

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 100**

51 Int. Cl.:

B29B 7/00	(2006.01) B29C 48/625	(2009.01)
B29C 48/40		(2009.01)
B29C 48/405		(2009.01)
B29C 48/76		(2009.01)
C08G 18/10		(2006.01)
C09J 175/08		(2006.01)
C09J 201/10		(2006.01)
B29B 7/48		(2006.01)
B29B 7/60		(2006.01)
B29B 7/84		(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2018 PCT/FR2018/051633**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2019 WO19008258**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2018 E 18752547 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2022 EP 3648947**

54 Título: **Preparación de una composición adhesiva en una extrusora**

30 Prioridad:

04.07.2017 FR 1756297

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2022

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**GRISOT-SAULE, MYRIAM y
QUINEBECHE, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 928 100 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

Preparación de una composición adhesiva en una extrusora

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición adhesiva a base de prepolímero(s) sililado(s) y plastificante(s), y en concreto resina(s) pegajosa(s).

Antecedentes de la técnica

10 Los adhesivos sensibles a la presión (también llamados pegamentos autoadhesivos o incluso, en inglés, "*Pressure Sensitive Adhesives*" o PSA) son sustancias que dan al soporte que se recubre con ellas una pegajosidad inmediata a temperatura ambiente (a menudo denominada con el término "*tack*"), que permite su adhesión instantánea a un sustrato bajo el efecto de una breve y ligera presión. Los PSA se utilizan ampliamente para la fabricación de etiquetas autoadhesivas que se fijan a artículos con el fin de presentar información (tal como código de barras, denominación, precio) y/o con fines decorativos. Los PSA también se emplean para la fabricación de cintas autoadhesivas para diversos usos. Se puede citar por ejemplo, además de la cinta adhesiva transparente ampliamente utilizada en la vida cotidiana: la conformación y el montaje de envases de cartón, la protección de superficies para trabajos de pintura en la construcción, el mantenimiento de cables eléctricos en la industria del transporte y el pegado de alfombras con cintas adhesivas de doble cara.

15 Existe un campo de aplicación de los PSA para el que es deseable que el poder adhesivo de las etiquetas y/o cintas al sustrato también se mantenga cuando la junta adhesiva que asegura la fijación está expuesta (al igual, por consiguiente, que el artículo recubierto con la etiqueta y/o la cinta) a una temperatura que puede variar en un amplio intervalo. Se puede citar a modo de ejemplo la colocación de etiquetas en determinadas partes de automóviles (u otros vehículos) situadas cerca del motor, o en envases diseñados para recibir un líquido caliente durante su envasado, o incluso en artículos (tales como neumáticos) que se etiquetan en caliente al salir de las líneas de producción. También se puede citar el empleo de cintas autoadhesivas para el montaje de piezas para las que es necesaria una buena resistencia térmica, como en el caso, por ejemplo, del revestimiento interior de aviones u otros vehículos.

20 Los PSA utilizados para estos campos de aplicación comprenden a menudo polímeros de tipo acrilato de muy alto peso molecular que se presentan bien en forma de emulsiones acuosas bien en forma de disolvente. Sin embargo, este tipo de composición consta de ciertas limitaciones: es necesario prever una etapa de secado y evaporación del agua o del disolvente, estas composiciones plantean problemas de higiene y seguridad por la presencia de disolvente orgánico y su naturaleza hace muy complicada la fabricación de etiquetas y/o cintas de gramaje superior a 70 g/m², siendo el gramaje la cantidad de PSA aplicada de forma continua sobre un soporte, en concreto para la fabricación de etiquetas y/o cintas adhesivas.

Otro procedimiento consiste en utilizar compuestos del tipo termofusible reticulable tales como los descritos en el documento WO 2012/090151.

