

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 431**

51 Int. Cl.:

<b>C09J 7/38</b>	(2008.01)	<b>C08G 65/336</b>	(2006.01)
<b>C09J 7/21</b>	(2008.01)	<b>C09J 171/02</b>	(2006.01)
<b>A61L 15/58</b>	(2006.01)		
<b>A61L 15/42</b>	(2006.01)		
<b>C09J 175/08</b>	(2006.01)		
<b>C09J 175/04</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/75</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/10</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/12</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2012 PCT/IB2012/000603**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13136108**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2012 E 12713301 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2825214**

54 Título: **Artículos auto-adhesivos transpirables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.10.2019**

73 Titular/es:  
**BOSTIK SA (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:  
**GOUBARD, DAVID**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 728 431 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**

Artículos auto-adhesivos transpirables

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere al uso de una composición adhesiva para elaborar un artículo auto-adhesivo transpirable. La invención también se refiere a un artículo auto-adhesivo transpirable que comprende al menos un sustrato transpirable recubierto con una capa adhesiva transpirable.

**Antecedentes de la invención**

10 Los adhesivos sensibles a la presión o PSA (en sus siglas en inglés) son sustancias que proporcionan al soporte, también llamado portador, recubierto con éstas, un pegado inmediato a temperatura ambiente, lo que permite su adherencia inmediata a un artículo bajo el efecto de una ligera presión breve.

En general, los PSA se basan en composiciones adhesivas en una fase de 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 delgada, que después de la evaporación del disolvente será una capa auto-adhesiva. Sin embargo, el uso de disolventes está sujeto a regulaciones más severas y más rigurosas.

15 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; por lo tanto, el procedimiento no es satisfactorio con respecto a la demanda de energía, por lo tanto, es insatisfactorio desde un punto de vista ambiental.

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

25 Los artículos auto-adhesivos transpirables se pueden utilizar en aplicaciones médicas tales como vendas, ampollas, vendajes para heridas, almohadillas de electrodos, apósitos, en aplicaciones de prendas de vestir tales como prendas de vestir transpirables para clima húmedo o prendas de vestir secas transpirables expuestas a ambiente húmedo, y en aplicaciones de construcción tales recubrimientos para techos o paredes, o sistemas a prueba de agua para marcos de ventanas que todavía necesitan ser transpirables para que la humedad se libere al entorno.

30 Los materiales adhesivos, por ejemplo, utilizados en el campo médico, tales como cintas médicas, vendajes para el cuidado de heridas y vendas para el consumidor, necesitan una alta tasa de transmisión de vapor de agua (MVTR en sus siglas en inglés) para permitir el escape de la humedad generada por la piel o por el exudado de la herida. Una alta MVTR del producto adhesivo evita que la humedad quede atrapada bajo el vendaje, lo que de otro modo podría provocar la maceración de la piel. A veces, el material adhesivo no es lo suficientemente transpirable (es decir, tiene un valor de MVTR que es demasiado bajo), y aún es parte de un artículo auto-adhesivo transpirable ya que está recubierto en forma de un patrón discreto: el procedimiento de aplicación del recubrimiento se realiza en una forma en que el adhesivo cubre algunas partes del área de la superficie y algunas otras no están cubiertas: el recubrimiento por pulverización de fibra o los recubrimientos tipo peine-ranura son ejemplos donde quedan áreas abiertas que quedan entre las fibras adhesivas o entre las líneas de adhesivo, con dimensiones de varios micrómetros a varios milímetros.

La composición adhesiva también tiene que ser segura para una aplicación sobre piel humana.

40 El Documento WO 01/42384 describe adhesivos sensibles a la presión permeables al vapor de agua que comprenden un copolímero que tiene una MVTR de al menos 1.900 g/m<sup>2</sup>/24h y que comprenden monómeros de acrilato ocasionalmente mezclados con ácido (met)acrílico. El PSA descrito en este documento es un adhesivo sensible a la presión con una base de disolvente.

45 El Documento EP 1 431 363 describe adhesivos termofusibles a base de copolímeros en bloque acrílicos. En este documento, los ensayos de adhesivos se muestran solo a temperatura ambiente, y, por lo tanto, existe una limitación de los ensayos de resistencia a la cizalladura de tales composiciones de HMPSA a temperaturas superiores a 70 o 90°C. Tales condiciones de ensayo a altas temperaturas mostrarían que tales adhesivos no pueden utilizarse en todas las aplicaciones donde condiciones como las condiciones climáticas severas requieren que el adhesivo funcione bien a lo largo del tiempo. Si pudiera alcanzarse una resistencia a la cizalladura aceptable (más de 10 minutos a 90°C), en ese caso los comportamientos del adhesivo como la adherencia de bucle serían muy pobres (menos de 0,79 N/cm de acuerdo con nuestras condiciones de ensayo de acuerdo con los autores de la presente invención).

50 El Documento WO 2009/106699 describe una composición adhesiva entrecruzable por calor basada en un poliuretano que comprende dos grupos terminales de tipo alcoxilano.

El Documento EP 2 336 208 describe una composición adhesiva entrecruzable por calor, estando dicha composición basada en un poliéter que comprende dos grupos terminales de tipo alcoxisilano hidrolizables.

Los Documentos WO 2009/106699 y EP 2 336 208 no mencionan ni sugieren que se puedan obtener capas adhesivas transpirables a partir de tales composiciones.

5 Compendio de la invención

Un primer objeto de la presente invención es la utilización de una composición adhesiva que comprende al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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, al menos una resina taquificante y al menos un catalizador, para elaborar un artículo auto-adhesivo transpirable.

El artículo adhesivo comprende un sustrato y una capa adhesiva, dicho sustrato tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva comprende:

- 15 a) de 20 a 85% en peso, preferiblemente de 30 a 75% en peso de al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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,
- b) de 15 a 80% en peso, preferiblemente de 25 a 70% en peso de al menos una resina taquificante,
- c) de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso de al menos un catalizador.

De acuerdo con una realización, la resina taquificante 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.

De acuerdo con una realización, la resina taquificante se selecciona entre resinas de terpeno modificadas con fenol, resinas hidrocarbonadas, resinas de éster de colofonia, resinas acrílicas y mezclas de las mismas.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 300 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 2.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento inferior o igual a 30 g/m<sup>2</sup> tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 750 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup> tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 100 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 200 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 400 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, el sustrato tiene una Tasa de Transmisión del Vapor de Agua superior o igual a la Tasa de Transmisión del Vapor de Agua de la capa adhesiva.

Otro objeto de la presente invención es un artículo auto-adhesivo que comprende un sustrato que tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, en donde al menos una cara de dicho sustrato está recubierta con una capa adhesiva obtenida curando una composición adhesiva como se describe en la presente invención, teniendo dicha capa adhesiva una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 300 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> y una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 100 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup>.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 2.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup> tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 200 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 400 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para elaborar el artículo auto-adhesivo de la presente invención, que comprende las etapas de:

- a) Acondicionar una composición adhesiva como se describe en la presente invención a una temperatura de 20°C a 160°C, a continuación
- b) Recubrir la composición adhesiva obtenida en la etapa a) sobre una superficie portante; a

continuación

c) Curar la composición adhesiva recubierta calentando el sustrato recubierto a una temperatura de 20°C a 200°C;

opcionalmente

5 d) Laminar la capa adhesiva curada sobre un sustrato con una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, el curado se lleva a cabo en una atmósfera en la que de 5 a 100% de las moléculas son moléculas de agua, preferiblemente de 10 a 90% de las moléculas son moléculas de agua, más preferiblemente de 15 a 70% de las moléculas son moléculas de agua.

10 Se describe una composición adhesiva caracterizada por comprender:

a) al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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,

b) al menos una resina taquificante compatible seleccionada entre:

- 15
- o copolímeros que comprenden al menos monómeros (met)acrílicos y monómeros hidrocarbonados, y;
  - o polímeros que contienen al menos una función o porción de cadena (met)acrílica, y al menos una porción de cadena hidrocarbonada,

c) al menos un catalizador.

20 De acuerdo con una realización, la resina taquificante se selecciona entre:

- a) una mezcla de resinas estireno-acrílicas y resinas de éster de colofonia, y
- b) un polímero dicitropentadieno-acrílico.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva comprende:

25 a) de 20 a 85%, preferiblemente de 30 a 75% en peso de al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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.

b) de 15 a 80%, preferiblemente de 25 a 70% en peso de al menos una resina taquificante,

c) de 0,01 a 3%, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso de al menos un catalizador.

30 Otras características y ventajas de la invención que se presentarán a partir de la siguiente descripción de realizaciones de la invención, proporcionadas como ejemplos no limitantes, con referencia a los dibujos complementarios que se enumeran a continuación.

