

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 862**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10	(2006.01)	C09J 123/10	(2006.01)
C08L 23/14	(2006.01)	C09J 123/14	(2006.01)
C08L 23/20	(2006.01)	C09J 123/20	(2006.01)
C08L 33/00	(2006.01)	C09D 151/00	(2006.01)
C08L 33/10	(2006.01)	C09J 151/00	(2006.01)
C08L 33/12	(2006.01)		
C08L 51/00	(2006.01)		
C09D 123/10	(2006.01)		
C09D 123/14	(2006.01)		
C09D 123/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2010 PCT/EP2010/052446**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10108753**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010 E 10706606 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2411463**

54 Título: **Masas de revestimiento para el revestimiento de superficies de poliolefina que contienen un inductor de la adherencia basado en copolímeros de poliolefina injertados con poli(met)acrilato**

30 Prioridad:
26.03.2009 DE 102009001886

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2020

73 Titular/es:
**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**KOHLSTRUK, STEPHAN;
MINDACH, LUTZ;
MAUS, STEFANIE;
BECKER, HINNERK GORDON y
BALK, SVEN**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 763 862 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

Masas de revestimiento para el revestimiento de superficies de poliolefina que contienen un inductor de la adherencia basado en copolímeros de poliolefina injertados con poli(met)acrilato

Campo de la invención

- 5 Poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, EPDM o poli- α -olefinas juegan un gran papel como material, p. ej., en la industria del envasado, la industria del automóvil o para la fabricación de piezas moldeadas tales como la carcasa de un aparato de telefonía móvil. La única desventaja de estos materiales fáciles de procesar y económicos son las propiedades de la superficie. Las poliolefinas no se pueden barnizar o pegar directamente. Para ello se requiere una imprimación o un tratamiento previo de otro tipo del material. La presente invención se refiere a un
- 10 nuevo inductor de la adherencia exento de halógeno y ácido para superficies de poliolefina que contiene poliolefinas amorfas, injertadas con (met)acrilatos. Un inductor de la adherencia tiene, frente a una imprimación, la ventaja de que después de la formulación solo se necesita una etapa del procedimiento para el revestimiento de la superficie de poliolefina.

Estado de la técnica

- 15 La modificación de la superficie de materiales muy no polares, tales como poliolefinas, se encuentra ya desde hace mucho tiempo en el foco de la investigación universitaria e industrial. Los polipropilenos o polietilenos no se pueden revestir directamente con aglutinantes polares tal como forma la base de la mayoría de los adhesivos o barnices. La adherencia de polímeros, tales como poliésteres, poliamidas, poliácridatos, polimetacrilatos o poliuretanos sobre poliolefinas es por ello, por norma general, demasiado baja. Por lo tanto, las películas de poliolefina, para la
- 20 polarización de la superficie, se someten por lo tanto la mayoría de las veces antes del revestimiento a un tratamiento corona, altamente energético. Sin embargo, un procedimiento de este tipo no se puede aplicar a piezas moldeadas con cantos y superficies conformadas de manera irregular. Aquí solo existe la posibilidad de un flameado que es complejo de llevar a cabo y que en el caso de objetos conformados de manera particularmente irregular, conduce a menudo en la zona de los cantos a malos resultados. Resultados mejores se han de alcanzar, por lo
- 25 tanto, con una solución polimérica a aplicar bien, que se utilice como agente de imprimación.

Agentes de imprimación de este tipo se basan a menudo en parafinas o polímeros halogenados. Véase, para ello, por ejemplo, el documento DE 100 11 384 en el que se describen polidiclorobutadienos. La adherencia de sistemas de este tipo no es, sin embargo, lo suficientemente buena como para que se pueda renunciar por completo a un tratamiento previo, tal como un flameado.

- 30 En el documento WO 2006 124 232 se describe un sistema de revestimiento que debe ser endurecido por UV después de la aplicación. Un sistema de revestimiento de este tipo condiciona no solo una etapa de trabajo adicional, sino que también muestra otros inconvenientes tales como una estabilidad al almacenamiento reducida.

- En el documento WO 2008 031 677 se combinan poliolefinas con resinas a base de resinas cetónicas y/o de aldehído como inductor de la adherencia. Sin embargo, este sistema tiene frente a los sistemas monocomponentes el inconveniente de una separación de fases que eventualmente se manifiesta y de un espectro de aplicación limitado.
- 35

- En el documento WO 2008 039 595 se describe un sistema de revestimiento acuoso que está compuesto por copolímeros de bloque de poliolefina-poliéter con una elevada proporción de grupos aniónicos. Al experto en la materia le resulta fácilmente evidente que un sistema de este tipo solo pueda emplearse con contenidos en sólidos muy bajos y que es difícil una buena formación de película a partir de una solución acuosa con una elevada proporción de bloques de poliolefina difícilmente solubles.
- 40

- En el documento US 2004 0072 960 se describen agentes de imprimación que se obtienen mediante la esterificación de poliolefinas carboxiladas con alcoholes multifuncionales. En el caso de los alcoholes se trata de compuestos de bajo peso molecular con tres o más grupos OH. Para el experto en la materia le resulta fácilmente evidente que un grado de carboxilación demasiado elevado conduce a una adherencia reducida sobre poliolefinas y que un grado de carboxilación demasiado bajo conduce de nuevo, por otra parte, a una funcionalización polar demasiado baja de la superficie.
- 45

- Un procedimiento para el injerto de poliolefinas la mayoría de ellas amorfas con acrilatos y/o metacrilatos es conocido desde hace tiempo y se puede realizar de múltiples maneras. Un procedimiento en forma de una polimerización en solución en los radicales libres se describe, por ejemplo, en el documento DE 101 50 898. Una reacción a través de una extrusión reactiva se encuentra en Badel et al. (J. of Pol. Sc.; Parte A: Pol. Chem.; 45, 22,
- 50

pág. 5215, 1007). Una variante de este procedimiento con un inicio alternativo se puede encontrar en el documento WO 2004 113 399. Una reacción de injerto controlada a través de una modificación con halógeno de una poliolefina y una subsiguiente polimerización en los radicales por transferencia de átomos se encuentra en Kaneko et al. (Macromol. Symp., 290, págs.. 9-14, 227). En ninguno de estos documentos se describe un revestimiento o bien una imprimación de superficies de poliolefina.

En el documento US 6.310.134 se injertan poliolefinas amorfas con ácidos o anhídridos, tales como ácido acrílico o metacrílico. El inconveniente de polímeros de este tipo es la mala solubilidad en medios orgánicos y acuosos. En este documento, el problema de la mala solubilidad se resuelve mediante contenidos en sólidos muy bajos por debajo de 15 % en peso. Para el revestimiento uniforme se requieren, por consiguiente, cantidades muy grandes de disolvente o se obtiene una superficie muy irregular. En el documento US 5.523.358 se injertan polipropilenos análogamente con ácidos. Aquí, el copolímero de injerto es sólido durante y después de la reacción y solo puede ser aplicado sobre el sustrato de forma heterogénea o a través de un revestimiento por extrusión. Ambos procedimientos conducen, sin embargo, a imprimaciones irregulares o bien muy gruesas.

En el documento US 6.262.182, el problema de la mala solubilidad de las poliolefinas amorfas modificadas con ácidos se resuelve mediante el uso de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición como disolventes. En el caso de la aplicación, disolventes de este tipo tienen, sin embargo, grandes inconvenientes en relación con las emisiones, la toxicidad y también las temperaturas y los tiempos de secado.

Poliolefinas, la mayoría de las veces poli- α -olefinas amorfas pueden modificarse también con reactivos de silano. Sistemas de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento WO 2007 008 765 o bien EP 1 900 773. El inconveniente de copolímeros de tipo es la elevada proporción de olefina y la solo baja proporción de grupos polares funcionales. En el caso de estos grupos polares se trata, además, de grupos alcoxisililo que solo cooperan muy poco en la mejora de la solubilidad. Por lo tanto, también estos polímeros son difícilmente solubles y, por lo tanto, difíciles e imprecisos de aplicar.

En el documento EP 1 900 773 se describen poli- α -olefinas injertadas con unos pocos grupos sililo. A pesar de que estos productos muestran una muy buena adherencia, también estos polímeros presentan una proporción de olefina muy elevada y solo pueden disolverse con dificultad, es decir, en concentraciones muy bajas, en disolventes orgánicos.

En los documentos EP 1 601 470 y EP 1 508 579 se describen asimismo poliolefinas funcionalizadas con grupos sililo como agentes de imprimación. El inconveniente de sistemas de este tipo es, además, que la adherencia para el revestimiento es inducida exclusivamente a través de los grupos sililo. Sin embargo, estos presentan de manera conocida una estabilidad al almacenamiento reducida, de modo que la proporción de los grupos funcionales tiene que ser mantenida muy baja.

En el documento DE 195 16 457 se describe la mezcla de poliolefinas modificadas de este tipo con poliolefinas modificadas con ácido como adhesivo. Para el experto en la materia le resulta fácilmente evidente que un sistema de este tipo dispone solo de propiedades de almacenamiento muy malas. También aquí un adhesivo de este tipo muestra, en virtud del bajo número de grupos funcionales, valores de adherencia o bien de adherencia inicial reducidos frente a un polímero polar.

En el documento WO 2007/001694 se describen composiciones de adhesivo que contienen polímeros funcionalizados (p. ej., polímeros de propileno injertados con silano o injertados con anhídrido del ácido maleico) como inductores de la adherencia. Los polímeros base se preparan con catalizadores de metaloceno y no presentan las propiedades del material y de elaboración necesarias.

En el documento WO 2007/002177 se describen composiciones de adhesivo a base de copolímeros de poli(propileno) estadísticos con una proporción en propileno de al menos 50 % en peso y copolímeros de poliolefina funcionalizados y resinas adhesivas no funcionalizadas, en donde los copolímeros de poli(propileno) presentan una entalpía de fusión de 0,5 a 70 J/g y una proporción de triadas de propileno isotácticas de al menos 75 %, y los polímeros sindiotácticos funcionalizados utilizados presentan un contenido en unidades monoméricas funcionales de al menos 0,1 %. Los copolímeros de poli(propileno) descritos se preparan preferiblemente mediante catálisis con metaloceno. Los copolímeros de poliolefina funcionalizados comprenden copolímeros de poli(propileno) funcionalizados, copolímeros de polipropileno sindiotácticos y los denominados polímeros de injerto de polipropileno isotácticos-atácticos. No se describen polímeros base con elevadas proporciones de 1-olefinas superiores, tales como, p. ej., proporción de 1-buteno. En virtud de la proporción en parte muy elevada de unidades de polipropileno isotácticas (con una fuerte degradación del polímero en los radicales) se ajusta una mala relación de injerto/funcionalización a disociación de la cadena. Como unidades monoméricas funcionales se mencionan, en particular, anhídrido del ácido maleico y metacrilatos de glicidilo, pero también otros diversos grupos funcionales,

tales como, p. ej., vinilsilanos. Las poliolefinas se modifican exclusivamente con pequeñas cantidades de estos componentes funcionales y no se injertan con mezclas de (met)acrilato.

