ftalato como el diisoniiftalato (DINP) o un benzoato, un aceite parafínico y nafténico (tal como el PRIMOL® 352 de Esso) o bien una cera de un homopolímero de polietileno (tal como la A-C® 617 de Honeywell) o una cera de un copolímero de polietileno/acetato de vinilo, o bien pigmentos, colorantes o rellenos.

Preferiblemente, la composición adhesiva comprende menos de un 30 % en peso de rellenos, preferiblemente menos de un 20 % en peso de rellenos, más preferiblemente menos de un 10 % en peso de rellenos, aún más preferiblemente menos de un 5 % de rellenos.

Entre los rellenos que se pueden utilizar en la composición adhesiva, se pueden mencionar los rellenos minerales tales como: carbonato de calcio, carbonato de magnesio, arena, alúmina, alúmina hidratada, silicato de magnesio, silicato de aluminio, silicato de sodio, silicato de potasio, mica y sílice.

Finalmente, se incluye preferiblemente una cantidad de 0,1 a 3 % de uno o más estabilizantes (o antioxidantes) en la composición. Estos compuestos se introducen para proteger la composición de la degradación resultante de una reacción con el oxígeno que es capaz de formarse mediante la acción del calor o la luz. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan radicales libres y son, en particular, fenoles sustituidos tales como el IRGANOX® 1076 o el IRGANOX® 1010 de Ciba. Los antioxidantes primarios se pueden utilizar solos o en combinación con otros antioxidantes secundarios o estabilizadores UV.

La composición adhesiva se puede preparar mediante un proceso que comprende:

- una etapa de mezcla del polímero que contiene sililo con la(s) resina(s) adherente(s) en un entorno sin aire, preferiblemente bajo una atmósfera inerte, a una temperatura de 50 a 170° C, preferiblemente de 100 a 170° C; luego

5 - una etapa de enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura en un intervalo de 50 a 90° C, y ventajosamente de alrededor de 70° C; luego

- una etapa de incorporación de un catalizador en dicha mezcla y, cuando sea apropiado, un desecante y otros componentes opcionales.

10 Por "sustrato" o "soporte" debe entenderse una capa de apoyo, al menos una parte de la cual está recubierta por la composición adhesiva en el artículo autoadhesivo. El sustrato puede tener cualquier forma, pero comprende al menos una cara que es aproximadamente plana, sobre la cual está recubierta la capa adhesiva y que puede aplicarse a una superficie para su unión inmediatamente después. El sustrato puede tener dos caras idénticas o diferentes, con naturalezas químicas idénticas o diferentes y/o propiedades mecánicas idénticas o diferentes, para adaptarse a muchas formas de artículos autoadhesivos en función de sus aplicaciones finales.

15 El sustrato puede basarse en cualquier tipo de materiales que se puedan utilizar en función de la necesidad de hacer artículos de PSA, tales como artículos de cinta o etiquetas. Por ejemplo, el polipropileno, el polietileno y el papel son material de base para dicho sustrato, así como cualquier banda plástica o fibrosa útil que se pueda manejar a través de tales artículos; los materiales a base de tela, fibra metálica o fibra de vidrio también se pueden utilizar para algunas aplicaciones. Según una realización de la invención, el sustrato es un soporte basado en tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP) o poliuretano (PU).

20 Según una realización, un lado del sustrato se adhiere a la capa adhesiva (lado frontal) y el otro lado se cubre adicionalmente con una capa no adherente, por ejemplo, una capa hecha de un material siliconado (lado posterior). En este caso, el artículo autoadhesivo obtenido puede enrollarse fácilmente gracias a la presencia de una capa no adherente sobre la parte posterior del sustrato. Dicha capa no adherente no se adhiere a la capa adhesiva, de manera que no hay transferencia de adhesivo entre la capa no adherente y la capa adhesiva. De acuerdo con otra
25 realización, un lado (lado trasero) del sustrato se trata para no ser adherente. Dicho sustrato presenta la misma ventaja que el sustrato cubierto con una capa no adherente.

30 Según una realización, el sustrato es una rejilla o una malla o un material no tejido. En este caso, la capa adhesiva puede estar presente sobre una superficie del sustrato, pero también puede penetrar dentro del sustrato durante su aplicación debido a la naturaleza porosa del sustrato, de modo que las fibras de las cuales está hecho el sustrato estén completamente recubiertas por la composición adhesiva. En este caso, un protector antiadherente está presente preferiblemente sobre la capa adhesiva o la composición adhesiva.

35 Según otra realización, el sustrato es un protector antiadherente. El protector antiadherente está destinado a ser retirado antes de la aplicación sobre una superficie para adherirse inmediatamente después. Preferiblemente, el protector antiadherente (también llamado capa protectora no adherente) está hecho de película o papel siliconado, por ejemplo, dicha capa consiste en un material reticulado a base de polidimetilsiloxano. Según una realización, el protector antiadherente puede tener dos superficies diferentes; dichas superficies pueden estar hechas con dos materiales diferentes. Según una realización, el artículo autoadhesivo comprende solo un protector antiadherente como sustrato, y en este caso, una vez que se ha aplicado el artículo adhesivo ya no comprende ningún sustrato. Una cinta hecha en función de dicha configuración es comúnmente llamada "cinta de transferencia".