### Descripción detallada de la invención

35 Un primer objeto de la presente invención es la utilización de una composición adhesiva que comprende al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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, al menos una resina taquificante compatible y al menos un catalizador, para elaborar un artículo auto-adhesivo transpirable que comprende un sustrato y una capa adhesiva, dicho sustrato tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

40 La transpirabilidad se define como la propiedad de un material para permitir que las sustancias vaporizadas atraviesen su estructura, especialmente cuando se aplican en un recubrimiento fino, de 1 a 5.000 g/m<sup>2</sup>. El fenómeno de la transpirabilidad no debe transformar significativamente la estructura del material. Las sustancias vaporizadas pueden ser agua o cualquier sustancia gaseosa en condiciones de temperatura ambiente y presión ambiental, ya sea que la presión parcial sea alta o baja en el aire, o cualquier sustancia vaporizada en cualquier medio gaseoso, naturalmente o en condiciones específicas.

45 La transpirabilidad se cuantifica por la tasa de transmisión de vapor de agua (MVTR). En la presente memoria, la MVTR se mide de acuerdo con la norma EN 13726-2.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva comprende:

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

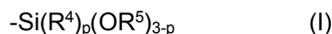
- de 15 a 80% en peso, preferiblemente de 25 a 70% en peso de al menos una resina taquificante,

5 - de 0,01 a 4% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso de al menos un catalizador.

La composición adhesiva es preferiblemente cualquier composición adhesiva termofusible, a saber, una composición que se aplica a temperaturas superiores o iguales a 50°C, preferiblemente superiores o iguales a 70°C, más preferiblemente superiores o iguales a 90°C sin una cantidad significativa de disolvente (típicamente inferior o igual a 5% en peso basándose en el peso total del material), tiene una adherencia de bucle que representa un comportamiento de PSA mínimo de 0,79 N/cm después de curar al menos parcialmente las funciones sililadas, preferiblemente sin residuos sobre placa de vidrio. Dicha composición adhesiva comprende al menos 5% en peso de un oligómero o un polímero o una molécula grande con un peso molecular promedio que varía 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.

15 Polímero que contiene sililo

El polímero es un polímero que contiene sililo sin una cantidad significativa de disolvente, típicamente inferior o igual a 5% en peso basándose 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 promedio que varía 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 se pueden injertar en las extremidades del polímero o en cualquier parte de la cadena del polímero. Por "funciones sililadas" se entiende una función que tiene la siguiente fórmula (I):



25 en donde:

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, 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 R<sup>4</sup> (o R<sup>5</sup>), de que estos sean idénticos o diferentes,

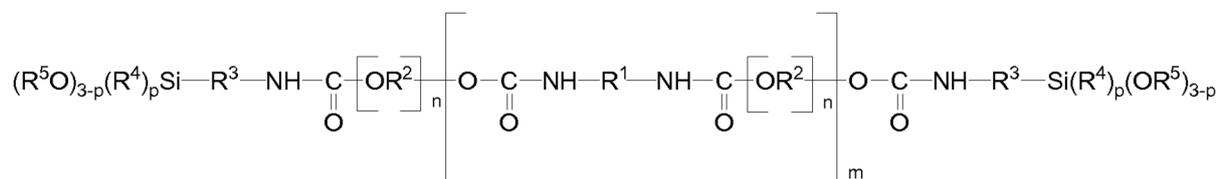
p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

30 El peso molecular se mide según métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como la cromatografía de penetración en gel (GPC) utilizando una calibración con Patrones de poliestireno.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva es del tipo descrito en los documentos WO 2009/106699 o EP 2 336 208.

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

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



(II)

en donde:

40 R<sup>1</sup> representa un radical divalente con una base hidrocarbonada que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que pueden ser aromáticos o alifáticos, lineales, ramificados o cíclicos,

R<sup>2</sup> representa un radical divalente alquilenol lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,

R<sup>3</sup> representa un radical divalente alquilenol lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, 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 R<sup>4</sup> (o R<sup>5</sup>), de que estos sean idénticos o diferentes,

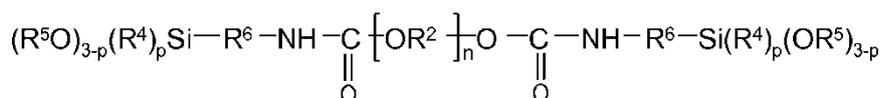
n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula -[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>- está entre 300 Da y 30 kDa,

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

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

*Poliéter (P3) que contiene sililo descrito en el documento EP 2 336 208.*

10 De acuerdo con otra realización, la composición adhesiva comprende un poliéter (P3) que contiene sililo que tiene la siguiente fórmula (III):



(III)

en donde:

R<sup>2</sup> representa un radical divalente alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,

R<sup>6</sup> representa un radical divalente alquileo lineal que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

15 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, 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 R<sup>4</sup> (o R<sup>5</sup>), de que estos sean idénticos o diferentes,

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

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

*Poliuretano (P1) que contiene sililo*

De acuerdo con una realización, el polímero que contiene sililo es un poliuretano (P1) que contiene sililo obtenido mediante el siguiente procedimiento:

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

b1) reacción entre el producto (C1) obtenido en la etapa anterior con una cantidad estequiométrica o un ligero exceso de un alfa, beta o gamma-aminosilano (D1).

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

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

35 De acuerdo con una realización, el polímero que contiene sililo es un poliuretano (P2) que contiene sililo que tiene bloques de poliuretano-poliéter y poliuretano-poliéster, obteniéndose dicho poliuretano (P2) que contiene sililo mediante el siguiente procedimiento:

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

b2) reacción del poliuretano (C2) obtenido en la etapa anterior con un exceso estequiométrico de un poliéster polioliol (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; a continuación

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

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

5 Preferiblemente, los poliéter polioles (A1) y (A2) se seleccionan entre poliéter polioles alifáticos y aromáticos. Más preferiblemente, su masa molecular media oscila entre 0,5 y 20 kDa y su funcionalidad hidroxilo varía entre 2 y 4,6. La funcionalidad hidroxilo es el número promedio de funciones hidroxilo por mol de poliéter polioliol.

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

- dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol;
- trioles, tales como glicerol, trimetilolpropano, hexano-1,2,6-triol;
- 10 - tetroles, tal como el pentaeritrol.

Esos productos están disponibles comercialmente.

De acuerdo con una realización, los poliéter polioles (A1) o (A2) se seleccionan entre los poliéteres que derivan de la condensación de monómeros diólicos o una mezcla de poliéteres que derivan de la condensación de monómeros diólicos con hasta un 30% en peso de poliéteres que derivan de condensación de los monómeros triólicos.

15 De acuerdo con una realización, el poliéter polioliol (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 3.800 Da y un índice de hidroxilo  $I_{OH}$  de 28 mg KOH/g;
- 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;
- 20 ambos disponibles de Dow Company.

De acuerdo con una realización preferida, el poliéter polioliol (A1) o (A2) se selecciona entre polipropilenglicoles que tienen un grado de polimolecularidad que varía de 1 a 1,4.

25 El grado de polimolecularidad es la razón entre la masa molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número. Tales polipropilenglicoles están disponibles comercialmente de Bayer Company bajo el nombre comercial ACCLAIM®. A modo de ejemplo, se puede mencionar el PPG trifuncional ACCLAIM® 6300 que tiene una masa molecular de aproximadamente 6.000 Da y un  $I_{OH}$  de 28,3 mg de KOH/g y de PPG difuncional:

- ACCLAIM® 8200 N que tiene una masa molecular promedio en número de 8.000 Da y una  $I_{OH}$  de 13,5 mg KOH/g,
- 30 - ACCLAIM® 12200 que tiene una masa molecular promedio en número de 12.000 Da y una  $I_{OH}$  de 10 mg KOH/g,
- ACCLAIM® 18200 que tiene una masa molecular promedio en número de 18.000 Da y una  $I_{OH}$  de 6,5 mg KOH/g.

35 La composición que comprende el poliéter polioliol (A1) o (A2) utilizada en la primera etapa de polimerización a1) o a2) puede comprender adicionalmente uno o más extensores de cadena seleccionados entre dioles y poliaminas que tienen una masa molecular que varía 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.

40 A modo de ejemplo de tales poliaminas, se pueden mencionar etilendiamina, difenilmetano diamina, isoforona diamina, hexametildiamina, dietiltolueno diamina.

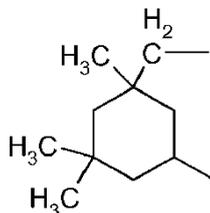
El diisocianato (B1) o (B2) utilizado en la primera etapa a1) o a2) del procedimiento para elaborar el poliuretano tiene la fórmula (IV):



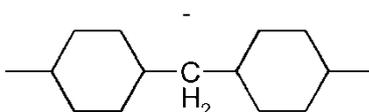
en donde  $R^7$  representa un radical divalente hidrocarbonado alifático o aromático que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, dicho radical puede ser lineal, ramificado o cíclico.