5 El documento EP 1985659 A1 da a conocer una composición de resina de poliolefina ignifuga con una extraordinaria capacidad de conformación, estabilidad frente a la deformación térmica y capacidad de dilatación e intensidad adecuadas, que es rica en una conformación elástica y que como componente A contiene una resina termoplástica con un átomo de oxígeno del carbonilo en la estructura molecular, como componente B un copolímero que contiene un componente etileno y un componente propileno, como componente C un polímero de poliolefina modificado con un grupo funcional de carácter ácido y un peso molecular medio ponderal de 10.000 - 80.000 y como componente D un compuesto metálico inorgánico y está esencialmente exenta de átomos de halógeno.

10 En el documento EP 2138547 A1 se da a conocer una composición de resina que es adecuada como aglutinante para un material de revestimiento acuoso para resinas a base de poliolefina.

Misión

15 Misión de la presente invención era posibilitar un nuevo procedimiento de revestimiento de superficies de poliolefina con formulaciones de barniz o adhesivo que no presente una adherencia directa sobre poliolefinas. En particular, se ha de proporcionar un nuevo inductor de la adherencia que se distinga por una capacidad de aplicación mejor con respecto al estado de la técnica.

Además de ello, existía la misión de poder revestir las superficies de poliolefina con una formulación de barniz o adhesivo que contenga particularmente aglutinantes polares.

20 Una tercera misión era revestir la superficie de poliolefina de modo que el revestimiento fuese completo y plano. Esto ha de ser válido tanto para películas como para piezas moldeadas.

Además de ello, existía, en particular, la misión de que el sistema de revestimiento para superficies de poliolefina se tenga que componer solamente de una capa que pueda aplicarse de la manera más sencilla posible.

Además de ello, la misión consistía en proporcionar una solución que no influyera negativamente sobre la estabilidad a la intemperie del sistema de revestimiento y que no pudiera ser toxicológicamente crítica.

25 Otras misiones no mencionadas explícitamente resultan a partir del contexto general de la siguiente descripción, reivindicaciones y Ejemplos.

Solución

30 Los problemas se resuelven mediante el desarrollo de un inductor de la adherencia que es adecuado para la formulación en sistemas de revestimiento para diferentes sustratos, caracterizado porque está contenido un tipo de polímero A, un polímero de olefina o copolímero de olefina, es un tipo de polímero B, un homopolímero y/o copolímero de (met)acrilato que contiene metacrilatos estándares y/o acrilatos estándares y

está contenido un tipo de polímero AB, un copolímero de injerto a base del tipo de polímero A y el tipo de polímero B y

35 porque la cantidad de tipo de polímero A oscila entre 5 % en peso y 60 % en peso, porque la cantidad de tipo de polímero B oscila entre 5 % en peso y 70 % en peso, porque la cantidad de tipo de polímero AB oscila entre 5 % en peso y 70 % en peso, referido a la masa total de los tipos de polímero, A, B y AB,

40 y porque la relación en masa de la suma de los tipos de polímero A, B y AB a la masa del disolvente o de la mezcla de disolventes oscila entre 3:1 y 1:3, preferiblemente entre 2:1 y 1:2, el inductor de la adherencia se prepara en forma de solución polimérica y se continúa elaborando como solución.

45 Alternativamente, el inductor de la adherencia puede prepararse también mediante polimerización en masa o bien como producto de polimerización en solución que a continuación es secado. En ambos casos es posible una formulación o bien elaboración ulterior también como masa fundida en sistemas del 100 % que se utilizan como formulaciones de revestimiento.

Por lo tanto, objeto de la presente invención son masas de revestimiento para el revestimiento de poliolefinas, que contienen un inductor de la adherencia, que contiene una masa fundida, dispersión o solución formadora de película, que se caracterizan porque está contenido tipo de polímero A, una poliolefina o una mezcla de poliolefinas,

está contenido un tipo de polímero B, un homopolímero y/o copolímero de (met)acrilato que contiene metacrilatos estándares y/o acrilatos estándares y

está contenido un tipo de polímero AB, un copolímero de injerto a base del tipo de polímero A y el tipo de polímero B,

- 5 porque la masa fundida, dispersión o solución formadora de película está exenta de halógenos y está exenta de ácidos, en donde exento de ácidos delimita como máximo 70 mmol de grupos ácido / 1 g de polímero y en donde exento de halógenos delimita como máximo 10 mmol de átomos de halógeno / 1 kg de polímero, y porque la cantidad de tipo de polímero A oscila entre 5 % en peso y 60 % en peso, porque la cantidad de tipo de polímero B oscila entre 5 % en peso y 70 % en peso,
- 10 porque la cantidad de tipo de polímero AB oscila entre 5 % en peso y 70 % en peso, referido a la masa total de los tipos de polímero A, B y AB.

Por masas de revestimiento se entienden en este contexto formulaciones formadoras de película que se utilizan como barniz, revestimiento protector frente a la corrosión o agente de imprimación. Adicionalmente, la expresión masas de revestimiento puede representar aquí adhesivos o sellantes.

- 15 Los aglutinantes de estas formulaciones de barniz o bien adhesivo pueden basarse, por ejemplo, en poliácridatos, polimetacrilatos, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliestirenos o mezclas o copolímeros de estos componentes.

Sorprendentemente, se encontró que un polímero de este tipo como inductor de la adherencia en una masa de revestimiento determina una buena adherencia sobre poliolefinas, sin que el inductor de la adherencia presente halógenos o grupos ácido libres. Aglutinantes halogenados tienen grandes inconvenientes en relación con la

20 estabilidad frente a la intemperie o desde un punto de vista toxicológico.

Polímeros con funcionalidad ácido tienen, especialmente disueltos o dispersados en disolventes orgánicos, viscosidades en solución o bien en masa fundida particularmente elevadas. Estas propiedades dificultan la aplicación o bien posibilitan una aplicación solo a partir de soluciones con un contenido en sólidos extremadamente bajo. Exento de ácidos delimita en este caso a un aglutinante que contiene como máximo 70 mmol de grupos ácido /

25 1 g de polímero. Exento de halógeno delimita a un aglutinante que contiene como máximo 10 mmol de átomos de halógeno / 1 kg de polímero.

Opcionalmente, el tipo de polímero B puede contener grupos funcionales adicionales, de los que no se trata de halógenos o grupos ácido, pero en particular de grupos sililo. Sorprendentemente, se encontró que mediante la funcionalización con grupos sililo se puede mejorar la adherencia sobre poliolefinas tales como polipropileno.

- 30 Se encontró que este inductor de la adherencia, adecuado para la co-formulación en masas de revestimiento, mejora la adherencia de las masas de revestimiento sobre diferentes sustratos, en particular sobre sustratos de poliolefina, muy particularmente sobre sustratos de polipropileno y como inductores de la adherencia en diferentes sistemas de revestimiento que, de lo contrario, no pueden ser aplicados sobre superficies olefinicas, conduce a una aplicabilidad de estas masas de revestimiento, por ejemplo para sustratos de poliolefina.

- 35 En el caso de las poliolefinas revestidas puede tratarse, por ejemplo, de poli-1-buteno, polipropilenos, polietilenos, copolímeros de polietileno-propileno, poli- α -olefinas, EPDM, EPM, polibutadienos (en particular, también copolímeros de bloque SEBS (copolímeros de bloque de estireno-etileno / buteno-estireno)), polibutadienos hidrogenados o poliisoprenos.

- 40 Sorprendentemente, se encontró también que la masa de revestimiento de acuerdo con la invención puede ser bien soluble a temperaturas relativamente bajas, tales como la temperatura ambiente, en disolventes exentos de componentes aromáticos o bien, como sistema 100 %, presenta, con respecto al estado de la técnica, viscosidades en masa fundida claramente menores. Estas propiedades determinan una aplicabilidad claramente mejorada con respecto al estado de la técnica.

El tipo de polímero A

- 45 Productos de polimerización y productos de copolimerización de olefinas a utilizar de acuerdo con la invención, correspondientes a A, son en sí conocidos. En primer término, se trata de productos de polimerización constituidos por etileno, propileno, butileno y/u otras α -olefinas con 5-20 átomos de C.

Particularmente bien aplicables son poli- α -olefinas ampliamente amorfas. Como α -olefinas ampliamente amorfas pueden utilizarse, por ejemplo, homopolímeros, tales como, p. ej., polipropileno amorfo (APP) o poli-1-buteno amorfo

50 o, preferiblemente, copolímeros y/o terpolímeros con la siguiente composición monomérica:

0 a 95 % en peso, preferiblemente 3 a 95 % en peso de una o varias α -olefinas con 4 a 20 átomos de carbono,
 5 a 100 % en peso, preferiblemente 5 a 97 % en peso de propeno y
 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso de eteno.

- 5 Como α -olefina con 4 a 20 átomos de carbono se emplean preferiblemente 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 3-metil-1-buteno, un metilpenteno, tal como, p. ej., 4-metil-1-penteno, un metilhexeno o un metilhepteno, solos o en mezcla.