40 Según una realización, el sustrato está revestido en ambos lados con la misma composición o con dos composiciones adhesivas diferentes, al menos con una composición adhesiva que es según la presente invención.

Además, el sustrato puede tratarse previamente mediante cualquier técnica, como plasma, tratamientos de corona, o abrasión o recubrimiento previo, para modificar las tensiones de la superficie o en general para ayudar con cualquiera de las características que se le darán al conjunto terminado.

45 Ejemplos de tales materiales se preparan a partir de:

- materiales de poliuretano Estane™ 58309NAT022 (B.F. Goodrich, Cleveland, Ohio),
- poliuretano Rucothane™ o poliéster elastómero HytreFM 4056 (DuPont, Wilmington, Del.),
- amida de bloques de poliéster Pebax™ 2533 o 3533 (Arkema, París, Francia).

Preferiblemente, el recubrimiento de la composición adhesiva sobre el sustrato es continuo o casi continuo.

50 El artículo autoadhesivo se puede hacer mediante un proceso que comprende las etapas de:

(a) acondicionar la composición adhesiva como se definió previamente a una temperatura de 20 a 160° C; luego

(b) recubrir la composición adhesiva obtenida en la etapa a) sobre una superficie portante; luego

(c) curar la composición adhesiva recubierta, calentando la superficie portante recubierta a una temperatura de 20 a 200° C.

opcionalmente,

(d) plastificar la capa de adhesivo curado sobre un sustrato.

5 La etapa (b) de recubrimiento de la superficie portante se lleva a cabo utilizando dispositivos de recubrimiento conocidos, como por ejemplo un troquel de labio o un troquel del tipo de recubrimiento por cortina, o bien un rodillo. Emplea un peso por unidad de área de composición adhesiva en el intervalo de 3 a 2000 g/m², preferiblemente de 5 a 500 g/m², más preferiblemente de 10 a 250 g/m².

10 La superficie portante está adaptada para portar la composición adhesiva. La superficie portante puede ser un protector antiadherente o una película o banda de soporte.

Según una realización, la superficie portante es una superficie siliconada.

Preferiblemente, el recubrimiento es continuo o casi continuo.

15 Según una realización, la composición adhesiva recubierta se somete además a una etapa de tratamiento en una atmósfera húmeda caracterizada por su nivel de humedad. Preferiblemente, la atmósfera húmeda es una atmósfera en la que de un 5 % a un 100 % de las moléculas son moléculas de agua, preferiblemente de un 10 % a un 90 %, más preferiblemente de un 15 % a un 70 % de las moléculas son moléculas de agua.

El tiempo necesario para el curado de la etapa (c) puede variar en gran medida, por ejemplo, de 1 segundo a 10 minutos, dependiendo del peso por unidad de área de la composición adhesiva depositada sobre el sustrato, de la temperatura de calentamiento y de la humedad.

20 Esta etapa de curado tiene el efecto de crear entre las cadenas de polímero y bajo la acción de la humedad atmosférica los enlaces de tipo siloxano que dan como resultado la formación de una red de polímero tridimensional. La composición adhesiva curada de este modo es una capa adhesiva sensible a la presión que da al sustrato recubierto con la misma la fuerza adhesiva y pegajosidad deseables.

25 Preferiblemente, el recubrimiento se hace uniformemente sobre el sustrato o el soporte no adherente, pero el recubrimiento también puede adaptarse a la forma deseada del artículo final.

Según una realización, el recubrimiento de la composición adhesiva se realiza sobre al menos una parte de ambos lados del sustrato. Si ambos lados del sustrato están recubiertos, la composición adhesiva puede ser igual o diferente en ambos lados, y el peso del recubrimiento puede ser igual o diferente en ambos lados.

30 Según otra realización de la invención, el artículo autoadhesivo comprende una capa adhesiva en al menos una parte de uno o ambos lados del sustrato, estando dicha(s) capa(s) adhesiva(s) cubierta(s) opcionalmente con un protector antiadherente. Según una realización, el artículo autoadhesivo comprende dos protectores antiadherentes que rodean la composición adhesiva. En este caso, ambos protectores antiadherentes pueden estar hechos de materiales similares o diferentes y/o pueden tener los mismos espesores o diferentes.

35 Otro objeto de esta descripción es un procedimiento para unir un artículo autoadhesivo que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva sobre una superficie, obteniéndose dicha capa adhesiva curando la composición adhesiva como se describe en la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) retirar la capa protectora no adherente cuando dicha capa está presente;

(b) aplicar el artículo sobre la superficie; y

(c) aplicar una presión sobre el artículo;

40 en donde al menos una de las etapas a), b) o c) se lleva a cabo en un entorno húmedo o en donde el procedimiento incluye una etapa adicional d) de poner en contacto la superficie unida con el artículo con un entorno húmedo.

Según una realización de la descripción, todas las etapas del proceso según la invención se llevan a cabo en un entorno húmedo.

Según una realización, la capa protectora antiadherente se retira fuera del entorno húmedo.

45 Según una realización, las etapas a), b) y c) se realizan fuera del entorno húmedo y luego, la superficie unida con el artículo adhesivo se coloca en un entorno húmedo.