35 Los documentos EP 2235133 y EP 2336208 describen tales composiciones termofusibles reticulables, con un PSA característico que proporciona un poder adhesivo estable a la temperatura después de la reticulación en caliente y en húmedo. Estos PSA se obtienen mediante mezcla de un prepolímero, de tipo poliéter o poliéter-poliuretano, que comprende 2 grupos terminales de tipo alcoxilano hidrolizable, de una resina pegajosa compatible y de un catalizador de reticulación. Estas composiciones adhesivas se preparan según un procedimiento discontinuo (o "por lotes") que comprende una primera etapa de mezcla entre 50 y 170 °C, protegido del aire y preferentemente bajo atmósfera inerte, del prepolímero con grupos terminales alcoxilano con la resina pegajosa, una segunda etapa de enfriamiento de la mezcla a una temperatura comprendida entre 50 y 90 °C, y una tercera etapa de incorporación del catalizador, entre 50 y 90 °C, en la mezcla previamente obtenida.

45 Sin embargo, tal procedimiento de preparación presenta varios inconvenientes. En efecto, dada la presencia de agua (típicamente entre 3000 y 5000 ppm) en las resinas pegajosas utilizadas en estas composiciones de PSA termoreticulables, es muy probable que se observe, localmente, de forma discreta, heterogénea o al contrario en toda la masa del producto, una reticulación prematura, no deseada e incontrolada de las cadenas moleculares. Esta reticulación aparece en el transcurso de la mezcla o bien durante el almacenamiento de la composición en recipientes a lo largo del tiempo, sometiéndose potencialmente la composición a temperaturas ambiente elevadas, antes del procedimiento de implementación para la fabricación de recubrimientos PSA reticulados. No es deseable porque genera cambios físicos, como la presencia de pequeñas partículas no homogéneas altamente reticuladas, o como un aumento de la viscosidad del adhesivo a emplear, lo que requiere ajustes en las máquinas de recubrimiento. Para evitar estos problemas, a menudo es necesario, al comienzo de las operaciones de mezcla por lotes, deshidratarlos previamente calentándolos entre 130 y 180 °C al vacío durante varias horas. Además, a pesar de la posible adición de una combinación de antioxidantes durante esta etapa, las altas temperaturas a las que se someten las resinas pegajosas generan una degradación de las resinas, lo que se traduce en un aumento de la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) en la composición de PSA final. La aplicación de estas altas temperaturas también puede conducir a una degradación de los bloques de poliéter de los polímeros sililados. Además, la etapa de deshidratación al vacío no permite eliminar correctamente el agua naturalmente presente en las resinas, que pueden contener todavía

de 500 a 600 ppm de agua residual después de mantenerlas al vacío durante una hora a 160 °C. La presencia de agua es un problema para la estabilidad en almacenamiento de la composición de PSA así preparada, así como la presencia de COV, para la calidad de las aplicaciones finales previstas (cintas y/o etiquetas adhesivas). Otro inconveniente intrínseco de la fabricación de la composición adhesiva reticulable en caliente según un procedimiento por lotes es la necesidad de encontrar el mejor compromiso entre la temperatura de adición del catalizador y la viscosidad del medio. Idealmente, para evitar que se inicie la reacción de reticulación, la introducción del catalizador debería realizarse a baja temperatura, es decir, a una temperatura inferior a 70 °C, pero, en estas condiciones, la viscosidad excesivamente alta del medio hace que sea extremadamente difícil o incluso imposible la dispersión y la correcta homogeneización del mismo en el medio. Por lo tanto, esto requiere trabajar a temperaturas para las cuales la actividad del catalizador no es nula y la elección y la cantidad de catalizador son muy limitadas dadas estas restricciones. Además, el tiempo de mezcla bajo atmósfera inerte, y luego el vaciado de los tanques de mezcla, es largo y puede alcanzar varias horas, lo que puede ir en detrimento de la estabilidad térmica de los materiales, en concreto en lo que respecta a una pre-reticulación no controlada.

El documento CN 102827568 describe un procedimiento de preparación continuo, con la ayuda de una extrusora de doble husillo, de una composición de masilla reticulable por humedad a base de un polímero sililado, un plastificante, un agente estabilizante, un agente tixotrópico y una carga inorgánica (carbonato de calcio).