De acuerdo con una realización, R<sup>7</sup> se elige del siguiente radical divalente, cuyas fórmulas muestran las dos valencias libres:

- El radical divalente derivado de isoforona:

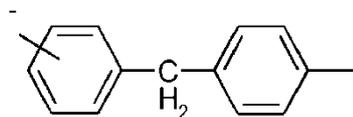
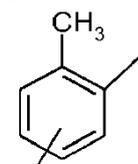


5



- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (radical hexametileno)

10



Tales diisocianatos están disponibles comercialmente.

- 15 Se prefiere un diisocianato (B1) o (B2) de fórmula (IV) en donde R<sup>7</sup> es un radical alifático, más particularmente se prefiere el diisocianato de isoforona (IPDI).

- 20 Durante la primera etapa a1) o a2) del procedimiento, el poliéter polioliol (A1) o (A2) reacciona con un exceso de diisocianato (B1) o (B2) de 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 poliéter polioliol) incrementado, si fuera apropiado, por el número equivalente de grupos -OH, -NH<sub>2</sub> y/o -NH presentes en el diol y/o la diamina utilizados como extensor de cadena.

- 25 Preferiblemente, esas cantidades corresponden a una razón equivalente -NCO/OH que varía de 1,3 a 5. Dicha razón se define como igual al número equivalente de grupos -NCO dividido por el número equivalente de -OH, -NH<sub>2</sub> y/o -NH con respecto a los grupos funcionales aportados por las cantidades correspondientes de ambos reaccionantes, que son el diisocianato por un lado y por otro lado la mezcla de poliéter polioles que comprende, si fuera apropiado, un extensor de cadena. Las cantidades en peso de los reactantes que se van a introducir en el reactor se determinan sobre la base de esta razón, así como, con respecto a los poliéter polioles, en el índice de hidroxilo I<sub>OH</sub>. El índice de hidroxilo I<sub>OH</sub> es el número de funciones hidroxilo por gramo de poliéter polioliol, expresándose dicho número, en particular
- 30 en la presente solicitud, en la forma del número equivalente de miligramos de KOH utilizados en la dosificación de las funciones hidroxilo.

- 35 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, tales 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 poliéter polioliol (A1) o (A2) que se alimenta previamente al reactor de la etapa a1) o a2), realizándose dicha etapa preferiblemente a una temperatura de 50°C a 100°C.

*Etapa b1) en el procedimiento de fabricación (P1)*

De acuerdo con 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:

- $R^8$  y  $R^9$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado  $C_1-C_{10}$  alifático o aromático que puede ser lineal, ramificado o cíclico;
- $R^{10}$  representa un radical alquilo  $C_1-C_{10}$ , lineal o ramificado o tiene la misma definición que  $R^{11}$  o  $R^{12}$ ;
- 10 -  $R^{11}$  y  $R^{12}$ , idénticos o diferentes, representan un radical alcoxi  $C_1-C_8$  lineal o ramificado o un radical aciloxi  $C_1-C_8$ ;
- $q$  y  $r$ , idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1.

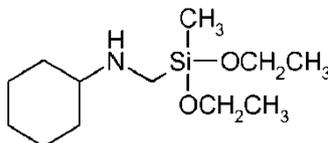
Preferiblemente, se utiliza un aminosilano (D1) de tipo alfa (correspondiente a  $q=r=0$ ) o de tipo gamma (correspondiente a  $q=r=1$ ), debido a su disponibilidad comercial.

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

- $R^8$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_6$  o un cicloalquilo  $C_3-C_6$ ;
- $R^9$  representa un átomo de hidrógeno;
- $R^{10}$  representa un grupo elegido entre: metilo, etilo, metoxi, etoxi; y
- $R^{11}$  y  $R^{12}$  representan un grupo metoxi o etoxi.

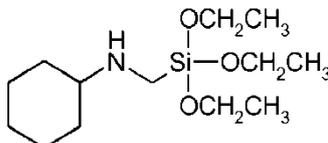
20 A modo de ejemplo, se pueden mencionar:

- Alfa-aminosilano que tiene la fórmula (VII):



con una masa molar de 245,5 g, disponible de Wacker Chemie AG Company bajo el nombre comercial Geniosil® XL 924;

- 25 - Alfa-aminosilano que tiene la fórmula (VIII):



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

- 30 - gamma-aminosilano que tiene la fórmula:  $nBu-NH-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$ , con una masa molar de 235 g, disponible de Evonik Degussa Company bajo el nombre comercial Dynasylan® 1189;
- gamma-aminosilano que tiene la fórmula:  $NH_2-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$  con una masa molar de 179,3g, disponible de Momentive Company bajo el nombre comercial Silquest® A-1110;
- gamma-aminosilano que tiene la fórmula:  $NH_2-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$  con una masa molar de 221,1 g, disponible de Momentive Company bajo el nombre comercial Silquest® A1100.

35 De acuerdo con 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 fórmula (V) en donde  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representa cada uno un grupo etoxi para mejorar la estabilidad frente a la humedad del correspondiente poliuretano que contiene sililo (P1).

Ventajosamente, la cantidad de aminosilano (D1) que reacciona con el poliuretano (C1) obtenida en la etapa a1) corresponde a una razón equivalente de número de moles -NCO/número de moles de (D1) que varía de 0,95 a 1.

- 5 En la práctica, la cantidad correspondiente de aminosilano (D1) introducida en el reactor se calcula a partir del número de moles de grupos -NCO comprendidos en el poliuretano (C1) obtenido en la etapa a1). Este número, que se calcula y/o determina por análisis del poliuretano (C1), comprende grupos terminales -NCO del poliuretano (C1) y los grupos -NCO de 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), que incluyen las funciones de los monómeros de isocianato (B1) que no han reaccionado durante la reacción de policondensación de la etapa a1).

Preferiblemente, la etapa b1) se realiza a una temperatura que oscila entre 40 y 100°C.

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

*Etapa b2) en el procedimiento de fabricación (P2)*

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

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

- 20 A modo de ejemplo, se pueden mencionar:

- poliéster polioles de origen natural tal como aceite de ricino;
- poliéster polioles resultantes de condensación:
  - o de uno o más polioles alifáticos (lineales, ramificados o cíclicos) o aromáticos, tales 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
  - o uno o más ácidos policarboxílicos o sus ésteres o derivados anhídridos tales como el ácido 1,6-hexanodioico, ácido dodecanodioico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido 1,18-octadecanodioico, ácido ftálico, ácido succínico y mezclas de esos ácidos, un anhídrido insaturado tal como anhídrido maleico o ftálico, o una lactona tal como caprolactona.

Muchos de esos productos están disponibles comercialmente.

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

- 35 - KURARAY® Polyol P-1010, disponible de Kuraray Company, que deriva de la condensación de ácido adípico y 6-metil-1,5-pentil diol con un peso molecular de 1.000 Da, un índice de hidroxilo de 112 y que es líquido a temperatura ambiente,
- TONE® 0240 (disponible de Union Carbide) que es una policaprolactona que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 Da, un  $I_{OH}$  igual a 56, y un punto de fusión de aproximadamente 50°C,
- 40 - DYNACOLL® 7381 que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.500 Da, un  $I_{OH}$  igual a 30, y un punto de fusión de aproximadamente 65°C,
- DYNACOLL® 7360 que deriva de la condensación de ácido adípico con hexanodiol, un peso molecular de aproximadamente 3500 Da, un  $I_{OH}$  igual a 30, y un punto de fusión de aproximadamente 55°C,
- DYNACOLL® 7330 con un peso molecular de aproximadamente 3.500 Da, un  $I_{OH}$  igual a 30, y un punto de fusión de aproximadamente 85°C,
- 45 - DYNACOLL® 7363 que deriva de la condensación de ácido adípico con hexanodiol, que tiene un peso molecular de aproximadamente 5.500 Da, un  $I_{OH}$  igual a 21 y un punto de fusión de aproximadamente 57°C,

Los productos DYNACOLL® están disponibles de EVONIK Company.

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

Preferiblemente, el poliéster polioliol utilizado en la etapa b2) tiene una funcionalidad -OH que varía de 2 a 3, siendo particularmente preferida una funcionalidad de 2.

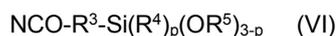
5 Durante la etapa b2), el poliuretano (C2) reacciona con un exceso de poliéster polioliol (D2) en términos de grupos funcionales equivalentes. Preferiblemente, las cantidades de reaccionante corresponden a una razón equivalente de -NCO/-OH que varía de 0,10 a 0,80, definiéndose dicha razón equivalente como previamente. Las cantidades en peso de los reaccionantes que deben alimentarse al reactor se determinan sobre la base de esta razón, así como, con respecto al poliéster polioliol, en su índice de hidroxilo  $I_{OH}$  cuya definición es idéntica, *mutatis mutandis*, a la definición proporcionada previamente para los poliéter polioles.

10 Preferiblemente, el poliéster polioliol 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 verde" del poliuretano obtenido al final.