Preferiblemente, en el procedimiento de la descripción, la aplicación de una presión sobre el artículo elimina sustancialmente cualquier molécula de agua y/o aire que quede atrapada entre la superficie y la capa adhesiva del artículo.

La eliminación de cualquier molécula de agua y/o aire que quede atrapada entre la superficie y la capa adhesiva del artículo puede realizarse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. De una manera conocida, el experto en la técnica puede alisar la capa adhesiva sobre la superficie que se vaya a unir, por ejemplo, utilizando cualquier medio conocido, como la mano o una cuchilla.

5 Según una realización de la descripción, la unión se caracteriza por una fuerza de adhesión que no disminuye con el paso del tiempo. Según una realización, la fuerza de adhesión aumenta con el paso del tiempo.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo de acuerdo con las condiciones definidas en las reivindicaciones.

10 La unión según la invención se caracteriza por una resistencia al despegado que no disminuye con el paso del tiempo, preferiblemente que aumenta con el paso del tiempo. Por ejemplo, la resistencia al despegado no disminuye con el paso del tiempo de inmersión, preferiblemente la resistencia al despegado aumenta con el paso del tiempo de inmersión.

EJEMPLOS

15 Ejemplo 1 (según la invención): un artículo autoadhesivo que comprende una capa adhesiva obtenida de una composición que comprende:

- un 53,7 % en peso de polímero que contiene sililo del tipo P4,
- un 44,7 % en peso de resina adherente DERTOPHENE® H 150,
- un 1,1 % en peso de catalizador K-KAT® 5218 y
- un 0,8 % en peso de estabilizantes.

20 El polímero que contiene sililo del tipo P4 utilizado en la composición adhesiva del ejemplo 1 se prepara en función del siguiente proceso:

Se introducen en un reactor de vidrio:

- 961,2 g (0,1165 mol) del poliisopropoxi diol ACCLAIM® 8200,
- 25 - 12,99 g (0,0582 mol) de diisocianato de isoforona (IPDI), que corresponde a una relación de los números de grupos funcionales NCO/OH igual a 0,5; y
- 120 ppm de un catalizador del tipo neodecanoato de bismuto/zinc (disponible comercialmente a través de Borchers, bajo el nombre Borch Kat VP 0244).

Esta mezcla se mantiene bajo agitación constante a 85° C y bajo nitrógeno durante 3 horas, hasta la reacción completa de los grupos funcionales NCO del IPDI.

30 Luego, se añaden 24,6g (0,1165 mol) de [gamma]-isocianato-n-propiltrimetoxisilano al poliuretano terminado en hidroxilo así obtenido y la mezcla se mantiene a 85° C hasta la desaparición completa de los grupos funcionales NCO. El polímero que contiene sililo del tipo P4 obtenido tiene una viscosidad de 55 Pa (medida con un viscosímetro Brookfield a 23° C, con un rotor núm. 7 girando a una velocidad de 20 rpm), un peso molecular medio numérico de alrededor de 20 kDa y un índice de polidispersidad de alrededor de 1,3.

35 Ejemplo 2 (comparativo): artículo adhesivo termofusible sensible a la presión (HMPSA). El artículo de HMPSA comprende una capa adhesiva obtenida de una composición de HMPSA que comprende:

- un 33 % en peso de copolímero SIS que tiene un contenido de estireno comprendido entre un 18 % y un 21 % y un contenido de dibloques superior al 30 %.
- 40 - un 48 % en peso de éster de pentaeritritol y colofonia con un punto de reblandecimiento de anillo y bola de alrededor de 100° C,
- un 18 % en peso de aceite nafténico mineral,
- un 1 % en peso de estabilizantes.

45 La composición de HMPSA del ejemplo 2 se prepara mediante una mezcla simple de sus componentes en un mezclador de lotes o semilotes a una temperatura comprendida entre 130 y 200° C. Las técnicas de mezcla son bien conocidas por los expertos en la técnica.

Ejemplo 3 (comparativo): artículo adhesivo a base de disolvente que comprende una capa adhesiva obtenida de una composición adhesiva que comprende un 31,5 % en peso de monómero de acrilato de 2-etilhexilo, un 2,1 % en peso

de ácido acrílico, un 1,4 % en peso de melamina formaldehído y un 65 % en peso de acetato de etilo. Los monómeros de acrilato de 2-etilhexilo, monómeros de ácido acrílico y melamina formaldehído están disponibles a través de Aldrich France.

La composición adhesiva según el ejemplo 3 se prepara en función del siguiente proceso:

- 5 Un reactor de polimerización equipado con una camisa de calentamiento, una válvula de entrada de nitrógeno, un mecanismo de agitación y un condensador de reflujo se purga con nitrógeno, la camisa de calentamiento se ajusta a 80° C y se añade la carga inicial de disolvente (acetato de etilo), aproximadamente al 70 % de la cantidad total de disolvente. El mecanismo de agitación se ajusta a 125 revoluciones por minuto. Se añade una mezcla de monómeros en una pequeña cantidad (alrededor de un 15 % de la cantidad total de monómeros) como carga de monómero inicial, y se mezcla durante diez minutos, y el contenido del reactor se calienta a reflujo. Después del inicio (70° C), el lote se mantiene durante 15 minutos con agitación. La introducción del monómero se establece en aproximadamente 3 g/minuto, y la temperatura del lote se mantiene a 70-80° C. Después de añadir toda la alimentación de monómeros, el contenido del reactor se mantiene durante una hora con agitación. Luego se añade el catalizador (melamina formaldehído). Se añade la carga final de disolvente para alcanzar un nivel calculado de contenido de polímero del 35 % en el disolvente, y los contenidos del reactor se enfrían y descargan.