El documento CN 103331891 divulga un procedimiento de preparación, con la ayuda de una extrusora de doble husillo, de una composición de HMPSA ("Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives " o adhesivos termofusibles sensibles a la presión) no reactiva que comprende un copolímero de estireno en bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), un aceite plastificante, una resina pegajosa y un antioxidante.

El documento US 8.431.675 describe un procedimiento de preparación de un poliuretano sililado y composiciones adhesivas que comprenden este polímero.

El documento WO 2007/037824 describe un procedimiento de preparación continuo, en un reactor, de polímeros de poliuretano sililados que pueden utilizarse para producir juntas, adhesivos y recubrimientos.

El documento EP 2393861 describe composiciones reticulables por humedad que comprenden un polímero sililado y que pueden comprender componentes adicionales, tales como un plastificante o un agente de pegajosidad. Cuando estas composiciones se preparan según un procedimiento continuo, los componentes se pueden mezclar en una extrusora, en concreto al vacío.

El documento EP 2886575 describe composiciones adhesivas que comprenden un polímero sililado y una carga, para el montaje de un tanque y de una estructura portadora seleccionada entre el casco de un barco, la cabina de un avión y un contenedor.

Sin embargo, ninguno de los documentos citados anteriormente describe un procedimiento de preparación de una composición adhesiva a base de un polímero sililado y una resina pegajosa que permita una deshidratación eficaz de la resina pegajosa.

Por lo tanto, existe una necesidad real de proporcionar un procedimiento de preparación de composiciones de PSA a base de un prepolímero sililado y un plastificante (tal como una resina pegajosa) que permita una preparación más rápida con un tiempo de residencia más corto y a una temperatura más baja, y que permita una deshidratación más eficaz del plastificante o plastificantes).

Sumario de la invención

La invención, definida por el objeto de la reivindicación 1, se refiere a un procedimiento de preparación de una composición adhesiva, con la ayuda de una extrusora que comprende al menos dos husillos giratorios, que comprende sucesivamente:

- la introducción de al menos un plastificante en la extrusora;
- la desgasificación del plastificante en la extrusora;
- la introducción de al menos un prepolímero sililado y la mezcla de este con el plastificante en la extrusora; y
- la descarga de la mezcla de la extrusora.

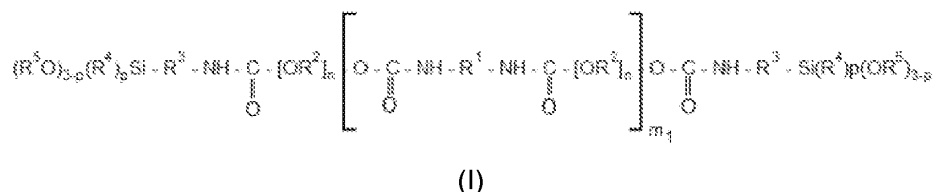
Según un modo de realización, la extrusora es una extrusora de doble husillo corrotante interpenetrante.

Según un modo de realización, la extrusora presenta una geometría definida por la relación del diámetro externo de los husillos con el diámetro interno de los husillos D_e/D_i que es de 1,3 a 1,8, preferentemente de 1,55 a 1,8.

Según un modo de realización, la extrusora presenta una longitud definida por un múltiplo del diámetro D de los husillos que oscila entre 28D y 100D, preferentemente entre 40D y 80D.

5 Según un modo de realización, el prepolímero sililado posee una cadena principal seleccionada entre una cadena principal de poliéter, una cadena principal de poliéter-poliuretano, una cadena principal de poliéster, una cadena principal de poliéster-poliuretano, una cadena principal de poliéter-poliéster-poliuretano, una cadena principal de poliolefina, una cadena principal de poliolefina-poliuretano, una cadena principal de poliéter-poliolefina-poliuretano, una cadena principal de poliácrilato y una cadena principal de poliéter-poliácrilato y comprende dos grupos terminales alcoxisilano hidrolizables, y preferentemente el prepolímero sililado es un prepolímero de tipo poliéter o poliéter-poliuretano que comprende dos grupos terminales alcoxisilano hidrolizables.