- La preparación de polímeros de este tipo se describe, p. ej., en el documento EP 0 023 249. Las poliolefinas parcialmente cristalinas de acuerdo con la invención se pueden obtener, por ejemplo, por polimerización de monómeros de α -olefina con un catalizador mixto de $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{AlCl}_3)_n$ ($n = 0,2$ a $0,5$), empleándose un compuesto de trialquilaluminio, tal como, por ejemplo, trietilaluminio, preferiblemente triisopropilaluminio, de manera particularmente preferida triisobutilaluminio como cocatalizador. La actividad del catalizador utilizado se encuentra habitualmente entre 5.000 y 20.000 g de polímero/g de catalizador. El monómero eteno se emplea en forma gaseosa, mientras que los monómeros propeno y 1-buteno se pueden emplear tanto en forma gaseosa como líquida. Homólogos superiores se emplean en forma líquida. Si se emplean propeno y/o 1-buteno en forma líquida, entonces en el reactor utilizado se ha de mantener una presión correspondiente a las condiciones de reacción que garantice una concentración suficiente de monómeros en la fase líquida. Como regulador de la masa molar pasa a emplearse hidrógeno gaseoso. La polimerización se lleva a cabo en un disolvente inerte que se elige, p. ej., del grupo de los hidrocarburos alifáticos. Es asimismo posible una polimerización en el monómero propuesto. La polimerización se lleva a cabo en una caldera con agitador o en una cascada de calderas con agitador; en una forma de realización particular puede utilizarse también un tubo de flujo o bien un reactor tubular con transporte forzado (p. ej., una máquina rectificadora de rosca sinfín). La temperatura de reacción se encuentra entre 30 y 220 °C, preferiblemente entre 70 y 150 °C y de manera particularmente preferida entre 80 y 130 °C. El catalizador y cocatalizador se descomponen al final de la reacción de manera adecuada, permaneciendo los componentes descompuestos del catalizador en el producto de polimerización o siendo retirados a través de una etapa de lavado. Los productos de polimerización de acuerdo con la invención pueden estabilizarse químicamente, de manera correspondiente al estado de la técnica, en forma de su solución de reacción o en un instante posterior, con el fin de protegerlos frente a la influencia nociva de temperaturas elevadas, radiación solar, humedad del aire y oxígeno. En este caso, pueden pasar a emplearse, por ejemplo, estabilizadores que contienen aminas estéricamente impedidas (estabilizadores HALS), fenoles estéricamente impedidos, fosfitos, absorbedores UV, tales como, p. ej., hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, etc., y/o aminas aromáticas. La cantidad eficaz de estabilizadores se encuentra en este caso en el intervalo de 0,1 a 2 % en peso, referido al polímero. Con el fin de garantizar la capacidad de flujo del granulado y/o polvo pueden emplearse los coadyuvantes de flujo utilizados habitualmente en el sector de los polímeros. Estos pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica como contener tanto componentes de bajo como de alto peso molecular, pudiendo emplearse en todos los casos tanto coadyuvantes de flujo cristalinos como amorfos. Los coadyuvantes de flujo pueden ser tanto compatibles como incompatibles con las poliolefinas de acuerdo con las reivindicaciones en el sentido de la miscibilidad termodinámica. Ejemplos son ceras de poliolefina que pueden basarse tanto en una base de polietileno como de polipropileno y ceras de Fischer-Tropsch, así como ceras de poliolefina sobre una base de 1-buteno.
- 40 Estas poli- α -olefinas no modificadas, ampliamente amorfas, poseen una entalpía de fusión en el intervalo de 0 a 80 J/g, preferiblemente en el intervalo de 1 a 70 J/g, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 60 J/g.

- La entalpía de fusión es una medida de la cristalinidad del polímero. Las poli- α -olefinas presentan una cristalinidad relativamente baja, es decir, son ampliamente, pero no totalmente amorfas. Está presente una determinada cristalinidad que es indispensable para las propiedades del material requeridas. Las zonas cristalinas detectables durante la fusión se extienden a lo largo de un gran intervalo de temperaturas de 0 °C a 175 °C y están marcadas de manera diferente desde un punto de vista de su intensidad en función de la posición. Las poli- α -olefinas se distinguen en su cristalinidad por la aparición de señales de fusión tanto mono- como bi- y multi-modales que están en parte nítidamente separadas, en parte se fusionan una en otra.

- Debido a la baja cristalinidad puede obtenerse, por una parte, una elevada transparencia, por otra parte, un comportamiento mecánico flexible. Mediante una elevada cristalinidad puede alcanzarse, sin embargo, por otra parte, una combinación particular de propiedades del material ventajosas. Las porciones A en el aglutinante de acuerdo con la invención con cristalinidades relativamente elevadas, tales como, p. ej., polibuteno o bien copolímeros de buteno con elevadas proporciones de buteno presentan, p. ej., muy buenas resistencias a la tracción. Al mismo tiempo, muestran una pegajosidad de la superficie relativamente baja.

La determinación de la entalpía de fusión de la porción cristalina tiene lugar a través de calorimetría diferencial (DSC) conforme a la Norma DIN 53 765 a partir de la segunda curva de calentamiento a una tasa de caldeo de 10 K/min.

Además, las poli- α -olefinas no modificadas, ampliamente amorfas, presentan un punto de reblandecimiento determinado por el método del anillo-y-bola (determinado según la Norma DIN EN 1427) entre 75 y 165 °C, preferiblemente entre 79 y 162 °C, de manera particularmente preferida entre 80 y 158 °C y de manera especialmente preferida entre 82 y 155 °C, así como una penetración de la aguja determinada conforme a la Norma DIN EN 1426 de cómo máximo 55*0,1 mm, preferiblemente entre 3 y 50*0,1 mm, de manera particularmente preferida entre 5 y 45*0,1 mm y de manera especialmente preferida entre 7 y 42*0,1 mm. La viscosidad en masa fundida compleja, determinada mediante reología de oscilación a 190 °C (determinada conforme a la Norma ASTM D 4440-01: "Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology" utilizando un reómetro MCR 501 de la razón social Anton Paar con una geometría de placa-placa con un diámetro de las placas de 50 mm a una deformación máxima de 1% y una frecuencia de medición de 1 Hz) asciende como máximo a 550.000 mPa*s, preferiblemente como máximo a 350.000 mPa*s, de manera particularmente preferida entre 2.500 y 250.000 mPa*s y de manera especialmente preferida entre 5.000 y 200.000 mPa*s.

En una forma de realización preferida, particular, se emplean terpolímeros de 1-olefina parcialmente cristalinos a base de los monómeros etileno, propileno y 1-buteno que presentan un contenido en etileno determinado mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN de 1 a 12 % en peso, preferiblemente de 2 a 10 % en peso, de manera particularmente preferida de 3 a 9 % en peso y de manera especialmente preferida de 3,5 a 8 % en peso, mientras que el contenido en propileno, asimismo determinado mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN, se encuentra entre 50 y 80 % en peso, preferiblemente entre 55 y 75 % en peso, de manera particularmente preferida entre 57 y 73 % en peso y de manera especialmente preferida entre 59 y 71 % en peso, mientras que el contenido en 1-buteno, asimismo determinado mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN, se encuentra entre 20 y 50 % en peso, preferiblemente entre 22 y 45 % en peso, de manera particularmente preferida entre 25 y 40 % en peso y de manera especialmente preferida entre 27 y 38 % en peso, sumándose las proporciones de comonómeros de etileno, propileno y 1-buteno hasta el 100%. La penetración de la aguja (determinada conforme a la Norma DIN EN 1426) de los terpolímeros preferidos se encuentra entre 5 y 28*0,1 mm, preferiblemente entre 7 y 26*0,1 mm, de manera particularmente preferida entre 9 y 25*0,1 mm y de manera especialmente preferida entre 10 y 23*0,1 mm, mientras que el punto de reblandecimiento determinado por el método del anillo-y-bola (determinado según la Norma DIN EN 1427) entre 90 y 125 °C, preferiblemente entre 95 y 122 °C, de manera particularmente preferida entre 97 y 120 °C y de manera especialmente preferida entre 99 y 118 °C, y la viscosidad en masa fundida compleja, determinada mediante reología de oscilación a 190 °C (determinada conforme a la Norma ASTM D 4440-01: "Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology" utilizando un reómetro MCR 501 de la razón social Anton Paar con una geometría de placa-placa con un diámetro de las placas de 50 mm a una deformación máxima de 1% y una frecuencia de medición de 1 Hz) asciende como máximo a 90.000 mPa*s, preferiblemente a 5.000 hasta 75.000 mPa*s, de manera particularmente preferida a 7.500 hasta 70.000 mPa*s y de manera especialmente preferida entre 10.000 y 65.000 mPa*s. Con ello se consigue que el terpolímero de poliolefina empleado para la reacción de injerto presente un perfil de propiedades óptimo, tanto en relación con su aplicabilidad en el proceso de injerto como para su posterior empleo como producto injertado. En particular, el terpolímero empleado preferiblemente presenta un buen balance entre cohesión, adhesión y flexibilidad.

Las cantidades que se emplean de tipo de polímero A en la mezcla de acuerdo con la invención se encuentran, referido a los componentes poliméricos al final de la reacción, entre 10 % en peso y 65 % en peso, preferiblemente entre 20 % en peso y 60 % en peso y de manera muy particularmente preferida entre 25 % en peso y 55 % en peso.

El tipo de polímero B

La anotación (met)acrilato utilizada en lo que sigue representa los ésteres del ácido (met)acrílico y significa aquí tanto metacrilato, tal como, p. ej., metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc., como acrilato, tal como, p. ej., acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc., así como mezclas de ambos.

Monómeros que son polimerizados para la preparación del tipo de polímero B se eligen del grupo de los (met)acrilatos, tales como, por ejemplo, (met)acrilatos de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos, con 1 a 40 átomos de C, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo; (met)acrilatos de arilo, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, que en cada caso están no sustituidos o pueden presentar radicales arilo 1-4 veces sustituidos; otros (met)acrilatos sustituidos aromáticos, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de naftilo; mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o sus mezclas con 5-80 átomos de C, tales como, por ejemplo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo,

metacrilato de metoxi(m)etoxietilo, metacrilato de 1-butoxiopropilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol)metiléter y (met)acrilato de poli(propilenglicol)metiléter.

- 5 Por metacrilatos estándares o bien acrilatos estándares se entienden ésteres del ácido (met)acrílico que encuentran uso industrial en la síntesis de masas de moldeo de poli(met)acrilato, adhesivos, sellantes o aglutinantes de barniz. Esto afecta, en particular, a (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo.

- 10 Junto a los (met)acrilatos precedentemente expuestos, las composiciones a polimerizar pueden presentar también otros monómeros insaturados que son copolimerizables con los (met)acrilatos precedentemente mencionados. A ellos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, tales como 1-hexeno, 1-hepteno, alquenos ramificados, tales como, por ejemplo, vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diiisobutileno, 4-metil-1-penteno, acrilonitrilo, ésteres vinílicos, tales como, p. ej., acetato de vinilo, estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el grupo vinilo, tales como, p. ej., α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con uno o varios sustituyentes alquilo en el anillo, tales como viniltolueno y p-metilestireno, compuestos heterocíclicos, tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 2-metil-1-vinilimidazol, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles, viniloxazoles e isopreniléter; derivados del ácido maleico, tales como, por ejemplo, maleinimida, metilmaleinimida, y dienos, tales como, por ejemplo, divinilbenceno.