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

15 *Etapa c2) en el procedimiento de fabricación (P2)*

De acuerdo con 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):



20 en donde:

- $R^3$  representa un radical divalente alquilenol lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- $R^4$  y  $R^5$ , 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  $R^4$  (o  $R^5$ ), de que estos radicales sean idénticos o diferentes;
- 25 -  $p$  es un número entero igual a 0, 1 o 2.

El isocianatosilano de 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 de Wacker Company.

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

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

#### Resina taquificante

35 Con respecto a las resinas taquificantes que se incluyen en la composición adhesiva, la expresión "resina taquificante compatible" significa una resina taquificante que, cuando se mezcla en proporciones de 50%/50% en peso con el polímero que contiene sililo proporciona una mezcla sustancialmente homogénea.

De acuerdo con una realización de la invención, la resina taquificante se elige entre:

- (i) resinas de terpeno modificadas con fenol,
- (ii) resinas hidrocarbonadas,
- 40 (iii) resinas de éster de colofonia, y
- (iv) resinas acrílicas.

De acuerdo con una realización, las resinas de terpeno modificadas con fenol tienen un punto de reblandecimiento de 110°C a 130°C.

De acuerdo con una realización, las resinas hidrocarbonadas tienen un punto de reblandecimiento de 70 a 120°C.

45 De acuerdo con 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 taquificante se puede medir de acuerdo

con la norma ASTM E28.

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

De acuerdo con una realización, las resinas hidrocarbonadas se seleccionan entre:

- 5 - resinas obtenidas por un procedimiento que comprende la polimerización de  $\alpha$ -metil-estireno, incluyendo también posiblemente dicho procedimiento una reacción con fenoles,
- 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,
- 10 - resinas de terpeno, generalmente resultantes de la polimerización de hidrocarburos de terpeno tal como, por ejemplo, monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts,
- copolímeros basados en terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, [alfa]-metilestireno/terpeno y viniltolueno/terpeno.

15 De acuerdo con una realización, las resinas de éster de colofonia se seleccionan entre colofonias naturales o modificadas, tales como, por ejemplo, la colofonia extraída de goma de pino, la colofonia de madera extraída de raíces de árboles y sus derivados que están hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles tales como glicerol.

20 De acuerdo con una realización, el peso molecular de una resina no acrílica i), ii) o iii) como se describe previamente 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.

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

De acuerdo con 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 di-octilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, diacetona-acrilamida, 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-metoxi, metacrilato de 2-metoxi, acrilato de 2-(2-etoxietilo), 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-vinil pirrolidona de o N-vinil lactama.

40 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.

De acuerdo con una realización, las resinas acrílicas se seleccionan entre polímeros que contienen al menos una porción de cadena o función (met)acrílica y al menos una porción de cadena hidrocarbonada, dichos polímeros pueden estar en forma de copolímeros, o polímeros injertados, que han reaccionado o en bloque.

45 Aquellas resinas tienen una viscosidad medida a 100°C significativamente superior o igual a 100 Pa.s, e inferior o igual a 100 Pa.s a 150°C. Las resinas de tipo (iv) pueden comprender unidades repetitivas de al menos un monómero hidrocarbonado y al menos un monómero de acrilato. Los monómeros hidrocarbonados se seleccionan del grupo que consiste en estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, indeno, metilindeno, divinilbenceno, dicitlopentadieno y metil-dicitlopentadieno, y monómeros polimerizables contenidos en corrientes disponibles piperilénica C5, de isopreno C5 y aromáticas C9 de la industria petroquímica. Esos monómeros hidrocarbonados se polimerizan normalmente juntos a varias razones mediante polimerización catiónica utilizando catalizadores ácidos de Lewis. Los monómeros de acrilato tienen la fórmula general  $Ra-CH=CRb-COORc$  en donde Ra, Rb, Rc 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,

5 acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de n-heptilo, metacrilato de n-heptilo, (met)acrilato de 2-metil-heptilo, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de iso-nonilo, (met)acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, metacrilato de isodecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de isobornilo, 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, maleato de di-n-butilo, maleato de di-octilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, diacetona acrilamida, acrilamida, metacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato 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, 2-metoxi acrilato, 2-metoxi metacrilato, acrilato de 2-(2-etoxietoxietilo), acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, 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, sal de sodio de sulfonato de 1-aliloxi-2-hidroxipropilo, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, los monómeros hidrocarbonados se seleccionan entre el grupo de monómeros aromáticos o monómeros polimerizables de la corriente aromática C9 de fuentes petroquímicas; de dicitlopentadieno o monómeros polimerizables de la corriente de C5-piperileno o C5-isopreno de fuentes petroquímicas.

20 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 de la temperatura ambiente hasta 180°C, el intervalo de pesos moleculares en el peso promedio 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.

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

30 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 monómeros o en las cadenas poliméricas.

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

35 resinas de tipo (i): DERTOPHENE® H150 disponible de DRT company con un peso molecular Mn igual a alrededor de 630 Da, DERTOPHENE® T con un peso molecular igual a alrededor de 500 Da disponible de la misma compañía;

40 resinas de tipo (ii): NORSOLENE® W110 disponible de Cray Valley, que se obtiene por polimerización de alfa-metilestireno sin la acción de fenoles, con un peso molecular promedio en número de 1.000 Da y un punto de reblandecimiento de 110°C, NORSOLENE® W80 es de la misma estructura que 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 pentaeritrol disponible de Arizona Chemical y que tiene un peso molecular Mn de alrededor de 1.700 Da,

Resinas de tipo (iv):

- 45 - KOLON® PX95 (disponible de Kolon Industries Inc.) o la resina Eastman® descrita en el documento US 7.332.540 (formulación 1, tabla 3, columna 14), que son polímeros que contienen al menos una función o porción de cadena (met)acrílica y al menos una porción de cadena hidrocarbonada, dichos polímeros pueden estar en forma de copolímeros, o polímeros injertados que han reaccionado o en bloque,
- 50 - Acronal® 4F disponible de BASF Company, Alemania, como resultado de la polimerización de monómeros de acrilato de butilo.

Catalizador

55 El catalizador de curado que se puede utilizar 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 tales catalizadores, derivados orgánicos de titanio tales como el acetil acetato de titanio (disponible comercialmente bajo el nombre TYZOR® AA75 de DuPont), aluminio tales como quelato de aluminio (disponible comercialmente bajo el nombre K-KAT® 5218 de King Industries), aminas tales como 1,8-diazobicyclo [5,4,0] undec-7-eno o DBU.

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

5 La composición adhesiva curable también puede comprender hasta 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 del uso de la misma. Se puede mencionar, por ejemplo, el gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible bajo el nombre comercial SILQUEST® A-174 de US Momentive Performance Materials Inc.

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

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

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

20 - una etapa de mezclado en un ambiente sin aire, preferiblemente bajo una atmósfera inerte, el polímero que contiene sililo con las resinas taquificantes, a una temperatura de 50 a 170°C, preferiblemente de 100 a 170°C; a continuación

- una etapa de enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura que oscila entre 50 y 90°C, y ventajosamente alrededor de 70°C; a continuación

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

30 Como se emplea en la presente memoria, se pretende que el término "artículo auto-adhesivo" incluya cualquier artículo que pueda unirse a una superficie solo por la acción de una presión con la mano o con un equipo, sin el uso de adhesivos adicionales. También debe entenderse por "artículo auto-adhesivo" un adhesivo sensible a la presión. Aquellos artículos destinados a la exposición de una superficie PSA pasa su uso en la fijación a otras superficies para cerrar, mantener, sujetar o simplemente inmovilizar, exponer formas, logotipos, imágenes o información. Aquellos artículos se pueden utilizar en muchos campos, tales como los campos de la medicina, prendas de vestir, embalajes, automoción o construcción. Se pueden moldear de acuerdo con su aplicación final, por ejemplo, en forma de cintas, tales como cintas industriales, cintas de bricolaje, cintas de una sola cara o de doble cara, cintas de doble cara fabricadas con un solo portador o múltiples portadores o sin portadores, cintas fabricadas con portadoras específicos, tales como espumas de celdas abiertas o cerradas, rejillas o redes de material compuesto o textiles o extrusionadas o laminadas, o en forma de etiquetas, vendas, vendajes para heridas, ampollas, almohadillas de electrodos, apósitos, parches, almohadillas gruesas recubiertas con PSA, cintas o etiquetas para señalización vial, películas de PSA para arte gráfico.

40 El sustrato puede ser cualquier material que tenga una tasa de transmisión de vapor de agua (MVTR) superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 2.000 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 3.000 g/m<sup>2</sup>/24h. Preferiblemente, la MVTR del sustrato es superior o igual a la MVTR de la capa adhesiva.

De acuerdo con una realización (no de acuerdo con la invención), no hay sustrato además del material adhesivo, utilizado como tal como artículo de PSA de doble cara.