Según un primer modo de realización, el prepolímero sililado es un prepolímero que tiene la fórmula (I):

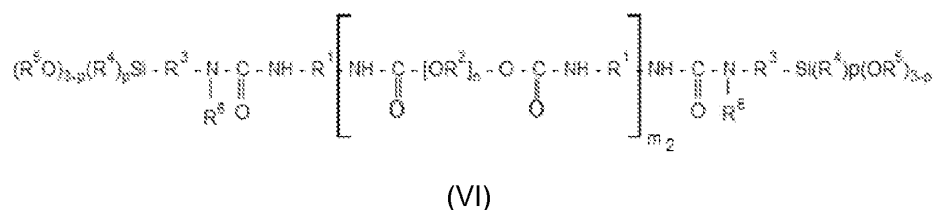


10 en la que:

- R¹ representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- 15 • R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4, con la posibilidad cuando hay varios radicales R⁴ o R⁵ de que estos sean iguales o diferentes;
- n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula -[OR²]_n está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
- 20 • m₁ es un número entero cero o distinto de cero;
- n y m₁ son tales que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2;

y que tiene preferentemente una viscosidad medida a 23 °C que oscila entre 25 y 100 Pa.s.

25 Según un segundo modo de realización, el prepolímero sililado es un poliéter que tiene la fórmula (VI):



en la que:

- R¹ representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- 30 • R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad cuando hay varios radicales R⁴ o R⁵ de que estos sean iguales o diferentes;
- 35 • R⁶ representa un átomo de hidrógeno, un radical fenilo, un radical 2-succinato o un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

ES 2 928 100 T3

- n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$ está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
 - m_2 es un entero distinto de cero;
 - n y m_2 son tales que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
 - p es un número entero igual a 0, 1 o 2;
- y que tiene preferentemente una viscosidad medida a 23 °C que oscila entre 25 y 100 Pa.s.
- Según un modo de realización, el plastificante es o comprende una resina pegajosa.
- Según un modo de realización, la resina pegajosa tiene un peso molecular promedio en número comprendido entre 200 Da y 10 kDa y se selecciona preferentemente entre:
- (i) resinas obtenidas por polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;
 - (ii) resinas obtenidas por un procedimiento que comprende la polimerización de alfa-metil estireno;
 - (iii) colofonias de origen natural o modificadas, y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles;
 - (iv) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados de aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono derivados de fracciones de petróleo;
 - (v) resinas terpénicas;
 - (vi) copolímeros a base de terpenos naturales; y
 - (vii) resinas acrílicas que tienen una viscosidad a 100 °C inferior a 100 Pa.s.
- Según un modo de realización, la cantidad en masa de prepolímero sililado es del 20 al 85 %, preferentemente del 30 al 75 %, y la cantidad en masa de plastificante es del 15 % al 80 %, preferentemente del 25 % al 70 %, con respecto a la masa de la composición adhesiva.
- Según un modo de realización, la composición adhesiva está desprovista de catalizador de reticulación.
- Según un modo de realización, la composición adhesiva comprende un catalizador de reticulación, comprendiendo el procedimiento la introducción del catalizador y su mezcla con el plastificante y el prepolímero sililado, realizándose esta introducción preferentemente en la extrusora, aún más preferentemente entre la introducción del prepolímero sililado y la descarga.
- Según un modo de realización, la cantidad en masa de catalizador de reticulación es del 0,01 % al 8 %, preferentemente del 0,1 % al 2 %, con respecto a la masa de la composición adhesiva.
- Según un modo de realización, el tiempo de residencia del plastificante en la extrusora es de 0,1 a 3 minutos, preferentemente de 0,5 a 2,5 min, aún más preferentemente de 1 a 2 min.
- Según un modo de realización, el plastificante, después de haber sufrido la desgasificación, contiene una cantidad en masa de agua inferior o igual a 500 ppm, preferentemente inferior o igual a 300 ppm, preferentemente inferior o igual a 200 ppm, aún más preferentemente inferior a o igual a 100 ppm; y/o el plastificante, antes de la desgasificación, contiene una cantidad en masa de agua superior o igual a 500 ppm, preferentemente superior o igual a 1000 ppm, aún más preferentemente superior o igual a 2000 ppm.
- Según un modo de realización, el procedimiento comprende además una o más etapas de introducción en la extrusora de uno o más compuestos seleccionados entre antioxidantes, captadores de humedad, polímeros termoplásticos, plastificantes, aceites parafínicos y nafténicos, ceras de un homopolímero de polietileno, ceras de un copolímero de polietileno y acetato de vinilo, pigmentos, colorantes y cargas.
- Según un modo de realización, la temperatura de la extrusora durante la desgasificación del plastificante es de 5 °C a 100 °C por encima de la temperatura de reblandecimiento de bola y anillo (o "*softening point ring and ball*" en inglés) del plastificante medida según la norma ISO 4625.
- Según un modo de realización, el procedimiento comprende además una o más desgasificaciones adicionales, y preferentemente comprende al menos una desgasificación adicional después de la mezcla del prepolímero sililado