- 20 Las cantidades que se emplean de tipo de polímero B en la mezcla de acuerdo con la invención se encuentran, referido a los componentes poliméricos, al final de la reacción, entre 35 % en peso y 90 % en peso, preferiblemente entre 40 % en peso y 80 % en peso y de manera muy particularmente preferida entre 45 % en peso y 75 % en peso.

Para la mejora de la adherencia, los brazos laterales de los copolímeros de injerto pueden contener opcionalmente también grupos sililo.

- 25 Como ejemplos de los radicales sililo se pueden nombrar $-\text{Si}(\text{OMe})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$, $-\text{Si}(\text{OPh})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPh})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPh})$, $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OEt})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$, $-\text{Si}(\text{OPr})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPr})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPr})$, $-\text{SiEt}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiEtMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiEt}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiPhMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiMe}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})$, $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ o $-\text{SiMe}_2(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)$. En donde las abreviaturas Me representa metilo, Ph representa fenilo, Et representa etilo y Pr representa i- o bien n-propilo.

- 30 Una posibilidad de incorporar grupos sililo de este tipo en el tipo de polímero B es la copolimerización de (met)acrilatos silil-funcionales. Como ejemplo de los radicales (met)acrilo se pueden nombrar $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ o bien $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$.

- 35 Un monómero comercialmente disponible sería, por ejemplo, Dynasytan® MEMO de la razón social Evonik Degussa GmbH. En este caso, se trata de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Otra posibilidad de incorporar grupos sililo en el tipo de polímero B es la copolimerización de otros monómeros silil-funcionales que presentan un grupo olefínico copolimerizable, tal como, p. ej., un grupo alilo o vinilo.

Un monómero comercialmente disponible sería, por ejemplo, Dynasytan® VTMO de la razón social Evonik Degussa GmbH. En este caso, se trata de viniltrimetoxisilano.

- 40 Una tercera posibilidad de incorporar grupos sililo en el tipo de polímero B es el uso de reguladores silil-funcionales que presentan, por ejemplo, un grupo tiol.

Un monómero comercialmente disponible sería, por ejemplo, Dynasytan® MTMO de la razón social Evonik Degussa GmbH. En este caso, se trata de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Otros silanos disponibles son 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano o mercaptometilmetildietoxisilano (razón social ABCR).

- 45 La proporción de monómeros silil-funcionales en la mezcla monomérica B se encuentra entre 0 % en peso y 20 % en peso, preferiblemente entre 0 % en peso y 10 % en peso y de manera particularmente preferida entre 0 % en peso y 5 % en peso.

El tipo de polímero AB

Preparación de los productos de polimerización de injerto AB

5 El producto de polimerización de injerto AB se prepara, por norma general, preparando una solución al 5 a 50 % en peso, preferiblemente una solución al 10 a 25 % en peso del polímero del tipo A, preferiblemente de una poli- α -olefina, en un disolvente adecuado, inerte bajo las condiciones de polimerización, que en el caso normal posee un punto de ebullición por encima de la temperatura del procedimiento, al agitar el polímero en el disolvente preferiblemente por encima del punto de reblandecimiento de la poli- α -olefina. A esta solución lo más homogénea posible se añade a continuación, a la temperatura de reacción, un iniciador adecuado, preferiblemente un iniciador peroxídico en los radicales. Después de un tiempo de inicio de 0 a 60 min, preferiblemente de 0 a 30 min, de manera
10 especialmente preferida de 1 a 20 min, se añade la mezcla de monómeros para la síntesis del tipo de polímero B o bien se aporta dosificadamente a lo largo de un espacio de tiempo prolongado. Preferiblemente, encuentran uso perésteres, tales como peroxoacto de terc.-butilo. La concentración de iniciador se orienta en función del número de los puntos de injerto deseados y del peso molecular deseado del segmento B. En general, la concentración de iniciador oscila entre 0,2 % en peso y 3 % en peso, referido al producto de polimerización. Paralelamente a la
15 reacción de injerto se forma por naturaleza en el caso de este procedimiento un poli(met)acrilato del tipo B.

Para poli- α -olefinas que bajo las condiciones descritas, p. ej., en virtud de una temperatura de reblandecimiento por encima de la temperatura de ebullición del disolvente, no son miscibles con el disolvente, pueden añadirse alternativamente emulsionantes. La reacción de injerto se lleva a cabo en este caso análogamente en una dispersión orgánica.

20 El tiempo de polimerización se encuentre habitualmente entre 4 y 8 horas. La temperatura de polimerización no es crítica. Por lo general, se encuentra, sin embargo, en el intervalo de -20 °C a 200 °C, preferiblemente de 0 °C a 130 °C y de manera particularmente preferida de 50 °C a 120 °C.

25 En un método alternativo, con ayuda de un emulsionante adecuado se prepara una dispersión a base del componente A y se injerta sobre estos monómeros que conducen al componente B bajo las condiciones de reacción adecuadas para ello, análogamente al primer método. El emulsionante puede poseer una estructura similar al sistema AB. Los procedimientos para la preparación de emulsionantes adecuados tipo AB son en sí conocidos. Así, p. ej., se puede proceder según el método del injerto por transferencia (véase también Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Tomo 1411, pág. 114, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews, Vol. 16, Interscience (1967)).

30 El procedimiento puede llevarse a cabo en disolventes arbitrarios, tales como H₂O; acetatos, preferiblemente acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de propilo; cetonas, preferiblemente etilmetilcetona, acetona; éteres; compuestos alifáticos, preferiblemente pentano, hexano; biodiesel; pero también plastificantes, tales como propilenglicoles de bajo peso molecular o ftalatos. Preferiblemente, el aglutinante de acuerdo con la invención se prepara en sistemas disolventes exentos de compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos son preocupantes desde un punto de vista toxicológico y deberían evitarse también, a ser posible, en aplicaciones industriales. Sorprendentemente, se
35 encontró que la preparación de acuerdo con la invención de copolímeros de injerto puede llevarse a cabo de manera particularmente bien en acetatos tales como acetato de butilo.

A menudo el punto de reblandecimiento de la poli- α -olefina actúa de forma limitante sobre la elección del disolvente. La temperatura de ebullición del disolvente elegido debería encontrarse de manera ideal por encima de este intervalo. Alternativamente, la reacción de injerto puede llevarse a cabo bajo presión.

40 Para el sistema portador entran en consideración también mezclas a base de los disolventes precedentemente descritos. La relación en masa de la suma de los tipos de polímero A, B y AB a la masa del disolvente o de la mezcla de disolventes puede oscilar entre 3:1 y 1:3, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Preferiblemente, la mezcla de disolventes no contiene compuestos aromáticos.

45 Junto a la polimerización en solución, los aglutinantes de acuerdo con la invención pueden prepararse también mediante polimerización en emulsión, miniemulsión, microemulsión, suspensión o en masa.

50 Un método particularmente preferido es la polimerización en masa, en particular la polimerización en masa continua. Ésta puede llevarse a cabo en forma de una extrusión reactiva o en una amasadora de polimerización. La ventaja de un procedimiento de este tipo es que el producto se obtiene exento de disolventes y se puede emplear en esta forma directamente en aplicaciones de fusión tal como, por ejemplo, adhesivos de fusión o adhesivos de fusión reactivos. Particularmente adecuado es un sistema exento de disolvente también para los denominados barnices con alto contenido en sólidos que se basan en un contenido en sólidos lo más elevado posible. Mediante la formulación con un producto de acuerdo con la invención como masa, una formulación de barniz de este tipo no se diluye

adicionalmente. Por el contrario, en el caso de polímeros preparados mediante polimerización en solución, antes de una de estas aplicaciones se ha de separar primero el disolvente en una etapa del procedimiento adicional. En el caso de productos de polimerización en emulsión o bien suspensión debe separarse primeramente el agua residual mediante secado. Esto es particularmente importante en el caso de sistemas reactivos, eventualmente reticulantes de la humedad.

En el caso de un proceso de injerto en solución, la temperatura de reacción del proceso de injerto se encuentra en 30 a 200 °C, preferiblemente en 40 a 190 °C, de manera particularmente preferida en 50 a 180 °C y de manera particularmente preferida en 55 a 140 °C. El injerto en solución tiene lugar de un modo discontinuo o de un modo continuo. En el caso de una realización discontinua de la reacción, se disuelve primero el polímero sólido (p. ej., en forma de granulado, polvo, etc.) en el disolvente utilizado. Alternativamente a ello, se utiliza directamente una solución en polimerización acondicionada del procedimiento de preparación del polímero base y se lleva a la temperatura de reacción. Le sigue la adición del monómero/de los monómeros y del iniciador/de los iniciadores en los radicales. En una forma de realización particularmente preferida, se disponen disolventes, polímero o polímeros base y monómero o monómeros y se llevan a la temperatura de reacción, mientras que el/los iniciadores en los radicales es/son aportados dosificadamente de forma continua a lo largo de un espacio de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que la concentración estacionaria de los radicales es baja y, por lo tanto, la relación de reacción de injerto a disociación de la cadena resulta de manera particularmente favorable (es decir, más reacción de injerto y menos disociación de la cadena). En otra forma de realización particularmente preferida, se disponen disolventes y polímero o polímeros base y se llevan a la temperatura de reacción mientras que monómero o monómeros e iniciadores en los radicales – conjuntamente (p. ej., en forma de una mezcla) o separados uno de otro – son aportados dosificadamente de forma continua a lo largo de un espacio de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que tanto la concentración estacionaria en los radicales como la concentración de monómeros en el lugar de la reacción son bajas, lo cual contiene tanto la disociación de la cadena como la formación de homopolímeros. Esto es particularmente importante en el caso de utilizar monómeros que en el caso de la temperatura de reacción tienden fuertemente a una (homo)polimerización iniciada térmicamente. De manera muy particularmente preferida, a continuación de los distintos espacios de tiempo de aportación dosificada definidos, se aporta dosificadamente una cantidad adicional de iniciador o iniciadores en los radicales, con el fin de minimizar el contenido de monómeros residuales en la solución de reacción. Como reactor se utiliza preferiblemente una caldera con agitador, asimismo es posible el uso de recipientes de reacción alternativos, tales como, p. ej., reactores amasadores discontinuos y, en particular, se prefiere en el caso de temperaturas de reacción bajas y/o concentraciones de polímeros elevadas.