Ejemplo 4 (comparativo): composición adhesiva DOW CORNING® 280A disponible a través de Dow Corning Company. La composición adhesiva se caracteriza por una dispersión de resina y goma de polidimetilsiloxano. La composición adhesiva es un adhesivo disolvente sensible a la presión a base de silicona.

- 20 Ejemplo 5 (comparativo): artículo de PSA a base de acrílico curable con UV. Dicho artículo comprende una capa adhesiva obtenida a partir de una composición adhesiva que comprende:

- un 90 % en peso de 2-etilhexilamylato de etilo,
- un 7 % en peso de ácido acrílico,
- un 1 % en peso de diacrilato de hexanodiol (HDDA) como reticulante,
- un 1 % en peso de estabilizante,
- 25 - un 1 % en peso de benzofenona como fotoiniciador.

La composición adhesiva se obtiene mezclando los componentes. La viscosidad medida a temperatura ambiente es de alrededor de 6000 mPa.

Ejemplo 6 (según la invención): un artículo autoadhesivo que comprende una capa adhesiva obtenida de una composición adhesiva que comprende:

- 30 - un 51,2 % en peso del polímero que contiene sililo del tipo P1 SPUR® 1050MM disponible comercialmente a través de Momentive,
- un 46 % en peso de resina adherente DERTOPHENE® H150,
 - un 2 % en peso de catalizador K-KAT® 5218 y
 - un 0,8 % en peso de estabilizantes.

- 35 Ejemplo 7 (según la invención): un artículo autoadhesivo que comprende una capa adhesiva obtenida a partir de una composición adhesiva que comprende:

- un 51,2 % en peso del polímero que contiene sililo del tipo P3 Desmoseal® XP 2636 disponible comercialmente a través de Bayer, que comprende aproximadamente 2 funciones de sililo por molécula,
- un 46 % en peso de resina adherente DERTOPHENE® H150,

- 40 - un 2 % en peso de catalizador K-KAT® 5218 y
- un 0,8 % en peso de estabilizantes.

Ejemplo 8 (según la invención): un artículo autoadhesivo que comprende una capa adhesiva obtenida a partir de una composición adhesiva que comprende:

- 45 - un 51,2 % en peso de polímero que contiene sililo del tipo P4 utilizado en la composición adhesiva del ejemplo 1,
- un 32,2 % en peso de resina adherente Kolon® PX 95,
 - un 13,8 % en peso de resina adherente líquida AcResin® DS3500,

- un 2 % en peso de catalizador K-KAT® 5218 y
- un 0,8 % en peso de estabilizantes.

Las composiciones de los ejemplos 1 a 8 se curan y plastifican sobre un sustrato para obtener un artículo autoadhesivo.

5 Plastificación de la composición adhesiva de los ejemplos 1, 6, 7 y 8: como capa de soporte se utiliza una lámina rectangular de tereftalato de polietileno (PET) que tiene un espesor de 50 µm y unas dimensiones de 20 cm por 40 cm. La composición adhesiva obtenida previamente se precalienta a una temperatura cercana a 100° C y se introduce en un cartucho del cual se extrae una gota que se deposita cerca del borde de la lámina paralela a su anchura. La composición encerrada en esta gota se extiende luego sobre toda la superficie de la lámina, para
10 obtener una capa uniforme de espesor sustancialmente constante. Para hacer esto, se utiliza un esparcidor de película (también conocido como aplicador de película), que se mueve desde el borde de la lámina hasta el borde opuesto. De este modo, se deposita una capa de composición que corresponde a un peso por unidad de área de aproximadamente 50 g/m². Los valores exactos de los pesos de recubrimiento se indican en la tabla 1. La lámina de PET recubierta de este modo se coloca luego en un horno a 130° C durante 5 minutos para el curado de la
15 composición. La lámina se plastifica luego con una capa protectora antiadherente que consiste en una lámina de película siliconada que es rectangular y tiene las mismas dimensiones.

20 Plastificación de la composición adhesiva del ejemplo 2: la composición de HMPSA se recubre con un troquel de recubrimiento estándar a una temperatura entre 150° C y 170° C. El adhesivo se aplica directamente sobre una lámina de PET que tiene un espesor de 50 µm y luego se plastifica encima un protector antiadherente de papel calandrado.