con el plastificante.

5 Según un modo de realización, la temperatura de la extrusora, desde el punto de introducción del plastificante hasta el punto de descarga, aumenta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura máxima T_{max} durante la desgasificación del plastificante, estando T_{max} preferentemente comprendida entre 150 °C y 220 °C, más preferentemente entre 160 °C y 180 °C, más preferentemente entre 165 °C y 175 °C, y siendo T_{max} aún más preferentemente de aproximadamente 170 °C; luego disminuye hasta una temperatura final T_f durante la descarga comprendida entre temperatura ambiente y T_{max} , estando T_f preferentemente comprendida entre 20 °C y 145 °C, más preferentemente entre 120 °C y 140 °C, y siendo T_f aún más preferentemente de aproximadamente 130 °C .

10 Según un modo de realización, la temperatura de la extrusora durante la mezcla del prepolímero con el plastificante T_m está comprendida entre T_f y T_{max} , estando T_m preferentemente comprendida entre 130 °C y 170 °C, más preferentemente entre 140 °C y 160 °C, más preferentemente entre 145 °C y 155 °C, siendo T_m aún más preferentemente de aproximadamente 150 °C.

15 La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica. Más particularmente proporciona un procedimiento de preparación de una composición adhesiva a base de prepolímero(s) sililado(s) y plastificante(s), preferentemente resina(s) pegajosa(s), que se aplica a temperaturas relativamente bajas y durante un tiempo breve, lo que reduce los riesgos de degradación del o de los plastificantes y/o del o de los prepolímeros sililados. El contenido de agua introducido en la composición es muy bajo, lo que permite limitar en gran medida los riesgos de reticulación prematura.

Esto se logra gracias a la utilización de una extrusora, con una secuencia particular de etapas.

20 Breve descripción de las figuras

La **figura 1** representa el contenido de COV de una resina pegajosa en bruto (diagrama de barras grises) y de una resina previamente mezclada con la ayuda de una extrusora de doble husillo (diagrama de barras negras), medido por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas. El eje de ordenadas representa la relación área/masa de la muestra.

25 La **figura 2** representa el contenido de COV de una composición de PSA obtenida por el procedimiento según la invención descrito en el ejemplo 3 (A) y el de una composición de PSA industrial preparada según un procedimiento por lotes (B), medido por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. El eje de ordenadas representa el contenido total de COV dividido por 10 (en ppm).

Descripción de modos de realización de la invención

30 En la presente descripción, salvo indicación expresa de lo contrario, todos los porcentajes (%) indicados son porcentajes en masa.

35 Los pesos moleculares promedio en número y promedio en peso se expresan en Dalton (Da) y se pueden determinar mediante cromatografía de exclusión estérica, con la ayuda de un sistema Waters Alliance 2695 equipado con el software de adquisición y procesamiento de datos Empower.2 (Waters). El disolvente utilizado es tetrahidrofurano estabilizado con butilhidroxitolueno al 0,025 % (Fisher), el caudal es de 1 ml/min, la temperatura de las columnas es de 35 °C y el volumen de inyección es de 50 μ l. Las columnas de separación se componen de una precolumna de dimensiones 50 x 7,8 mm x 5 μ m, una columna de 10^3 A (300 x 7,8 mm; 1K-75K Mw; Phenomenex 00H-044-KO), dos columnas 10^4 A (300 x 7,8 mm; 5K-500K Mw; Phenomenex 00H-045-KO) y una columna 10^5 A (300 x 7,8 mm; 10K-1000K Mw; Phenomenex 00H-046-KO), calibrándose las columnas con estándares de poliestireno (PS). La detección se realiza con la ayuda de un refractómetro Waters 410 y un detector Waters 2996, a una temperatura de 35 °C.