En el caso de una realización continua de la reacción, primeramente se disuelve en uno o varios recipientes colectores de carga previa (p. ej., calderas con agitador) el polímero sólido en al menos un disolvente y, a continuación, se dosifica continuamente al/a los recipientes de reacción. En una forma de realización alternativa, asimismo particularmente preferida, se utiliza directamente una solución acondicionada de polímero procedente de un proceso de preparación del polímero base. En otra forma de realización asimismo particularmente preferida, el polímero sólido (p. ej., en forma de polvo, granulado, nódulos, etc.) se dosifica junto con al menos un disolvente de forma continua en una máquina rectificadora de rosca sinfín (de uno o varios árboles) o un amasador continuo, se disuelve bajo la acción de la temperatura y/o el cizallamiento y, a continuación, se dosifica de forma continua al/a los recipientes de reacción. Como recipientes de reacción o bien reactores para la realización de la reacción de injerto continua en solución entran en consideración calderas con agitador continuas, cascadas de calderas con agitador, tubos de flujo, tubos de flujo con transporte forzado (p.ej., máquinas rectificadoras de rosca sinfín), amasadores de reacción, así como sus combinaciones arbitrarias. Si se emplean tubos de flujo con transporte forzado, entonces se trata en este caso preferiblemente de extrusoras, pudiendo emplearse tanto extrusoras de uno, dos, al igual que también de varios árboles. De manera particularmente preferida, se emplean extrusoras de dos y/o varios árboles. Particularmente preferido para la preparación continua de los polímeros modificados de acuerdo con la invención en solución es el uso de una combinación de reactores a base de tubo de flujo, tubo de flujo con transporte forzado y caldera con agitador continua en una secuencia arbitraria, en donde preferiblemente en el tubo de flujo con transporte forzado o en la caldera con agitador continua tiene lugar también la separación de monómeros residuales y de productos secundarios/de degradación volátiles. De manera alternativamente preferida, se trata de un procedimiento de fusión en el que al menos un iniciador en los radicales se dosifica directamente en la masa fundida. En particular, en el caso de esta variante del procedimiento la temperatura de la masa de polímero en el instante de la aportación dosificada de al menos un iniciador en los radicales se encuentra por encima de la SADT (Self accelerating decomposition temperature = temperatura por encima de la cual puede iniciarse una descomposición auto-acelerante) de al menos de uno de los iniciadores en los radicales aportados dosificadamente.

La temperatura de reacción del proceso de injerto en la masa fundida se encuentra en 160-250 °C, preferiblemente en 165-240 °C, de manera particularmente preferida en 168 a 235 °C y de manera especialmente preferida en 170 a 230 °C.

El injerto en masa fundida tiene lugar en un modo de proceder discontinuo o continuo. En el caso de una realización discontinua de la reacción, primeramente se funde el polímero sólido (p. ej., en forma de granulado, polvo, nódulo, etc.) y eventualmente se homogeneiza. Alternativamente, se utiliza directamente una masa fundida polimérica acondicionada procedente de un proceso de polimerización y se lleva a la temperatura de reacción. A ello le sigue la adición de monómero o monómero e iniciador o iniciadores de los radicales.

En una forma de realización particular, el o los monómeros y la masa fundida polimérica se mezclan a sustrato homogéneamente y se llevan a la temperatura de reacción, mientras que el /los iniciadores en los radicales son aportados dosificadamente de forma continua a lo largo de un espacio de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que la concentración estacionaria de los radicales es baja y, por lo tanto, la relación de reacción de injerto a disociación de la cadena resulta particularmente favorable (es decir, más reacción de injerto y menos disociación de la cadena).

En otra forma de realización adicional, particularmente preferida, se dispone y homogeneiza la masa fundida polimérica mientras que el o los monómeros y el iniciador en los radicales se aportan dosificadamente de forma continua conjuntamente (p. ej., en forma de una mezcla) o por separado a lo largo de un espacio de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que tanto la concentración estacionaria en los radicales como la concentración de monómeros en el lugar de la reacción se mantiene baja, lo cual contiene tanto la disociación de la cadena como la formación de homopolímero. Esto último es particularmente importante en el caso del uso de monómeros que tienden, en el caso de la temperatura de reacción presente, a una (homo)polimerización térmica. Como reactor se utiliza preferiblemente una caldera con agitador con un grupo agitador difusivo o un amasador de la reacción.

En el caso de una realización continua de la reacción, primeramente se funde en uno o varios recipientes colectores de carga previa (p. ej., calderas con agitador) el polímero sólido y, a continuación, se dosifica de forma continua al/a los recipientes de reacción. En una forma de realización alternativa, asimismo particularmente preferida, se utiliza directamente una masa fundida polimérica acondicionada procedente de un proceso de polimerización. En otra forma de realización asimismo particularmente preferida, el polímero sólido (p. ej., en forma de polvo, granulado, nódulos, etc.) se dosifica de forma continua en una máquina rectificadora de rosca sinfín (de uno o varios árboles) o un amasador continuo, se disuelve bajo la acción de la temperatura y/o el cizallamiento y, a continuación, se dosifica de forma continua al/a los recipientes de reacción. Como recipientes de reacción o bien reactores para la realización de la reacción de injerto continua en solución entran en consideración calderas con agitador continuas, cascadas de calderas con agitador, tubos de flujo, tubos de flujo con transporte forzado (p.ej., máquinas rectificadoras de rosca sinfín), amasadores de reacción, así como sus combinaciones arbitrarias. Si se emplean tubos de flujo con transporte forzado, entonces se trata en este caso preferiblemente de extrusoras, pudiendo emplearse tanto extrusoras de uno, dos, al igual que también de varios árboles. De manera particularmente preferida, se emplean extrusoras de dos y/o varios árboles. Particularmente preferido para la preparación continua de los polímeros modificados de acuerdo con la invención en solución es el uso de una combinación de reactores a base de tubo de flujo, tubo de flujo con transporte forzado y caldera con agitador continua en una secuencia arbitraria, en donde preferiblemente en el tubo de flujo con transporte forzado o en la caldera con agitador continua tiene lugar también la separación de monómeros residuales y de productos secundarios/de degradación volátiles.

Eventualmente, para el ajuste del peso molecular deseado de los segmentos B pueden utilizarse, además, reguladores. Como reguladores se adecuan, p. ej., reguladores de azufre, en particular reguladores con contenido en grupos mercapto, p. ej., dodecilmercaptano. Las concentraciones de reguladores se encuentran, por lo general, en 0,1 % en peso a 2,0 % en peso, referido al producto de polimerización total.

Otro método para la preparación de los productos de polimerización de injerto AB lo representa la hidroperoxidación de una poli- α -olefina como primera etapa. Los grupos hidroperóxido situados en la cadena, formados de este modo, pueden iniciar en una siguiente etapa la polimerización de injerto de los monómeros vinílicos (véase, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews loc. cit.).

Las cantidades que se emplean de tipo de polímero AB en la mezcla de acuerdo con la invención se encuentran, referidas a los componentes poliméricos al final de la reacción, entre 5 % en peso y 70 % en peso, preferiblemente entre 20 % en peso y 60 % en peso y de manera muy particularmente preferida entre 25 % en peso y 50 % en peso.

Los aglutinantes pueden añadirse como inductores de la adherencia a masas de revestimiento con diferente sector de aplicación. Preferiblemente, el inductor de la adherencia se añade a formulaciones para el revestimiento de superficies de poliolefina, de manera particularmente preferida para el revestimiento de superficies de polipropileno. En este caso, se puede tratar, por ejemplo, de un barniz, un adhesivo o un sellante.

En el caso de las superficies a revestir puede tratarse también de otros materiales que exclusivamente de poliolefinas. Los inductores de la adherencia tienen la gran ventaja de que en formulaciones de adhesivos o bien

5 pinturas de acuerdo con la invención, mejoran absolutamente también la adherencia frente a metales, tales como aluminio, acero o zinc frente a materiales sintéticos no poliolefinicos, tales como PVC, PET, poliestireno, ABS, policarbonato, polimetacrilato, tal como, p. ej., Plexiglas de la razón social Evonik, poliamida, tal como poliamida 6 o poliéteres, tales como polioximetileno, o bien frente a otros materiales, tales como madera, granito, hormigón o vidrio.

10 De acuerdo con la invención, en el caso de la masa de revestimiento con contenido en un inductor de la adherencia se trata de una formulación de barniz o de adhesivo para el revestimiento de sustratos de poliolefina o para el pegado de sustratos de poliolefina, o una formulación de sellante con adherencia sobre sustratos de poliolefina. En el caso de estas formulaciones puede tratarse tanto de sistemas basados en disolvente o bien acuosos, como de sistemas 100 %, p. ej., en forma de masas fundidas tales como masas fundidas en caliente o masas fundidas en caliente reactivas.

Junto al inductor de la adherencia y disolventes opcionales, estas formulaciones de revestimiento se componen de uno o varios aglutinantes y, opcionalmente, pigmentos, coadyuvantes, sustancias del proceso y/o cargas.

15 En el caso de los pigmentos puede tratarse de pigmentos orgánicos o inorgánicos – añadidos en forma de sustancia pura o previamente dispersados – usuales en el comercio o nuevos.

20 En el caso de los aglutinantes se trata de aglutinantes habituales tal como pasan a emplearse en formulaciones de adhesivo, sellado, revestimiento y barnizado. Como ejemplos, sin limitar con ello la invención de forma alguna, se pueden mencionar poliácridatos, polimetacrilatos, policarbonatos, poliolefinas, tales como EPDM, EPM, PE, PP, poli- α -olefinas o productos de polimerización mixtos a base de diferentes olefinas; poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliuretanos 2K, poliéteres o poliestirenos.

25 En el caso de los coadyuvantes o sustancias del proceso puede tratarse de aditivos que pasan a emplearse habitualmente en formulaciones de adhesivo, sellado, revestimiento y barnizado. Como ejemplos, sin limitar con ello la invención de forma alguna, se pueden mencionar antiespumantes, emulsionantes, compatibilizadores, estabilizadores, aditivos de dispersión, antioxidantes, aditivos resistentes al rayado, sustancias del proceso para reducir la abrasión durante el procesamiento ulterior, catalizadores, reticulantes, aceleradores u otros inductores de la adherencia.