25 Plastificación de los ejemplos 3 y 4: después de la polimerización, el adhesivo húmedo se recubre sobre una lámina de PET que tiene un espesor de 50 µm con la ayuda de una barra de Meier y un recubridor manual con velocidad controlada para conseguir el peso de recubrimiento objetivo. Una vez que se ha hecho el recubrimiento, se almacena en un área ventilada durante 10 minutos a temperatura ambiente, y luego se seca a 120° C durante 5 minutos en un horno ventilado adaptado al producto a base de disolvente. Luego, se aplica un protector antiadherente sobre la superficie pegajosa como protector. Todos los plastificados se almacenan durante un mínimo de 1 semana, antes de ser probados, en una sala climática a 23° C y un 50 % de humedad relativa. Para el ejemplo 4 se elige un protector antiadherente fluorado para evitar cualquier interacción con el adhesivo a base de silicona.

30 Plastificación del ejemplo 5: después de su preparación, la composición adhesiva se recubre con una racla a 23° C con una velocidad de alrededor de 15 m/min sobre un protector antiadherente (PET) que tiene un espesor de aproximadamente 50 µm.

Después de la plastificación, la etapa de curado se lleva a cabo utilizando un procedimiento de radiación UV. Las bombillas UV se caracterizan por una radiación UVA que tiene una intensidad de alrededor de 18 mW/m² y suficientes bombillas UV para conseguir un curado total de 50 g/m² al final.

35 Las pruebas de resistencia al despegado que se describen a continuación se llevan a cabo después de acondicionar los productos de la muestra en diferentes condiciones definidas en lo sucesivo en esta memoria:

40 - "aplicación en seco": para esta prueba, el protector antiadherente se retira de la capa adhesiva fuera del entorno húmedo y dicha capa adhesiva se aplica sobre una superficie (una placa de vidrio para las pruebas) fuera del entorno húmedo. Luego, la superficie unida con la capa adhesiva se sumerge bajo el agua durante 20 minutos o 24 horas.

- "aplicación en húmedo": para esta prueba, el artículo autoadhesivo y la superficie se sumergen bajo el agua. El protector antiadherente se retira de la capa adhesiva y dicha capa adhesiva se aplica inmediatamente sobre la superficie, aún bajo el agua. La superficie unida con la capa adhesiva se deja bajo el agua durante 20 minutos o 24 horas.

45 - "aplicación en húmedo-húmedo": para esta prueba, el artículo autoadhesivo y la superficie se sumergen bajo el agua. El protector antiadherente se retira de la capa adhesiva bajo el agua y, antes de aplicar la capa adhesiva sobre la superficie, esperamos 20 segundos, y luego, dicha capa adhesiva se aplica sobre la superficie, aún bajo el agua. La superficie unida con la capa adhesiva se deja bajo el agua durante 20 minutos, 24 horas o 7 días.

50 Los acondicionamientos mencionados anteriormente se realizan en agua natural y en agua de mar. El agua de mar se prepara con una composición de sal marina, Instant Ocean® de Aquarium System, con una salinidad de 1,023.

Los acondicionamientos mencionados anteriormente se llevan a cabo en varias superficies: una placa de vidrio, una placa de HDPE (polietileno de alta densidad) y una superficie desgastada de acero inoxidable.

Prueba de resistencia al despegado en 180° sobre una superficie después de diferentes tiempos de inmersión:

La resistencia adhesiva se evalúa mediante la prueba de resistencia al despegado en 180° sobre una superficie, como se describe en el procedimiento FINAT N.º 1 publicado en el *FINAT Technical Manual, 6ª edición, 2001*. FINAT es la Federación Internacional de Fabricantes y Convertidores de Etiquetas Autoadhesivas. El principio de esta prueba es el siguiente.

5 Una muestra de prueba en forma de una tira rectangular (25 mm x 175 mm) se corta del sustrato de PET recubierto con la composición curada obtenida previamente. Esta muestra de prueba se almacena, después de su preparación, a una temperatura de 23° C y una humedad relativa del 50 %, antes de colocarla en cualquiera de las condiciones descritas anteriormente, "aplicación en seco", "aplicación en húmedo" o "aplicación en húmedo-húmedo". Al final del acondicionamiento (20 minutos, 24 horas o 7 días), la superficie se retira del agua sin prestar atención especial en
10 eliminar el exceso de agua. El conjunto, la superficie y la capa adhesiva, se coloca en una máquina de prueba de tracción capaz de pelar o despegar la tira en un ángulo de 180°, comenzando desde el extremo de la tira rectangular que queda libre, y con una tasa de separación de 300 mm por minuto. La máquina mide la fuerza requerida para cortar la tira en estas condiciones.

15 Los resultados correspondientes se expresan en N/cm y se indican en la tabla 1 (inmersión en agua natural con una placa de vidrio como superficie), en la tabla 2 (inmersión en agua de mar con una placa de vidrio como superficie) y en la tabla 3 (inmersión en agua natural con varias superficies); el peso del recubrimiento se expresa en g/m².