40 Las viscosidades indicadas se miden con un viscosímetro Brookfield, con una aguja 7 que giran a una velocidad adaptada a la sensibilidad del sensor (de promedio a 20 rpm).

45 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición adhesiva a base de al menos un plastificante y al menos un prepolímero sililado con la ayuda de una extrusora. Este procedimiento permite una preparación de forma continua de la composición adhesiva.

Preferentemente, la composición adhesiva es una composición de Pressure Sensitive Adhesive (PSA).

En la presente solicitud, "*un prepolímero*" debe entenderse como que significa "*uno o más prepolímeros*" y "*un plastificante*" o "*una resina pegajosa*" debe entenderse como que significa "*uno o más plastificantes*", respectivamente "*una o más resinas pegajosas*". Lo mismo es cierto para los otros compuestos de la composición adhesiva.

50 El procedimiento según la presente invención comprende sucesivamente:

- la introducción de un plastificante en la extrusora;
- la desgasificación del plastificante en la extrusora;

- la introducción de un prepolímero sililado y la mezcla de este con el plastificante en la extrusora;
- la descarga de la mezcla de la extrusora.

5 Por "el procedimiento comprende sucesivamente", se entiende que las etapas mencionadas anteriormente, distintas entre sí, se realizan una después de la otra para una porción dada de plastificante (entendiéndose que, cuando el procedimiento se implementa de forma continua, todas las etapas anteriores se realizan simultáneamente, desde el punto de vista del equipo, pero en porciones distintas de este equipo). El prepolímero sililado se introduce así en una posición situada aguas abajo en la extrusora con respecto a la posición de la introducción del plastificante y con respecto a la posición de la desgasificación del plastificante en la extrusora. En la presente solicitud, los términos "aguas abajo" y "aguas arriba" se definen en relación con el sentido de circulación de los productos en la extrusora

10 **Prepolímeros sililados**

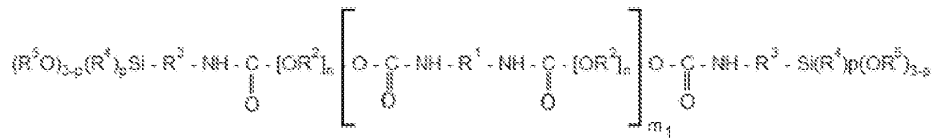
Según un modo de realización particular, el prepolímero sililado comprende al menos un grupo alcoxisilano hidrolizable (preferentemente terminal), y preferentemente el prepolímero sililado comprende al menos dos grupos (preferentemente terminales) alcoxisilano hidrolizables.

15 Según un modo de realización particular, el prepolímero sililado posee una cadena principal seleccionada entre una cadena principal de poliéter, una cadena principal de poliéter-poliuretano, una cadena principal de poliéster, una cadena principal de poliéster-poliuretano, una cadena principal de poliéter-poliéster-poliuretano, una cadena principal de poliolefina, una cadena principal de poliolefina-poliuretano, una cadena principal de poliéter-poliolefina-poliuretano, una cadena principal de poliácrlato y una cadena principal de poliéter-poliácrlato.

20 Según un modo de realización particular, los grupos alcoxisilano hidrolizables son de fórmula $-\text{Si}(\text{R}^4)_p(\text{OR}^5)_{3-p}$ en la que R^4 y R^5 , iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad cuando hay varios radicales R^4 o R^5 de que estos sean iguales o diferentes.

Según un primer modo de realización, el prepolímero sililado es de tipo poliéter o poliéter-poliuretano.