30 La formulación de adhesivo de acuerdo con la invención puede contener otros componentes que sean necesarios para conseguir propiedades especiales, tales como, p. ej., capacidad de deformación, capacidad de adherencia, capacidad de elaboración, velocidad de reticulación, densidad de reticulación, viscosidad (en masa fundida o bien en solución), resistencia mecánica, velocidad de cristalización, pegajosidad, estabilidad al almacenamiento, etc. La proporción de los otros componentes se encuentra, en una forma de realización particular de la presente invención, de manera particularmente preferida en como máximo 10 % en peso. Esto tiene la ventaja de que las propiedades materiales de la formulación de adhesivo son esencialmente las del inductor de la adherencia de acuerdo con la invención utilizado. Una formulación de adhesivo de este tipo se puede preparar con una complejidad muy pequeña.

35 Alternativamente, en otra forma de realización de la presente invención, la proporción de los otros componentes puede ascender a > 10 % en peso. En este caso, los otros componentes suponen 95 % en peso de la formulación total, preferiblemente como máximo 90 % en peso, de manera particularmente preferida como máximo 85 % en peso, de manera especialmente preferida como máximo 80 % en peso.

40 En el caso de los otros componentes puede tratarse de aceleradores de la reticulación, en particular de catalizadores de la condensación de silanol, de cargas inorgánicas y/u orgánicas que opcionalmente pueden ser eléctricamente conductoras o aislantes, pigmentos inorgánicos y/u orgánicos que opcionalmente pueden ser eléctricamente conductores o aislantes, resinas sintéticas y/o naturales, en particular resinas adhesivas, aceites sintéticos y/o naturales, polímeros inorgánicos y/u orgánicos, sintéticos y/o naturales que, opcionalmente, pueden ser eléctricamente conductores o aislantes, fibras inorgánicas y/u orgánicas, sintéticas y/o naturales que, opcionalmente, pueden ser eléctricamente conductoras o aislantes, estabilizadores inorgánicos y/u orgánicos y/o ignífugos inorgánicos y/u orgánicos.

45 En particular, los componentes adicionales comprenden resinas, empleándose las resinas con el fin de adaptar determinadas propiedades de la capa adhesiva, en particular la pegajosidad y/o adherencia, el comportamiento de fluencia y el comportamiento plástico de la capa adhesiva y/o la viscosidad del adhesivo a requisitos particulares. En este caso, puede tratarse de resinas naturales y/o resinas sintéticas. En el caso de resinas naturales, estas resinas naturales contienen como componente principal ácido abético (p. ej., colofonia). Además, en el caso de las resinas puede tratarse de resinas de terpeno o bien politerpeno, resinas del petróleo y/o resinas de cumarona-indeno, tratándose particularmente de las denominadas resinas C₅ y/o resinas C₉ y/o de productos de polimerización mixtos

a base de resinas C₅/C₉. La proporción de las resinas en la formulación de adhesivo termofusible de acuerdo con la invención asciende, en particular, como máximo a 45 % en peso, preferiblemente entre 1 y 40 % en peso, de manera particularmente preferida entre 2 y 30 % en peso y de manera especialmente preferida entre 3 y 20 %, referido a la formulación global.

5 Además, en las formulaciones de adhesivo termofusible de acuerdo con la invención, pueden estar contenidas poli(α -olefinas) clásicas amorfas (o bien parcialmente cristalinas) (las denominadas APAOs) como componentes adicionales. En el caso de las poli(α -olefinas) amorfas (o bien parcialmente cristalinas) mencionadas, puede tratarse de homo-/co- y/o ter-polímeros a base de etileno, propileno 1-buteno, o bien de 1-olefinas lineales y/o ramificadas con 5-20 átomos de carbono que se pueden obtener, p. ej., mediante catálisis clásica de Ziegler-Natta o catálisis de metaloceno. La proporción de las poli(α -olefinas) amorfas se encuentra, en particular, como máximo en 50 % en peso, preferiblemente como máximo en 40 % en peso y de manera particularmente preferida como máximo en 30 % en peso, referido a la formulación global. Preferiblemente, en el caso de los componentes adicionales se trata de poliolefinas cristalinas o bien parcialmente cristalinas que comprenden, en particular, polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico, polietileno (HDPE, LDPE y/o LLDPE), poli(1-buteno) isotáctico, poli(1-buteno) sindiotáctico, sus copolímeros y/o sus copolímeros con 1-olefinas lineales y/o ramificadas con 5 a 10 átomos de carbono. Además, se prefiere que en el caso de las poliolefinas cristalinas o bien parcialmente cristalinas se trate de poliolefinas químicamente modificadas, en donde la modificación química comprende, en particular, aquellas mediante anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico, ácido acrílico, acrilatos, metacrilatos, compuestos epoxi insaturados, acrilatos de silano, silanos e hidroxialquilsilanos.

20 Además, los componentes adicionales pueden contener polímeros con grupos polares. Polímeros con grupos polares comprenden copolímeros de poliestireno (p. ej., con anhídrido del ácido maleico, acrilonitrilo, etc.), poliacrilatos, polimetacrilatos, (co)poliésteres, poliuretanos, (co)poliamidas, polietercetonas, ácido poliacrílico, policarbonatos, así como poliolefinas químicamente modificadas (tales como p. ej., poli(propileno injertado con anhídrido del ácido maleico) o poli(propileno-injertado con alcoxivinilsilano). Con ello, en el caso de la mezcla de los polímeros de acuerdo con la invención con los polímeros con contenido en grupos polares se puede producir una unión reactiva inmediata y/o retardada en el tiempo de las cadenas poliméricas que conduce preferiblemente a que se manifieste una compatibilidad mejorada entre las dos fases poliméricas, lo cual se puede reconocer, por ejemplo, en un desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros utilizados. De manera particularmente preferida, la unión reactiva conduce a que las fases poliméricas muestren una temperatura de transición vítrea común, es decir, presenten una miscibilidad macroscópica.

Además, los componentes adicionales pueden comprender homopolímeros y/o copolímeros (o también oligómeros) a base de etileno, propileno, butadieno, estireno y/o acrilonitrilo que, como comonomeros adicionales, pueden comprender un dieno y/o un dieno cíclico, butadieno, estireno y/o isopreno, en particular en el caso de estos polímeros se trata de copolímeros de bloque, en particular de cauchos, tales como, p. ej., caucho natural y de síntesis, poli(butadieno), poli(isopreno), caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-isopreno y caucho de nitrilo. La proporción de los polímeros a base de butadieno, estireno y/o isopreno asciende como máximo a 20 % en peso, preferiblemente a 1-15 % en peso, de manera particularmente preferida a 1,5-10 % en peso y especialmente a 2-9 % en peso, referido a las formulaciones de adhesivo termofusible. En el caso de los oligómeros se trata preferiblemente de oligómeros de butadieno.

40 Además, los componentes adicionales pueden comprender polímeros elastoméricos a base de etileno, propileno, un dieno y/o *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno, *exo*-díciclopentadieno, *endo*-díciclopentadieno, 1,4-hexadieno y 5-etiliden-2-norborneno, en particular se trata en este caso de caucho de etileno-propileno, EPM (exento de dobles enlaces, contenido en etileno 40-75 % en peso) y/o EPDM. La proporción de los polímeros a base de etileno, propileno, un dieno y/o *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno, *exo*-díciclopentadieno, *endo*-díciclopentadieno, 1,4-hexadieno y 5-etiliden-2-norborneno asciende habitualmente como máximo a 20 % en peso, preferiblemente a 1-15 % en peso, de manera particularmente preferida a 1,5-10 % en peso y especialmente a 2-9 % en peso, referido a las formulaciones de adhesivo termofusible.

Alternativamente, los componentes adicionales pueden comprender ceras, en particular ceras modificadas y no modificadas, tratándose en el caso de éstas preferiblemente de ceras de poliolefina cristalinas, parcialmente cristalinas y/o amorfas a base de polietileno, polipropileno y/o poli(1-buteno), ceras de parafina, ceras de metaloceno, microceras, ceras de poliamida, ceras de politetrafluoroetileno y/o ceras de Fischer-Tropsch. La proporción de las ceras asciende como máximo a 50 % en peso, preferiblemente a 1-40 % en peso, de manera particularmente preferida a 2-30 % en peso y de manera especialmente preferida a 3-20 % en peso, referido a las formulaciones de adhesivo termofusible.

55 Además, los componentes adicionales pueden comprender cargas, empleándose las cargas con el fin de adaptar perfiles de propiedades especiales de la capa adhesivas, tales como, p. ej., el intervalo de aplicaciones de

temperatura, la resistencia mecánica, la contracción, la conductividad eléctrica, el magnetismo y/o la conductividad de calor de manera preestablecida a peticiones específicas. En general, en el caso de las cargas se trata de cargas inorgánicas y/u orgánicas. Las cargas inorgánicas se eligen particularmente de ácidos silícicos (incluidos ácidos silícicos hidrofobizados), harina de cuarzo, gredas, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de zirconio (estos últimos tres preferiblemente en forma de nanoescala), feldespato, partículas de vidrio (en particular, partículas esféricas para el aumento de la reflexión de la luz), fibras de vidrio, fibras de carbono, partículas de amianto, fibras de amianto y/o polvos de metales. Cargas orgánicas son, por ejemplo, negro de humo, betún, polietileno reticulado, mezclas de caucho o bien caucho vulcanizado reticulado, fibras sintéticas, tales como, p. ej., fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras de aramida, fibras de saran, fibras MP o fibras naturales, tales como paja, madera, lana, algodón, seda, lino, cáñamo, yute y/o sisal. La proporción de las cargas asciende como máximo a 80 % en peso, preferiblemente a 1-60 % en peso, de manera particularmente preferida a 5-40% en peso y de manera especialmente preferida a 7-30 % en peso, referida a las formulaciones de adhesivo termofusible.