45 De acuerdo con una realización de la invención, el sustrato se elige entre poliéster, poliuretano, amida en bloque de poliéster o materiales de polietileno porosos. El sustrato puede ser de materiales tejidos o no tejidos.

Los ejemplos de tales materiales se preparan a partir de:

- Materiales de poliuretano Estane™ 58309NAT022 (B.F. Goodrich, Cleveland, Ohio),
- Poliuretano Rucothane™ o poliéster elastomérico HytreFM 4056 (DuPont, Wilmington, Del.),
- 50 - Poliéter amida en bloque Pebax™ 2533 o 3533 (Arkema, París, Francia).

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

Como se emplea en la presente memoria, la "capa adhesiva" es la composición adhesiva curada.

En la presente memoria, por "curado" se debe entender "entrecruzamiento", a una razón molar que es suficiente para proporcionar las funciones requeridas en condiciones específicas de uso.

5 De acuerdo con una realización de la invención, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> tiene una MVTR superior o igual a 300 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, más particularmente superior o igual a 2.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento inferior o igual a 30 g/m<sup>2</sup>, tiene una MVTR superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 750 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

10 De acuerdo con una realización, la capa adhesiva que tiene un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup> tiene una MVTR superior o igual a 100 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 200 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 400 g/m<sup>2</sup>/24h, más particularmente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

15 Otro objeto de la invención es un artículo auto-adhesivo que comprende al menos un sustrato transpirable que tiene una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, en donde al menos una cara de dicho sustrato está recubierta con una capa adhesiva obtenida curando una composición adhesiva como se ha descrito previamente.

Preferiblemente, la capa adhesiva es continua o casi continua.

Algunas de esas composiciones se describen en los documentos WO 2009/106699 y EP 2336 208 pero la capa adhesiva obtenida curando esas composiciones adhesivas no está asociada con un sustrato transpirable.

20 De acuerdo con una realización, el artículo auto-adhesivo tiene una capa adhesiva transpirable, caracterizándose dicha capa adhesiva transpirable por una MVTR superior o igual a 300 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup>.

25 De acuerdo con una realización, el artículo auto-adhesivo tiene una capa adhesiva transpirable, caracterizándose dicha capa adhesiva transpirable por una MVTR superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 750 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, aún más preferiblemente superior o igual a 1.500 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento inferior a 30 g/m<sup>2</sup>.

De acuerdo con una realización, el artículo auto-adhesivo tiene una capa adhesiva transpirable, caracterizándose dicha capa adhesiva transpirable por una MVTR superior o igual a 100 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 200 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 400 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup>.

30 El artículo auto-adhesivo de la invención satisface los requisitos técnicos para un adhesivo sensible a la presión que son:

- un resultado de ensayo de desprendimiento superior o igual a 0,39 N/cm, preferiblemente con un desprendimiento limpio,
- 35 - una resistencia a la cizalladura bajo 1 kg a temperatura ambiente superior o igual a 10 minutos, preferiblemente superior o igual a 60 minutos, más preferiblemente superior o igual a 1 día,
- una adherencia de bucle superior o igual a 0,79 N/cm, preferiblemente con un desprendimiento limpio. Preferiblemente, esos ensayos se inician al menos 24 h después de curar el recubrimiento de PSA.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para elaborar el artículo auto-adhesivo de la invención, que comprende las etapas de:

40 (a) acondicionar la composición adhesiva como se ha definido previamente a una temperatura de 20 a 160°C; a continuación

(b) aplicar como recubrimiento la composición adhesiva obtenida en la etapa a) sobre una superficie portante; a continuación

45 (c) curar la composición adhesiva aplicada como recubrimiento, calentando el sustrato recubierto a una temperatura de 20 a 200°C.

opcionalmente,

(d) laminar la capa adhesiva curada sobre un sustrato que tenga una tasa de transmisión de vapor de agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

50 La etapa (b) de recubrimiento del sustrato se lleva a cabo utilizando dispositivos de recubrimiento conocidos, tales como por ejemplo una matriz de labios o una matriz de tipo recubrimiento de cortina, o también un rodillo. Se emplea

un peso por unidad de área de composición adhesiva que varía de 3 a 2.000 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 5 a 500 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de 10 a 250 g/m<sup>2</sup>.

La superficie portante está adaptada para portar la composición adhesiva. La superficie portante puede ser un protector desprendible o una película o entramado portador.

5 De acuerdo con una realización, la superficie portante es una superficie siliconada.

Preferiblemente, el recubrimiento es continuo o casi continuo.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva recubierta se somete adicionalmente a una etapa de tratamiento en una atmósfera húmeda caracterizada por su nivel de humedad. Preferiblemente, la atmósfera de humedad es una atmósfera en la que de 5 a 100% de las moléculas son moléculas de agua, preferiblemente de 10% a 90%, más preferiblemente de 15% a 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, la temperatura de calentamiento y de la humedad.

15 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 proporciona el sustrato que está recubierto con una fuerza adhesiva y pegajosidad deseables.

Otro objeto de la descripción es una composición adhesiva que comprende:

20 - al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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,

- al menos una resina taquificante compatible seleccionada entre polímeros que contienen al menos una parte o cadena de función (met)acrílica y al menos una porción de cadena hidrocarbonada,

- al menos un catalizador.

25 Los polímeros que contienen al menos una función o porción de cadena(met)acrílica y al menos una porción de cadena hidrocarbonada pueden estar en forma de copolímeros, polímeros injertados o que han reaccionado o en bloque,

El polímero que contiene sililo de la composición adhesiva puede ser el mismo que se ha descrito previamente.

El catalizador puede ser el mismo que se ha descrito previamente.

De acuerdo con una realización, la resina taquificante se selecciona entre:

30 - una mezcla de resinas acrílicas de estireno y resinas de éster de colofonia, y

- un polímero dicitopentadieno-acrílico, pudiendo estar dicho polímero en forma de un copolímero, polímeros injertados o que han reaccionado o en bloque.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva comprende:

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

- de 15 a 80%, preferiblemente de 25 a 70% en peso de al menos una resina taquificante,

- de 0,01 a 3%, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso de al menos un catalizador.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva se puede utilizar de acuerdo con la presente invención.

40 De acuerdo con una realización, la composición adhesiva proporciona, después del curado, una capa adhesiva que tiene una MVTR superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 750 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, en particular para un peso de recubrimiento inferior o igual a 30 g/m<sup>2</sup>.

### Ejemplos

Descripción de los productos utilizados en las composiciones de los ejemplos:

45 ▪ Desmoseal® XP2636 es un material de poliéter terminado en silano disponible de Company Bayer, Alemania,

con una viscosidad de 35.000 mPa.s a 23°C (según la norma ASTM D1236), y una resistencia a la tracción de 0,77 MPa y elongación a la rotura del 133% en el ensayo de tracción realizado según la norma ISO 37 a temperatura ambiente.

5     ▪         SPUR® 1050MM es un poliuretano terminado en silano disponible de Company Momentive, Alemania, con una viscosidad de 35.000 mPa.s a 23°C (según la norma ASTM D1236), y una resistencia a la tracción de 0,68 MPa y una elongación a la rotura del 150% en el ensayo de tracción realizado según la norma ISO 37 a temperatura ambiente.

10    ▪         XPS 18446 se produce como se describe en la solicitud de patente US20110052912 como polímero A con una viscosidad final de aproximadamente 55.000 mPa.s (según la norma ASTM D1236) y una resistencia a la tracción de 0,83 MPa y una elongación a la rotura del 230% en el ensayo de tracción realizado según la norma ISO 37 a temperatura ambiente.

▪         Poly15 (polímero que contiene sililo de tipo P2) se produce de acuerdo con el siguiente procedimiento:

15     •         Etapa (a2): síntesis de un poliuretano con grupos terminales 2-NCO y uno o más bloques de poliéter: Se cargaron 96,89 g de poliéter polioliol Acclaim® 12200, con un peso molecular en número de 12000Da, un índice de hidroxilo de 10 mg KOH/g (correspondiente a un número equivalente de funciones -OH igual a 0,178 mmol/g) en un reactor cerrado de 250 ml, equipado con un agitador, medios de calentamiento, termómetro y conectado a una bomba de vacío. El material se calienta a 80°C y se mantiene a una presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para deshidratar el poliéter polioliol.

20     A continuación, se introducen en el reactor 0,1 g de un catalizador de carboxilato de bismuto/zinc (Borchi Kat ® VP0244 disponible de Borchers GmbH Company) diluido en un disolvente de metilacetona al 90% en peso, y 3,01 g de diisocianato de isoforona (que contiene 37,6% en peso de funciones NCO). La mezcla se mantiene a presión atmosférica y se calienta a 90°C. Las cantidades introducidas corresponden por lo tanto a una razón NCO/OH igual a 1,56. Se deja que la reacción de poliadición dure 3 horas para obtener 100 g de un poliuretano con un contenido de función NCO (seguido de una titulación potenciométrica) igual a 9,71 mmol/g, correspondiente al consumo de todas las funciones hidroxilo originadas a partir de la cantidad inicial de poliéter polioliol.