Pruebas de resistencia al despegado en agua natural sobre placa de vidrio como superficie

Tabla 1: Resultados de la prueba de resistencia al despegado en agua natural sobre placa de vidrio como superficie (N/cm)

ejemplos	Prueba de resistencia al despegado (20 min.)			Prueba de resistencia al despegado (24h)			Prueba de resistencia al despegado (7 días)
	Aplicación en seco	Aplicación en húmedo	Aplicación en húmedo-húmedo	Aplicación en seco	Aplicación en húmedo	Aplicación en húmedo-húmedo	Aplicación en húmedo-húmedo
1 (g/m ²)	11,8 (52,8)	4 (51,5)	8,8 (54,3)	10,9 (54)	8,4 (53,6)	8,8 (54,3)	10,4 (57,2)
2 (g/m ²)	12,3 (50)	11,4 (50)	11,4 (50)	6,7 (50)	3,2 (50)	3,5 (50)	2,8 (50)
3 (g/m ²)	4,7 (51,8)	0,6 (54)	1,4 (48,3)	2,2 (51,6)	0,3 (50,4)	0,08 (47,8)	0,4 (49,5)
4 (g/m ²)	6,4 (50)	3,5 (50)	3,2 (52,9)	5,4 (50)	1,8 (50)	3,2 (52,9)	4,5 (56,6)
5 (g/m ²)	5,2 (50)	1,4 (50)	0,5 (50)	1,7 (50)	1,1 (50)	0,5 (50)	1,0 (50)
6 (g/m ²)			0,8 (45,9)			6,7 (53,2)	16,8 (50,7)
7 (g/m ²)			1,2 (67,1)			4,1 (69,5)	11,7 (67,9)
8 (g/m ²)			1,2 (51,8)			1,9 (54,8)	3,1 (52,8)

20 La tabla 1 muestra que la composición adhesiva del ejemplo 1 (según la invención) proporciona un artículo adhesivo que tiene una alta resistencia al despegado y, en total, una resistencia al despegado que no disminuye cuando aumenta el tiempo de inmersión. De hecho, la resistencia al despegado en condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo" aumenta con el paso del tiempo, de 8,8 N/cm después de 20 minutos a 10,4 N/cm después de 7 días.

25 Las composiciones adhesivas de los ejemplos 6 y 7 (según la invención) proporcionan un artículo adhesivo que tiene una resistencia al despegado que aumenta cuando aumenta el tiempo de inmersión en condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo", respectivamente de 0,8 N/cm después de 20 minutos a 16,8 minutos después de 7 días y de 1,2 N/cm después de 20 minutos a 11,7 N/cm después de 7 días.

30 La tabla 1 muestra que la resistencia al despegado de un adhesivo termofusible (ejemplo 2) disminuye sustancialmente con el paso del tiempo: de 11,4 N/cm después de 20 minutos a 3,5 N/cm después de 24h y a 2,8 N/cm después de 7 días en las condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo".

La resistencia al despegado de la composición adhesiva según el ejemplo 3 es relativamente baja y disminuye con el paso del tiempo. Además, esta composición adhesiva comprende cantidades significativas de disolvente.

35 La resistencia al despegado de la composición adhesiva según el ejemplo 4 no disminuye con el paso del tiempo en condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo", pero dicha composición comprende cantidades significativas de disolvente, que no son satisfactorias desde un punto de vista medioambiental.

La tabla 1 muestra que la resistencia al despegado de la composición adhesiva del ejemplo 5 en condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo" es inferior a 0,8 N/cm después de 20 minutos y después de 24 horas. Esos valores son bastante bajos para un artículo autoadhesivo.

Las composiciones según la invención no comprenden cantidades significativas de disolvente y muestran un aumento significativo en la resistencia al despegado cuando se logra la unión en un entorno de agua natural.

Pruebas de resistencia al despegado en agua de mar sobre una placa de vidrio como superficie

5 La tabla 2 muestra los resultados de las pruebas para los artículos adhesivos sometidos a un acondicionamiento de "aplicación en húmedo-húmedo" en agua de mar sobre una placa de vidrio como superficie.

Tabla 2: Resultados de la prueba de resistencia al despegado en agua de mar sobre una placa de vidrio como superficie (N/cm)

	Prueba de resistencia al despegado (20 min.)	Prueba de resistencia al despegado (24h)	Prueba de resistencia al despegado (7 días)
Ejemplos	Aplicación en húmedo-húmedo	Aplicación en húmedo-húmedo	Aplicación en húmedo-húmedo
3 (g/m ²)	0,08 (56,3)	0,5 (58,2)	0,2 (59,2)
4 (g/m ²)	0,6 (48,9)	2 (50,1)	2,8 (50,9)
6 (g/m ²)	1 (48,9)	8,4 (49,4)	18,2 (57,6)
7 (g/m ²)	2,8 (62,8)	4,8 (65,3)	8 (73,3)

10 La tabla 2 muestra que las composiciones adhesivas según la invención (ejemplos 6 y 7) proporcionan un artículo adhesivo que tiene una resistencia al despegado relativamente alta, y en total una resistencia al despegado que aumenta cuando aumenta el tiempo de inmersión en agua de mar. La resistencia al despegado aumenta con el tiempo de inmersión: de 1 N/cm después de 20 minutos a 18,2 N/cm después de 7 días (ejemplo 6) y de 2,8 N/cm después de 20 minutos a 8 N/cm después de 7 días (ejemplo 7).

15 La tabla 2 muestra que la resistencia al despegado de la composición adhesiva del ejemplo 3 en condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo" en agua de mar es inferior a 0,8 N/cm después de 20 minutos, después de 24 horas y después de 7 días. Esos valores son bastante bajos para un artículo autoadhesivo.