Asimismo, los componentes adicionales pueden comprender aceleradores de la reticulación. Esto es particularmente preferido cuando los polímeros de acuerdo con la invención se emplean en un pegado que debe alcanzar en breve tiempo después de la adición su capacidad de carga máxima. Como aceleradores de la reticulación se adecua una pluralidad de compuestos químicos, en particular ácidos de Brønsted y/o de Lewis, tales como, p. ej., ácido acético, ácido itacónico, acetato de zinc(II), acetato de cadmio, óxido de zinc, estearato de zinc, cloruro de zinc(II), cloruro de estaño(IV), óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, citrato de bismuto, óxido de bismuto(III), titanato de bismuto, tetrabutylgermanio, tetrabutylestaño, boruro de titanio, óxido de titanio(IV), acetilacetato de titanio, titanato de tributilo, cloruro de sodio, cloruro de magnesio(II), acetilacetato de zinc, metacrilato de zinc, niobato de zinc, óxido de estaño(II), óxido de estaño(IV), acetilacetato de zirconio(IV), óxido de zirconio(IV) y/o silicato de zirconio(IV).

Asimismo, los componentes adicionales pueden comprender estabilizadores, empleándose estos con el fin de proteger a la formulación de adhesivo de influencias externas, tales como, p. ej., la influencia de calor (de la elaboración), sollicitación por cizallamiento, radiación solar, humedad del aire y oxígeno. Estabilizadores adecuados son, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas (estabilizadores HALS), fenoles estéricamente impedidos, fosfitos y/o aminas aromáticas (tales como se pueden adquirir comercialmente, p. ej., bajo los nombres de producto IRGANOX, KINOX, DOVERNOX, WESTON, IRGAPHOS, DOVERPHOS y/o IONOL). De manera particularmente preferida, los estabilizadores empleados de acuerdo con la invención contienen solo un grupo extremo hidrolíticamente activo por molécula. En las formulaciones mencionadas, la proporción de los estabilizadores asciende como máximo a 3 % en peso, preferiblemente entre 0,05 y 2,5 % en peso, y de manera especialmente preferida entre 0,1 y 2 % en peso, referido a las formulaciones de adhesivo termofusible. En una forma de realización particular tiene lugar una unión reactiva del estabilizador/de los estabilizadores al polímero modificado de acuerdo con la invención, con lo cual se evita una migración del estabilizador a partir del compuesto adhesivo.

Además de ello, los componentes adicionales pueden comprender uno o varios aceites, pudiéndose tratar de aceites naturales y/o sintéticos. Estos uno o varios aceites tienen preferiblemente a la temperatura de tratamiento una viscosidad de 0,1 a 1.000 mPa*s, preferiblemente de 1-750 mPa*s, lo más preferiblemente de 2-500 mPa*s. Aceites adecuados son, por ejemplo, aceites minerales, aceites blancos (medicinales), aceites de isobuteno, aceites de butadieno, aceites de butadieno hidrogenados y/o aceites de parafina. La proporción del uno o varios aceites asciende como máximo a 50 % en peso, preferiblemente a 1-45 % en peso, de manera particularmente preferida a 3-40 % en peso y especialmente a 5-38 % en peso, referido a las formulaciones de adhesivo termofusible.

Además, en las formulaciones de adhesivo termofusible pueden estar contenidos pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, sustancias UV-activas, agentes nucleantes orgánicos y/o inorgánicos que aceleran la cristalización de los polímeros y, con ello, reducen el tiempo abierto del pegamiento.

En una forma preferida adicional de las formulaciones adhesivo termofusible de acuerdo con la invención, en el caso de las formulaciones precedentemente descritas se trata de mezclas multifases.

En el caso de las cargas puede tratarse de las cargas industrialmente habituales, tales como, por ejemplo, silicatos, silicatos estratificados, negros de humo o ácidos silícicos. Sin que esta breve enumeración limite de modo alguno la invención. En el caso de las superficies revestidas puede tratarse, por ejemplo, de las superficies de películas, granulados, piezas moldeadas coladas por inyección o producidas de otro modo, materiales compuestos o laminados. Además, todas estas formas de presentación se reúnen bajo la expresión "pieza de trabajo". Las piezas de trabajo revestidas de este modo pueden encontrar aplicación en la industria del envasado, p. ej., para alimentos o productos farmacéuticos, la industria del automóvil, la construcción de barcos, la industria electrónica, la industria de la construcción, la construcción de muebles, la construcción de máquinas o la fabricación de juguetes. Películas, piezas moldeadas, tubos o revestimientos de cables de acuerdo con la invención se distinguen porque fueron revestidos con una formulación de acuerdo con la invención.

5 El revestimiento con la formulación de barniz o bien adhesivo puede tener lugar, por ejemplo, análogamente al revestimiento de bobinas a través de rodillos. La imprimación puede pulverizarse o barnizarse también sobre la superficie. Además, pueden pasar a emplearse también métodos tales como el revestimiento por centrifugación o el barnizado por inmersión. Además, es asimismo posible separar el disolvente antes de la aplicación e imprimir la superficie del sustrato mediante revestimiento por extrusión o co-extrusión.

En una forma de realización preferida, el inductor de la adherencia se formula como polímero en masa o bien polímero en solución secado en un sistema 100 %, p. ej., para aplicaciones en masa fundida.

10 Las formulaciones pueden contener entre 0,1 % en peso y 40 % en peso, preferiblemente entre 1 % en peso y 30 % en peso y de manera especialmente preferida entre 2 % en peso y 20 % en peso de los inductores de la adherencia de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Medición de la viscosidad dinámica

La medición de la viscosidad dinámica tiene lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 53018.

Medición del contenido en sólidos

15 Pesaje rápido de 0,3 – 0,5 g de solución polimérica, a exactamente 0,1 mg, en un platillo de aluminio tarado y subsiguiente adición de 5 mL de acetona como agente de arrastre. A continuación, el disolvente se separa por evaporación primeramente durante 60 min a la temperatura ambiente y a continuación durante otros 60 min a 105 °C. La muestra se enfría en un desecador, se pesa y se determina el peso de la diferencia. La medición para cada una de las muestras se lleva a cabo tres veces. En el caso de desviaciones mayores que 0,2 % en peso, se llevan a cabo mediciones adicionales.

20

Determinación de la adherencia PP de pinturas

25 La adherencia PP de un aglutinante sobre diferentes superficies de sustrato se examinó mediante ensayo del corte de rejilla incluido el desprendimiento de cinta adhesiva (en lo que sigue ensayo de desprendimiento Tessa) según la Norma DIN EN ISO 2409. Para ello, la muestra se aplicó mediante rasqueta espiral sobre el sustrato, de manera no modificada, con el contenido en sólidos ajustado después de la síntesis con un grosor de la capa en húmedo de 60 µm, y se secó durante la noche a temperatura ambiente. La evaluación del resultado tiene lugar con valores entre 0 (cuadro de adherencia particularmente bueno) a 5 (ninguna adherencia). En las Tablas se indican dos valores: en el caso del primero se trata de una evaluación óptica según el ensayo de desprendimiento Tessa y en el caso del segundo se trata de la graduación óptica después de la realización del corte.

30 Determinación de la miscibilidad de los inductores de la adherencia con barnices

35 Con el fin de determinar la miscibilidad de los inductores de adherencia con formulaciones de barniz, las muestras de ejemplo se mezclaron con formulaciones de barniz basadas en disolvente de modo que el inductor de la adherencia en el sólido suponía una proporción de 5 % en peso. Estas mezclas se agitaron durante 60 min y la miscibilidad se dictaminó ópticamente después de dos horas. La evaluación de la miscibilidad tiene lugar en este caso con valores entre 0 (mezcla homogénea sin manchas llamativas) y 5 (separación completa de fases).

40 Como sistemas de barniz para los ensayos de mezcladura se utilizó una solución al 50 % de un aglutinante de polimetacrilato DEGALAN LP 64/12 y un barniz base PUR consistente en 47,1 % en peso de Synocure 854 BA 80, 12,4 % en peso de Vestanat 2500LV, 7,6 % en peso, de Vestanat T 1890L, 0,16 % en peso de Tegokat 218 (al 1% en acetato de n-butilo), 0,096 % en peso de Tego Glide 100 y 4,32 % en peso de Chroma-Chem 844, así como 14,16 % en peso de acetato de n-butilo y 14,16 % en peso de tolueno. Con ello, la formulación tiene, antes de la adición de la solución de inductor de la adherencia, un contenido total en sólidos de 71,68 % en peso.

a) Ejemplos para las poliolefinas empleadas de acuerdo con la invención (tipo de polímero A)

45 Utilizando un contacto de mezcla de un tricloruro de titanio cristalino en forma de un $TiCl_3$ reducido en aluminio ($TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$) y triisobutilo de aluminio en la relación ponderal 1:4, se polimerizan eteno, propeno y 1-buteno en n-butano a 95 °C en un autoclave de laboratorio, empleándose hidrógeno como regulador de la masa molar. Los monómeros eteno y propeno se aportan dosificadamente de forma continua durante el tiempo de reacción de 3 h, el monómero de 1-buteno se dispone previamente. Después de 3 h, la mezcla de reacción se combina con isopropanol, con lo cual se detiene la reacción. Acto seguido se añade una solución acetónica de un estabilizador (p.

ej., Irganox). En un evaporador, se evaporan los monómeros que no han reaccionado, así como el disolvente n-butano. La masa fundida de la poliolefina ampliamente amorfa se deja salir a una temperatura de aprox. 190 °C.

Los polímeros presentan las siguientes propiedades

Ensayo Nº	Composición polimérica (¹³ C-RMN)			T _{reb.} [°C]	PEN [0,1 mm]	η* _{190°C} [mPa*s]
	Eteno	Propeno	1-buteno			
V1	0	2	98	118	5	6.750
1	2	24	74	85	13	24.300
2	0	61	39	132	9	3.100
3	3,5	84,5	12	106	14	48.600
4	5,1	61,4	35	117	15	223.000
5	4	67,3	28,7	112	10	41.800

- 5 El Ejemplo Comparativo V1 no es de acuerdo con la invención en virtud del muy bajo contenido en propileno.

b) Ejemplos para los copolímeros de injerto sintetizados de acuerdo con la invención (tipo de polímero AB)

Ejemplo 6

- 10 En un recipiente de doble envolvente con termostato añadido, refrigerador de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 240 g de acetato de n-butilo y 100 g de poliolefina del tipo 1. Bajo agitación, la poliolefina se disuelve por completo a 100 °C en el espacio de una hora y, a continuación, se mezcla con 0,78 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. Después, mediante una bomba dosificadora se aporta dosificadamente una mezcla a base de 75 g de metacrilato de metilo, 75 g de acrilato de n-butilo y 2,3 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo a lo largo de un espacio de tiempo de 90 min.
- 15 Después de otros 150 min de tiempo de reacción, la solución polimérica se enfría a 50 °C y para la reducción de la viscosidad de la solución se diluye con 180 g de acetato de n-butilo. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización, la dispersión se enfría a la temperatura ambiente.