30     •         Etapa (b2): síntesis de un poliéter en bloque de poliuretano y poliéster terminado con grupos terminales -OH:

35     Se carga 11,52 g de poliéster polioliol Kuraray® P1010 (con un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g correspondiente a una función de número de OH equivalente igual a 1,99 mmol/g) en un reactor cerrado de 250 ml equipado con un agitador, medios de calentamiento, termómetro y conectado a una bomba de vacío. El material se calienta a 80°C y se mantiene a una presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para deshidratar el poliéster polioliol.

A continuación, se introducen 85,38 g de poliéster diolítico y prepolímero de poliuretano obtenido en la etapa (a2), lo que corresponde a una razón NCO/OH de 0,6.

40     A continuación, el reactor se mantiene bajo una presión reducida de 20 mbar y se calienta a 100°C, y la reacción de poliadición progresa durante 3 horas hasta que se completa el consumo del poliuretano -NCO de la etapa (a2), detectado por la desaparición progresiva del área del pico de NCO mediante análisis espectroscópico infrarrojo.

Esto da como resultado 96,9 g de poliuretano con un contenido de funciones -OH de 14,74 mmol/g.

45     •         Etapa (c2): síntesis de un poliéter en bloque de poliuretano y poliéster con grupos terminales alcoxi sililo:

A continuación, se introducen 3,1 g de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano (que contiene 19,9% en peso de funciones NCO) en el reactor una vez completada la etapa (b2), lo que conduce a una mezcla en la que la razón de funciones NCO/OH es igual a 1.

50     A continuación, el reactor se mantuvo bajo una atmósfera inerte a 100°C durante 90 minutos hasta que se produjo la reacción completa, detectada por la desaparición del área del pico de NCO mediante análisis de infrarrojos.

Se obtienen 100 gramos de un poliéter en bloque de poliuretano y poliéster con grupos terminales alcoxi sililo. La viscosidad de este material resultante se mide con un viscosímetro Brookfield RTV a 23°C y a una velocidad de 20 rpm con un husillo 6, a 70.000 mPa.s

55     ▪         Poly5 (correspondiente al polímero de tipo P1 que contiene sililo)

Este polímero se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito previamente para el polímero P1.

- Etapa (a1): preparación de un poliuretano (C1) que tiene grupos terminales -NCO. Se hace uso de:
  - como poliéter polioliol (A1): polipropilenglicol difuncional (PPG) que tiene un peso molecular de 4.000 Da y un índice de hidroxilo igual a 28 mg KOH/g;

- como diisocianato (B1): diisocianato de isoforona (IPDI) que contiene 37,6% p/p de grupos -NCO (que corresponde a un número equivalente de funciones -NCO igual a 8,95 mmol/g).

5 Se introducen 84,89 g de poliéter polioliol (A1) en un reactor cerrado de 250 ml, equipado con un agitador, medios de calentamiento, un termómetro y conectado a una bomba de vacío. A continuación, el reactor se calienta a 80°C y se mantiene a presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para deshidratar el poliéter polioliol.

Los autores de la presente invención introducen en el reactor mantenido a presión atmosférica y calentado a 90°C:

10 - 4,2 mg de un catalizador de bismuto/carboxilato de zinc (Borchi® Kat VP0244 de Borchers GmbH Company), y

- 8,70 g de IPDI (que contiene 37,6% p/p de grupos -NCO), las cantidades introducidas corresponden a una razón NCO/OH igual a 1,8.

La reacción de poliadición continúa durante 4 horas, hasta el consumo total de las funciones hidroxilo del poliéter polioliol.

15 El contenido de NCO (expresado en % peso/peso) del producto (C1) es seguido por una titulación potenciométrica con una amina, hasta que se obtiene el valor objetivo de 1,6% p/p.

20 • Etapa (b1): preparación del poliuretano que contiene sililo "Poly5". Los autores de la presente invención introducen en el reactor al final de la etapa (a1) 6,40 g de gamma-aminosilano (D1) Silquest® A1110, correspondiente a una razón NCO/NR<sup>8</sup> igual a 1.

A continuación, el reactor se mantiene a una atmósfera inerte a 100°C durante 1,5 horas, hasta que se logra la reacción completa (detectada por la desaparición de la banda NCO en el análisis infrarrojo).

Los autores de la presente invención obtienen 100 g de polímero que contiene sililo "Poly5" que tiene una viscosidad a 23°C medida por un viscosímetro Brookfield RTV igual a 96 Pa.s.

25 • Poly3 (correspondiente a un polímero de tipo P1 que contiene sililo)

• Etapa (a1) preparación de un poliuretano (A)- con grupos terminales -NCO:  
Se hace uso de:

- como poliéter polioliol (A2): Voranol® EP1900 con un índice de hidroxilo igual a 28 mg KOH/g (correspondiente a un número equivalente de función -OH igual a 0,50 mmol/g), y

30 - como diisocianato (B2): un IPDI que contiene 37,6% p/p de grupo -NCO (que corresponde a un número equivalente de funciones -NCO igual a 8,95 mmol/g).

Se cargaron 81,85 g de poliéter polioliol (A2) (es decir, 40,85 mmol de funciones -OH) en un reactor cerrado de 250 ml, equipado con un agitador, medios de calentamiento, termómetro y conectado a una bomba de vacío. La mezcla se calienta a 80°C y se mantiene a una presión reducida de 20 mbar durante 1 hora para deshidratar el poliéter polioliol.

35 A continuación, los autores de la presente invención introducen en el reactor mantenido a presión atmosférica y calentado a 90°C:

- 0,1 g de un catalizador de bismuto/carboxilato de zinc (Borchi Kat ® VP0244 de Borchers GmbH Company) diluido con 90% en peso de MEK y

- 8,19 g de IPDI (es decir, 73,32 mmol de funciones NCO)

40 Las cantidades introducidas corresponden, por lo tanto, a una razón NCO/OH igual a 1,8. La reacción de poliadición continuó durante 4 horas hasta el consumo completo de los grupos hidroxilo del poliéter polioliol, para así obtener 90,14 g de un poliuretano que tiene grupos terminales -NCO (C2), que corresponde a aproximadamente 32,5 mmol de funciones NCO.

45 El contenido de funciones NCO (expresado en % p/p) del producto formado durante la reacción es seguido por una titulación potenciométrica con una amina, hasta que se alcanza el valor objetivo correspondiente a 1,52%.

A continuación, los autores de la presente invención introducen en el reactor, 5,85 g de Unilin® 425 (un mono-alcohol polimérico lineal de estructura C<sub>14</sub>-C<sub>54</sub>, de I<sub>OH</sub> = 98 mg KOH/g y punto de fusión = 91°C, disponible de Baker Petrolite), lo que corresponde a una razón NCO/OH igual a 1,44.

50 El reactor se mantuvo a continuación a una atmósfera inerte a 100°C durante 1,5 horas hasta que se logra una reacción completa (detectada por la desaparición de la banda NCO en el análisis infrarrojo).

Esto proporciona 95,98 g de un poliuretano (E2) que tiene un grupo terminal -NCO, que representa aproximadamente 22,28 mmol de funciones NCO.

- Etapa (b1) preparación de poliuretano "Poly3" que contiene sililo (tipo P1):  
Los autores de la presente invención introducen a continuación en el reactor al final de la etapa a1), 4 g de aminosilano SILQUEST® A1110 (masa molecular = 179 g/mol), lo que corresponde a una razón final de NCO/OH igual a 1.

A continuación, el reactor se mantuvo en una atmósfera inerte a 100°C durante 1,5 horas hasta que se logra una reacción completa (detectada por la desaparición de la banda NCO en el análisis infrarrojo).

Los autores de la presente invención obtienen 100 gramos de un poliuretano que contiene sililo "Poly3". Su viscosidad a 50°C medida por un Brookfield RTV fue de 57 Pa.s.

- Acronal DS3500 es una resina taquificante (tipo iv) disponible de company BASF, Alemania, que comprende monómeros de acrilato de metilo al 91% en peso y ácido acrílico al 9% en peso analizado por RMN de protón y carbono.

- Acronal® 4F es una resina taquificante (tipo iv) disponible de company BASF, Alemania, como resultado de la polimerización de monómeros de acrilato de n-butilo.

- Kolon PX95 es un producto de la copolimerización de monómeros de tipo C5 (68% en peso) con monómeros acrílicos (ácido acrílico 4% en peso, acrilato de butilo al 28% en peso analizado por RMN de protón y carbono), disponible de Company Kolon Industries, Inc., Corea. Tiene un punto de reblandecimiento de 100°C, un índice de acidez de 20 mg de KOH/g según la norma de ensayo de análisis ASTM D974 y un peso molecular promedio de 720 en número analizado por cromatografía de penetración en gel. Su viscosidad a 100°C es significativamente superior a 100 Pa.s.