La resistencia al despegado de la composición adhesiva según el ejemplo 4, después del acondicionamiento en agua de mar, es inferior a la resistencia al despegado de las composiciones adhesivas según la invención (Ejemplos 6 y 7). Además, esta composición adhesiva del Ejemplo 4 comprende cantidades significativas de disolvente.

20 Las composiciones según la invención muestran un aumento significativo en la resistencia al despegado cuando se logra la unión en un entorno de agua de mar.

Prueba de resistencia al despegado en agua natural y sobre superficies variadas

25 Otra prueba de resistencia al despegado que utiliza la composición adhesiva del ejemplo 6 (según la invención) se lleva a cabo reemplazando la superficie de vidrio por otro material, como HDPE (polietileno de alta densidad) y superficies de acero inoxidable desgastado. Un acondicionamiento en agua natural se logra en las mismas condiciones de "aplicación en húmedo-húmedo" que se describieron anteriormente. La placa de HDPE está disponible a través de Rocholl GMBH. La superficie de acero inoxidable desgastado cumple con la norma AFERA EN 1939. Los resultados se expresan en N/cm y se indican en la tabla 3.

Tabla 3: Prueba de resistencia al despegado de la composición adhesiva del ejemplo 6 sobre otros materiales

Superficies	Vidrio	HDPE	Acero inoxidable desgastado
Prueba de resistencia al despegado (20 min.) (g/m ²)	0,8 (45,9)	4,2 (48,3)	4 (50,1)
Prueba de resistencia al despegado (24h) (g/m ²)	6,7 (53,2)	5,3 (55,6)	8,2 (53,9)
Prueba de resistencia al despegado (7 días) (g/m ²)	16,8 (50,7)	4,6 (51,6)	7,4 (52)

5 La tabla 3 muestra que la resistencia al despegado de la composición adhesiva según la invención aumenta de 4,2 N/cm después de 20 minutos a 4,6 N/cm después de 7 días de inmersión del artículo unido sobre HDPE y de 4 N/cm después de 20 minutos a 7,4 N/cm después de 7 días de inmersión del artículo unido sobre acero inoxidable desgastado.

La resistencia al despegado del artículo según la invención aumenta globalmente con el paso del tiempo, independientemente de la superficie utilizada cuando se realiza la unión en un entorno acuoso.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición adhesiva que comprende:
- a) de un 20 a un 75 % en peso de al menos un polímero que contiene sililo seleccionado de:
- 5 i) un poliéter que contiene sililo que tiene de 1,9 a 2,1 funciones de sililo por molécula,
- ii) un poliuretano que contiene sililo,
- iii) un poliuretano que contiene sililo que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster, y mezclas de los mismos,
- b) de un 25 a un 80 % en peso de al menos una resina adherente compatible y
- 10 c) de un 0,01 a un 3 % en peso de al menos un catalizador,
- d) menos de un 5 % en peso de disolvente,
- basado en el peso total de la composición adhesiva,
- para unir al menos una superficie cubierta con una capa de medio acuoso de 1 g o más a, al menos, un artículo, en donde dicho artículo es un artículo autoadhesivo que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva, en donde dicha capa adhesiva se obtiene curando dicha composición adhesiva.
- 15 2. Una utilización según la reivindicación 1, en donde la resina adherente se selecciona de entre resinas terpénicas modificadas con fenol, resinas de hidrocarburos, resinas de éster de colofonia, resinas acrílicas y mezclas de las mismas.
3. Una utilización según la reivindicación 1 o 2, en donde el sustrato es una capa protectora no adherente, preferiblemente una película siliconada.
- 20 4. Una utilización según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el medio acuoso se elige entre agua tal como agua natural, agua de mar o agua de lluvia, y fluidos corporales tales como sudor, saliva, sangre, orina, heces o fluidos linfáticos.
5. Una utilización según la reivindicación 1, en donde la superficie cubierta con una capa de medio acuoso de 1 µm o más se elige entre una superficie de piel, una superficie de equipamiento de baño o cocina, una tubería, un conducto, un artículo acuático, un casco de barco, un tejado, un puente, un revestimiento de paredes.
- 25 6. Una utilización según cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, para reparar objetos y/o para prevenir y/o reparar fugas, y/o para reforzar una superficie de un objeto, y/o para crear un artículo de múltiples capas, y/o para superponer capas de manera adhesiva.
- 30 7. Un procedimiento para unir un artículo autoadhesivo que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva sobre una superficie cubierta con una capa de medio acuoso de 1 µm o más, obteniéndose dicha capa adhesiva curando la composición adhesiva como se describe en las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- a) retirar la capa protectora no adherente cuando dicha capa está presente;
- 35 b) aplicar el artículo sobre la superficie; y
- c) aplicar una presión sobre el artículo.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en donde al menos una de las etapas a), b) o c) se lleva a cabo bajo el agua, preferiblemente bajo el agua del mar.
9. Un procedimiento según la reivindicación 7, en donde la superficie se elige entre una superficie de piel, una superficie de equipamiento de baño o cocina, una tubería, un conducto, un artículo acuático, un casco de barco, un tejado, un puente, un revestimiento de paredes.
- 40 10. Un procedimiento para reparar objetos y/o para prevenir y/o reparar fugas, y/o para reforzar una superficie de un objeto, y/o para crear un artículo de múltiples capas, y/o para superponer capas de manera adhesiva, en donde ello incluye un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de la 7 a la 9.
- 45