Ejemplo 7

- 20 En un recipiente de doble envolvente con termostato añadido, refrigerador de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina del tipo 3. Bajo agitación, la poliolefina se disuelve por completo a 100 °C en el espacio de una hora y, a continuación, se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. Después, mediante una bomba dosificadora se aporta dosificadamente una mezcla a base de 140 g de metacrilato de metilo, 140 g de acrilato de n-butilo y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo a lo largo de un espacio de tiempo de 90 min.
- 25 Después de otros 150 min de tiempo de reacción, la solución polimérica se enfría a 50 °C y para la reducción de la viscosidad de la solución se diluye con 244 g de acetato de n-butilo. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización, la dispersión se enfría a la temperatura ambiente.

Ejemplo 8

- 30 En un recipiente de doble envolvente con termostato añadido, refrigerador de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 327 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina del tipo 5. Bajo agitación, la poliolefina se disuelve por completo a 100 °C en el espacio de una hora y, a continuación, se mezcla con 2,91 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. Después, mediante una bomba dosificadora, se aporta dosificadamente una mezcla a base de 280 g de acrilato de n-butilo y 8,51 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo a lo largo de un espacio de tiempo de 90 min.
- 35 Después de otros 150 min de tiempo de reacción, la solución polimérica se enfría a 90 °C y para la reducción de la viscosidad de la solución se diluye con 243 g de acetato de n-butilo. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización, la dispersión se enfría a la temperatura ambiente.

Ejemplo 9

En un recipiente de doble envolvente con termostato añadido, refrigerador de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina del tipo 5. Bajo agitación, la poliolefina se disuelve por completo a 100 °C en el espacio de una hora y, a continuación, se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. Después, mediante una bomba dosificadora, se aporta dosificadamente una mezcla a base de 136 g de metacrilato de metilo, 136 g de acrilato de n-butilo, 8 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo a lo largo de un espacio de tiempo de 90 min.

Después de otros 150 min de tiempo de reacción, la solución polimérica se enfría a 50 °C y para la reducción de la viscosidad de la solución se diluye con 244 g de acetato de n-butilo. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización, la dispersión se enfría a la temperatura ambiente.

Ejemplo 10

En un recipiente de doble envolvente con termostato añadido, refrigerador de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina del tipo 5. Bajo agitación, la poliolefina se disuelve por completo a 100 °C en el espacio de una hora y, a continuación, se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. Después, mediante una bomba dosificadora, se aporta dosificadamente una mezcla a base de 272 g de acrilato de n-butilo, 8 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo a lo largo de un espacio de tiempo de 90 min.

Después de otros 150 min de tiempo de reacción, la solución polimérica se enfría a 50 °C y para la reducción de la viscosidad de la solución se diluye con 244 g de acetato de n-butilo. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización, la dispersión se enfría a la temperatura ambiente.

Ejemplo 11

En un recipiente de doble envolvente con termostato añadido, refrigerador de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina del tipo 5. Bajo agitación, la poliolefina se disuelve por completo a 100 °C en el espacio de una hora y, a continuación, se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. Después, mediante una bomba dosificadora, se aporta dosificadamente una mezcla a base de 272 g de metacrilato de n-butilo, 8 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo a lo largo de un espacio de tiempo de 90 min.

Después de otros 150 min de tiempo de reacción, la solución polimérica se enfría a 50 °C y para la reducción de la viscosidad de la solución se diluye con 244 g de acetato de n-butilo. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización, la dispersión se enfría a la temperatura ambiente.

Resultados de la síntesis de ejemplos

Ensayo Nº	$\eta_{190^\circ\text{C}}$	Contenido en sólidos	Aspecto	Poliolefina / Poli(met)acrilato
	[mPa*s]	% en peso		
6	3500	36,2	blanco, disperso	40/60
7	1600	40,2	blanco, disperso	30/70
8	360	40,4	blanco, disperso	30/70
9	2300	40,6	blanco, disperso	30/70
10	180	40,6	blanco, disperso	30/70
11	6800	39,8	blanco, disperso	30/70

Con ayuda de estos resultados se puede demostrar que se encontraron viscosidades sorprendentemente bajas. También con un contenido en sólidos de aprox. 40 % en peso y una proporción de poliolefina en el cuerpo sólido de 30 % en peso o bien de 40 % en peso, las soluciones o bien dispersiones tienen una buena capacidad de elaboración y en conjunto no presentan o solo presentan escasas separaciones de fases. Únicamente el Ejemplo 8 mostró después de un almacenamiento de siete días una baja separación de fases en una fase líquida transparente y una fase líquida blanca-dispersa. La muestra se dejó sin embargo redispersar de nuevo fácilmente mediante

sacudimiento o agitación. Con ello, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención presentan una estabilidad al almacenamiento sorprendentemente buena.

Evaluación óptica de las películas según el ensayo de desprendimiento Tessa y el examen de corte de rejilla

Ejemplo	Evaluación óptica		Miscibilidad	
	Ensayo de desprendimiento Tessa	Corte de rejilla	al 5% en sistema de metacrilato	al 5% en barniz base de PUR
6	1	3	1	1
7	1	3	0	0
9	0	2	0	0

- 5 Mediante la medición de la adherencia directa sobre películas PP se pudo demostrar que los inductores de la adherencia de acuerdo con la invención son adecuados para inducir una adherencia sobre sustratos no polares. Mediante estos ensayos se pudo demostrar que los aglutinantes de acuerdo con la invención pueden emplearse adicionalmente como cebadores para revestimientos adicionales.
- 10 Los ensayos de mezcladura con un aglutinante de metacrilato o bien un barniz base de PUR muestran una buena compatibilidad – y con ello capacidad de co-formulación – con sistemas de barniz. A partir de la combinación de estos dos resultados se puede deducir una buena aplicabilidad como inductores de la adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Masas de revestimiento para el revestimiento de poliolefinas que contienen un inductor de la adherencia que contiene una masa fundida, dispersión o solución formadora de película, caracterizadas por que
 5 está contenido un tipo de polímero A, un polímero de olefina o una mezcla de poliolefinas,
 es un tipo de polímero B, un homopolímero y/o copolímero de (met)acrilato que contiene metacrilatos
 estándares y/o acrilatos estándares y
 está contenido un tipo de polímero AB, un copolímero de injerto a base del tipo de polímero A y el tipo de
 polímero B,
 10 por que la masa fundida, dispersión o solución formadora de película está exenta de halógenos y está exenta de
 ácidos, en donde exento de ácidos delimita como máximo 70 mmol de grupos ácido / 1 g de polímero y en donde
 exento de halógenos delimita como máximo 10 mmol de átomos de halógeno / 1 kg de polímero, y
 por que la cantidad de tipo de polímero A oscila entre 5 % en peso y 60 % en peso,
 por que la cantidad de tipo de polímero B oscila entre 5 % en peso y 70 % en peso,
 por que la cantidad de tipo de polímero AB oscila entre 5 % en peso y 70 % en peso,
 15 referido a la masa total de los tipos de polímero A, B y AB.
2. Masas de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizadas por que el tipo de polímero B y el tipo de polímero AB del inductor de la adherencia presentan grupos sililo.
3. Masas de revestimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizadas por que el inductor de la adherencia se co-formula como solución polimérica, por que la relación en masa de la suma de los tipos de polímero
 20 A, B y AB a la masa del disolvente o de la mezcla de disolventes oscila entre 3:1 y 1:3, preferiblemente entre 2:1 y
 1:2 y por que la mezcla de disolventes no contiene compuestos aromáticos.
4. Masas de revestimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizadas por que el inductor de la adherencia se co-formula como masa fundida y sistema 100%.
5. Masas de revestimiento para el revestimiento de poliolefinas según una de las reivindicaciones 1 a 4,
 25 caracterizadas por que en el caso del tipo de polímero A del inductor de la adherencia se trata de un polipropileno
 atáctico, poli-1-buteno atáctico y/o copolímeros y/o terpolímeros de la composición monomérica
 0 a 95 % en peso, preferiblemente 3 a 95 % en peso de una o varias α -olefinas con 4 a 20 átomos de
 carbono,
 5 a 100 % en peso, preferiblemente 5 a 97 % en peso de propeno y
 30 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso de eteno.
6. Masas de revestimiento para el revestimiento de poliolefinas según la reivindicación 5, caracterizadas por que como α -olefinas con 4 a 20 átomos de carbono se emplean 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 3-metil-1-buteno, un metilpenteno, preferiblemente 4-metil-1-penteno, un metilhexeno o un metilhepteno, solos o en mezcla.
7. Masas de revestimiento para el revestimiento de poliolefinas según una de las reivindicaciones precedentes,
 35 caracterizadas por que en el caso del tipo de polímero AB del inductor de la adherencia se trata de un polímero de
 injerto con una cadena principal de poliolefina y cadenas laterales de poli(met)acrilato.
8. Masas de revestimiento para el revestimiento de poliolefinas según una de las reivindicaciones precedentes,
 40 caracterizadas por que para la preparación del inductor de la adherencia, a una mezcla de un polímero de tipo A y
 un iniciador en un disolvente se dosifican y polimerizan monómeros que conducen al componente B.
9. Formulación de adhesivo para pegar sustratos de poliolefina, caracterizada por que en el caso de la formulación de adhesivo se trata de una masa de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes.
10. Formulación de barniz para el revestimiento de fondos de poliolefina, caracterizada por que en el caso de la formulación de barniz se trata de una masa de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Formulación de sellante con adherencia sobre sustratos de poliolefina, caracterizada por que en el caso de la formulación de sellante se trata de una masa de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
 45 12. Formulación según una de las reivindicaciones 9 a 11 que contiene un inductor de la adherencia, caracterizada por que la formulación está exenta de disolventes.

13. Formulación según una de las reivindicaciones 9 a 11 que contiene un inductor de la adherencia, caracterizada por que la formulación contiene agua como disolvente.

14. Película, pieza moldeada, tubo o revestimiento de cables, caracterizado por que fue revestida o revestido con una formulación según una de las reivindicaciones 12 o 13.