- Resina Eastman descrita en el documento US 7.332.540 (formulación 1, tabla 3, columna 14) es una resina taquificante (tipo iv) producida como se describe en el documento de patente US 7.332.540. Sus características se muestran en la tabla 3, columnas 14 y 15, que están compuestas por monómero de estireno al 61% en peso, acrilato de 2-etilhexilo al 31% en peso y ácido acrílico al 9% en peso. También contiene menos de 2% en peso de peróxido de diterbutilo. Su punto de reblandecimiento es de 100°C y su índice de acidez es de 60 mg KOH/g. Su peso molecular en promedio z es de 15.000 Daltons. Su viscosidad a 100°C es significativamente superior a 100 Pa.s

- Los monómeros de acrilato de 2-etilhexilo, monómeros de ácido acrílico y melamina formaldehído están disponibles de Aldrich France.

1) Preparación de las composiciones adhesivas.

1-1) Ejemplo A (composición de referencia descrita en la tabla 1)

El Ejemplo A es un polímero acrílico a base de disolvente preparado utilizando los ingredientes enumerados en la tabla 1.

Se purgó con nitrógeno 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, la camisa de calentamiento se ajustó a 80°C y se añadió la carga inicial de disolvente (acetato de etilo), aproximadamente el 70% de la cantidad total de disolvente. El mecanismo de agitación se ajustó a 125 revoluciones por minuto. Se añadió una mezcla de monómeros en una pequeña cantidad (alrededor del 15% de la cantidad total de monómeros) como carga de monómero inicial, y se mezcló durante diez minutos, y el contenido del reactor se calentó a reflujo. A continuación de la puesta en marcha (70°C), el lote se mantuvo durante 15 minutos, con agitación. La introducción del monómero se ajustó a aproximadamente 3 g/minuto y la temperatura del lote se mantuvo a 70-80°C. A continuación de añadirse la alimentación de monómero completa, el contenido del reactor se mantuvo durante una hora, con agitación. A continuación, se añadió el catalizador (melamina formaldehído). La carga final de disolvente se añadió para alcanzar un nivel calculado de contenido de polímero de 35% en el disolvente, y los contenidos del reactor se enfriaron y se descargaron.

1-2) Ejemplo 1 a 14 (composición descrita en la tabla 1 y la tabla 1bis)

Las composiciones que aparecen en las tablas 1 y 1bis a continuación se preparan introduciendo primero la resina taquificante en un reactor de vidrio a vacío y calentando a alrededor de 160°C. A continuación, una vez que la resina está completamente fundida, se añade el polímero que contiene silano.

La mezcla se agita a vacío durante 15 minutos, después se enfría a 70°C. A continuación, se introduce el catalizador (K-KAT® 5218). La mezcla se mantiene a vacío y se continúa agitando durante otros 10 minutos.

La mezcla a escala de laboratorio se coloca en un cartucho cerrado con dos copas y agentes antihumedad para evitar el curado incontrolado.

ES 2 728 431 T3

Tabla 1: composiciones

(% en peso)	A	1	2	3	4	5	6	7
Dertophene® H150		48						
Norsolene® W110					48			
Norsolene® W80			48					
Sylvalite® RE100				24				48
Resina Eastman®								
Kolon® PX95						48	33	
Acronal® 4F				24				
Ac Resin® DS3500							15	
XPS® 18446		50	50	50	50	50	50	50
monómero de acrilato de 2-etilhexilo	31,5							
Ácido acrílico	2,1							
melamina formaldehído	1,4							
acetato de etilo	65							
catalizador		2	2	2	2	2	2	2

Tabla 1bis: Composiciones

(% peso)	8	9	10	11	12	13	14
Dertophene® H150	48	48					
Sylvalite® RE100							24
Resina Eastman®							24
Kolon® PX95			33	33	33	33	
Ac Resin® DS3500			15	15	15	15	
SPUR® 1050MM		50	50				
Desmoseal® XP2636	50						
"Poly15"				50			
"Poly5"					50		

(% peso)	8	9	10	11	12	13	14
"Poly3"						50	50
catalizador	2	2	2	2	2	2	2

2) La preparación de los productos laminados sometidos a ensayo sobre sustrato PET para evaluaciones de rendimiento técnico y en sustrato no tejido (NW) para evaluación de transpirabilidad, realizándose dicho sustrato NW disponible comercialmente de Dounor company, Francia, con un procedimiento de hilado de filamentos continuos de fibras de polipropileno con un peso de recubrimiento de 15 g/m<sup>2</sup>, y con una MVTR igual a 7.000g/24h/m<sup>2</sup>, estando dichos sustratos recubiertos con la composición adhesiva de acuerdo con el párrafo 1), con un peso de recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup>, 35 g/m<sup>2</sup> o 50 g/m<sup>2</sup> a escala de laboratorio.

2-1) Productos laminados con Ejemplo A:

A continuación de la polimerización, el adhesivo húmedo se aplicó como recubrimiento con un protector desprendible siliconado con la ayuda de una barra de Meier y un recubridor manual con una velocidad controlada para obtener el peso de recubrimiento objetivo. Una vez que se realiza el recubrimiento, se almacena en un área ventilada durante 10 minutos a temperatura ambiente, y después se seca a 120°C durante 5 minutos en un horno ventilado adaptado al producto a base de disolvente. A continuación, la capa recubierta se lamina sobre el portador no tejido NW o PET de 50 µm. Todos los productos laminados se almacenaron durante un mínimo de 1 semana antes del ensayo en una sala climática a 23°C y 50% de humedad relativa.

2-2) Productos laminados con los ejemplos 1 a 14:

La composición adhesiva obtenida en 1) se precalienta a una temperatura entre 80°C y 100°C en un calentador de cartucho. A continuación, el adhesivo se extrusiona a través de un troquel de ranura con el peso de recubrimiento deseado con la ayuda de una bomba. Se aplicó el adhesivo a través de un troquel de ranura sobre una película siliconada (o sobre un papel desprendible) con un peso de recubrimiento controlado de 20 g/m<sup>2</sup> o 30 g/m<sup>2</sup> o 50 g/m<sup>2</sup>.

El recubrimiento se coloca en un horno ventilado que contiene una pequeña cantidad de humedad a 120°C durante 8 minutos para el procedimiento de curado. Después del curado, el recubrimiento se lamina a continuación sobre el sustrato No Tejido o el sustrato PET de 50 µm. La presión laminada aplicada es de alrededor de 3 bares.

Ensayo de transpirabilidad:

Se hace uso de los productos laminados no tejidos producidos de acuerdo con el procedimiento descrito en el párrafo 2). En este ensayo se hace referencia a la norma NF EN 13726-2. El principio es el siguiente:

- El ensayo se realiza al menos 24 h después de la etapa de curado. Los productos laminados se almacenan durante 24 h en una sala controlada a 23°C y 50% de humedad relativa antes del ensayo;
- Las 5 copas de tasa de transmisión de vapor de agua se llenan con 20 ml de agua desionizada, 5 copas por ensayo;
- Se cortan o troquelan 5 discos de 50 mm de diámetro por ensayo adecuadamente en el producto laminado. A continuación, el papel desprendible se deslaminan y el recubrimiento de la superficie se inspecciona visualmente para confirmar que el adhesivo cubre el 100% del sustrato no tejido;
- cada disco está adherido a la parte superior de su copa de MVTR específica;
- la copa se cierra y los autores de la presente invención se aseguran de que el cierre sea a prueba de agua como se describe en la norma, con una junta y un sello de silicona;
- cada copa se pesa y se coloca en un horno incubador a 37°C con un contenido de humedad inferior al 20%. El peso se registra como: P<sub>inicial</sub>. Las copas se almacenan durante 24h en esta incubadora;
- cuando este tiempo termina, cada copa se pesa nuevamente y el peso se registra como: P<sub>final</sub>. A continuación, la MVTR se calcula con el siguiente cálculo:  $MVTR = (P_{inicial} - P_{final}) \times 1000$ .

Los resultados se indican en la tabla 2.

Tabla 2: resultados de transpirabilidad

	MVTR (g/m <sup>2</sup> /24h)		
	20 g/m <sup>2</sup>	35 g/m <sup>2</sup>	50 g/m <sup>2</sup>
A	820		
1	884	440	245
2	2.374		
3	2.675	1.573	
4	1.565	1.128	
5	1.655	1.169	
6	1.968	1.617	
7	2.296		
8		631	350
9	681	498	310
10	1.992	1.678	678
11	3.412		
12	2.296		
13	2.065		
14	1.254		

Ensayo de desprendimiento a 180° sobre una placa de acero inoxidable durante 20 minutos:

5 La resistencia adhesiva se evalúa mediante el ensayo de desprendimiento a 180° sobre una placa de acero inoxidable como se describe en el método Núm. 1 de FINAT publicado en el Manual Técnico de FINAT. 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y convertidores de etiquetas auto-adhesivas. El principio de este ensayo es el siguiente.