Figura 1

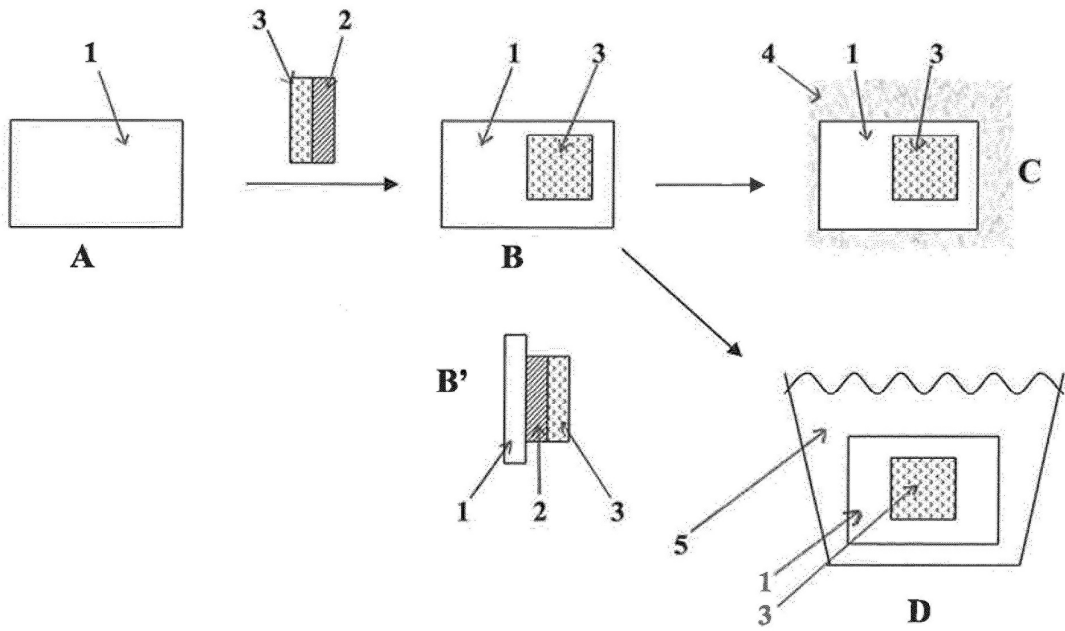


Figura 2

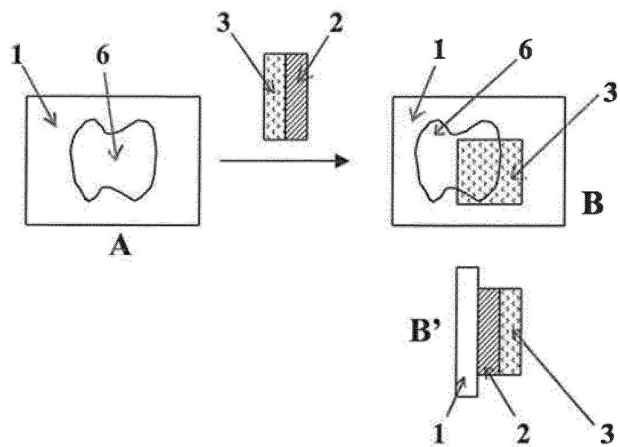


Figura 3

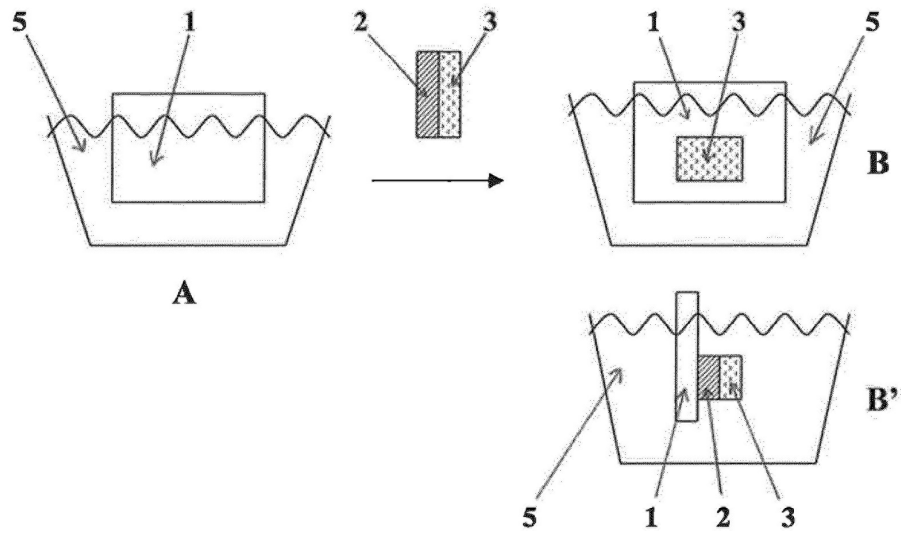


Figura 4