10 Se corta una muestra de ensayo en forma de una tira rectangular (25 mm × 175 mm) del portador de PET recubierto con la composición curada obtenida previamente. Esta muestra de ensayo, después de su preparación, se almacena durante 24 horas a una temperatura de 23°C y en una atmósfera con humedad de 50%. A continuación, se sujeta sobre dos tercios de su longitud a un sustrato constituido por una placa de acero inoxidable. El conjunto obtenido se deja durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se coloca en una máquina para ensayo de tracción capaz, comenzando desde el extremo de la tira rectangular que queda libre, de desprender o despegar la tira a un ángulo de 180° y con una tasa de separación de 300 mm por minuto. La máquina mide la fuerza requerida para despegar la tira bajo estas condiciones.

15 Los resultados correspondientes para un peso de recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup> se expresan en N/cm y se indican en la tabla 3.

Ensayo de adherencia (también conocido como ensayo de bucle o ensayo de adherencia de bucle):

La adherencia se evalúa mediante el ensayo de adherencia en bucle descrito en el método FINAT Núm. 9, cuyo principio es el siguiente.

5 Se corta una muestra de ensayo en forma de una tira rectangular (25 mm × 175 mm) del portador de PET recubierto con la composición curada obtenida previamente. Esta muestra de ensayo, después de su preparación, se almacena durante 24 horas a una temperatura de 23°C y en una atmósfera con una humedad de 50%. Los 2 extremos de esta tira están unidos para formar un bucle, cuya capa adhesiva se encuentra hacia afuera. Los 2 extremos unidos se colocan en la mordaza móvil de una máquina para un ensayo de tracción capaz de imponer una tasa de desplazamiento de 300 mm/minuto a lo largo de un eje vertical con la posibilidad de moverse hacia adelante y hacia atrás. La parte inferior del bucle colocado en posición vertical se pone primero en contacto con una placa de vidrio horizontal que mide 25 mm por 30 mm sobre un área cuadrada que mide alrededor de 25 mm por lado. Una vez que se ha producido este contacto, la dirección de desplazamiento de la mordaza se invierte. La adherencia es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle esté completamente despegado de la placa.

10 Los resultados correspondientes para un peso de recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup> se expresan en N/cm y se indican en la tabla 3. El perfil de fallo también se indica en la tabla 3.

Tiempo de resistencia de la junta adhesiva al cizallamiento estático a 23°C:

15 Se evalúa la estabilidad de la resistencia adhesiva del portador de PET recubierto con la composición curada, no más tarde de una hora después de su obtención, mediante un ensayo que determina el tiempo de resistencia de la junta adhesiva a la cizalladura estática a 23°C.

Se hace referencia, para este ensayo, al método FINAT Núm. 8. El principio es el siguiente.

20 Se corta una muestra de ensayo en forma de una tira rectangular (25 mm × 75 mm) de la capa de soporte de PET recubierta con la composición curada preparada previamente. Una porción cuadrada de 25 mm por lado ubicada en el extremo de la tira adhesiva se sujeta a una placa de vidrio. La placa de ensayo así obtenida se mantiene en posición vertical y la tira que queda libre está conectada a un peso de 1 kg. Bajo el efecto de este peso, la junta adhesiva que asegura la fijación de la tira a la placa se somete a un esfuerzo de cizalladura. Para controlar mejor este esfuerzo, la placa de ensayo se coloca de hecho para formar un ángulo de 2° con respecto a la vertical.

25 Se anota el tiempo necesario para que la tira se separe de la placa después de la rotura de la junta adhesiva bajo el efecto de este esfuerzo. Este tiempo se indica en la tabla.

Los resultados correspondientes para un peso de recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup> se muestran en la tabla 3.

Tiempo de resistencia de la junta adhesiva a la cizalladura estática a 90°C:

Se realiza el mismo ensayo que antes en los adhesivos, pero la placa de ensayo sometida a un peso de 1 kg se mantiene a una temperatura de 90°C.

30 Los resultados para un peso de recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup> se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados del ensayo para un recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup>

	Desprendimiento a 180 °C		Adherencia de bucle		Resistencia a la cizalladura a 90°C		Resistencia a la cizalladura a 23°C
	(N/cm)	tipo de fallo	(N/cm)	tipo de fallo	tiempo	tipo de fallo	tiempo
A	5,91	AF	8,27	AF	> 24h		> 24h
1	6,30	AF	11,02	AF	> 24h		> 24h
2	0,94	AF	1,38	AF	> 24h		> 24h
3	0,63	AF	2,13	AF	70h		14 días
4	2,95	AF	1,97	AF	45h		18 días
5	1,61	AF	3,98	AF	70h		11 días
6	2,36	AF	3,86	AF	70h		8 días

ES 2 728 431 T3

	Desprendimiento a 180 °C		Adherencia de bucle		Resistencia a la cizalladura a 90°C		Resistencia a la cizalladura a 23°C
	(N/cm)	tipo de fallo	(N/cm)	tipo de fallo	tiempo	tipo de fallo	tiempo
7	3,15	AF	3,35	AF	1h	AF	14 días
9	6,69	AF	10,63	AF	> 24h		> 24h
10	2,40	AF	4,13	AF	70h		11 días
11	1,57	AF	2,0	AF	> 20 min	AF	> 4h
12	0,43	AF	1,42	AF	> 1h	AF	14 días
13	0,53	AF	2,28	AF	> 1h		14 días
14	1,97	AF	2,76	AF	6h		> 24h

AF = Fallo del adhesivo.

## REIVINDICACIONES

1. La utilización de una composición adhesiva que comprende al menos un polímero que contiene sililo seleccionado 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, al menos una resina taquificante compatible y al menos un catalizador, para elaborar, después del curado, un artículo auto-adhesivo transpirable, en donde el artículo adhesivo comprende un sustrato y una capa adhesiva, dicho sustrato tiene una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.
2. La utilización según la reivindicación 1, en donde la composición adhesiva comprende:
- de 20 a 85% en peso, preferiblemente de 30 a 75% en peso de al menos un polímero que contiene sililo,
  - de 15 a 80% en peso, preferiblemente de 25 a 70% en peso de al menos una resina taquificante,
  - de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso de al menos un catalizador.
3. La utilización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina taquificante 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.
4. La utilización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina taquificante se selecciona entre resinas de terpeno modificadas con fenol, resinas hidrocarbonadas, resinas de éster de colofonia, resinas acrílicas y mezclas de las mismas.
5. La utilización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa adhesiva tiene un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> y una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 300 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, más particularmente superior o igual a 2.000 g/m<sup>2</sup>/24h.
6. La utilización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa adhesiva tiene un peso de recubrimiento inferior o igual a 30 g/m<sup>2</sup> y una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 750 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.
7. La utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa adhesiva tiene un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup> y una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 100 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 200 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente superior o igual a 400 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.
8. La utilización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sustrato tiene una Tasa de Transmisión del Vapor de Agua superior o igual a la Tasa de Transmisión del Vapor de Agua de la capa adhesiva.
9. Un artículo auto-adhesivo que comprende un sustrato que tiene una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h,
- en donde al menos una cara de dicho sustrato está recubierta con una capa adhesiva obtenida curando una composición adhesiva como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
- teniendo dicha capa adhesiva una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 300 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> y una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 100 g/m<sup>2</sup>/24h para un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup>.
10. Un artículo auto-adhesivo según la reivindicación precedente, en donde la capa adhesiva tiene un peso de recubrimiento inferior a 50 g/m<sup>2</sup> y una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 500 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 2.000 g/m<sup>2</sup>/24h.
11. Un artículo auto-adhesivo según la reivindicación 9, en donde la capa adhesiva tiene un peso de recubrimiento superior o igual a 50 g/m<sup>2</sup> y una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 200 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente superior o igual a 400 g/m<sup>2</sup>/24h, particularmente superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.
12. Un procedimiento para fabricar el artículo auto-adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende las etapas de:
- Acondicionar una composición adhesiva como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a una temperatura de 20°C a 160°C, a continuación
  - Aplicar como recubrimiento la composición adhesiva obtenida en la etapa a) sobre una superficie portante; a continuación

c) Curar la composición adhesiva recubierta calentando el sustrato recubierto a una temperatura de 20°C a 200°C;

d) opcionalmente,

5 e) Laminar la capa adhesiva curada sobre un sustrato que tiene una Tasa de Transmisión de Vapor de Agua superior o igual a 1.000 g/m<sup>2</sup>/24h.

13. Un procedimiento según la reivindicación precedente, en donde el curado se lleva a cabo en una atmósfera en la que de 5 al 100% de las moléculas son moléculas de agua, preferiblemente de 10 al 90% de las moléculas son moléculas de agua, más preferiblemente de 15 al 70% de las moléculas son moléculas de agua.