Ventajosamente, el prepolímero sililado es un prepolímero que tiene la fórmula (I):



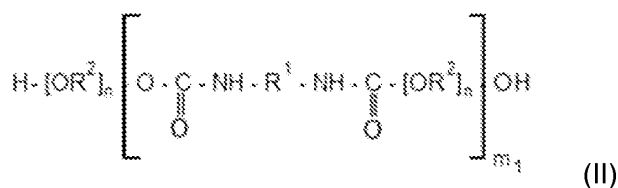
(I)

25 en la que:

- R^1 representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R^2 representa un radical alquileno divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R^3 representa un radical alquileno divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- 30 • R^4 y R^5 , iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4, con la posibilidad cuando hay varios radicales R^4 o R^5 de que estos sean iguales o diferentes;
- n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$ está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
- 35 • m_1 es un número entero cero (caso del prepolímero de poliéter) o distinto de cero (caso del prepolímero de poliéter-poliuretano);
- n y m_1 son tales que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

40 Si m_1 es distinto de cero, el prepolímero de fórmula (I) se puede obtener según el siguiente procedimiento.

En una primera etapa, se sintetiza un poliéter-poliuretano polioli que comprende dos grupos hidroxilo terminales y que tiene la fórmula (II):



haciendo reaccionar un mol de diisocianato de fórmula (III): NCO-R¹-NCO con un exceso estequiométrico de un poliéter diol de fórmula (IV): H-[OR²]_n-OH, lo que corresponde a una relación de números de funciones NCO/OH < 1 y preferentemente igual a aproximadamente 0,5.

- 5 La reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 90 °C, durante un tiempo de aproximadamente 2 a 8 horas, y opcionalmente en presencia de un catalizador.

El poliéter-poliuretano polioli de fórmula (II) se convierte en una segunda etapa en un prepolímero de fórmula (I) mediante una reacción de sililación con un isocianatosilano de fórmula (V): NCO-R³-Si(R⁴)_p(OR⁵)_{3-p} a razón de aproximadamente un mol de poliéter-poliuretano polioli de fórmula (II) por 2 moles del compuesto de fórmula (V).

- 10 Los poliéter dioles de fórmula (IV) están ampliamente disponibles en el mercado, al igual que los isocianatosilanos de fórmula (V). Se puede mencionar, a modo de ejemplo, el gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano que está disponible con el nombre GENIOSIL[®] GF 40 o incluso alfa-isocianato-n-metil-metildimetoxisilano que está disponible con el nombre comercial GENIOSIL[®] XL 42, ambos de la compañía Wacker.

- 15 Estas dos etapas de síntesis se realizan en condiciones anhidras para evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilano. Un intervalo de temperatura típico para la implementación de estas reacciones es de 30 a 120 °C, y más particularmente de 60 a 90 °C. Se puede prever sin inconveniente una ligera variación con respecto a las estequiometrías indicadas anteriormente, a condición, no obstante, de no superar el 10 % en la primera etapa (síntesis del poliéter-poliuretano polioli de fórmula (II)) y el 2 % en la segunda etapa (síntesis del prepolímero de fórmula (I)).

- 20 Se hace referencia a la patente europea EP 2235133 para más detalles referentes a la preparación del prepolímero de fórmula (I) con grupos terminales de tipo alcoxisilano cuando m₁ es distinto de cero.

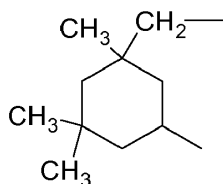
El peso molecular promedio en número (Mn) del prepolímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa.

Según una variante preferida, el prepolímero de fórmula (I) es tal que su peso molecular promedio en número (Mn) está comprendido entre 4 y 50 kDa, y el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula -[OR²]_n- está comprendido entre 2 y 25 kDa.

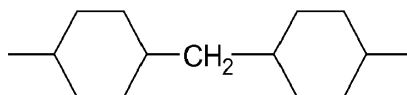
- 25 Según otra variante preferida, el prepolímero de fórmula (I) es tal que:

- R¹ se selecciona entre uno de los siguientes radicales divalentes cuyas fórmulas a continuación muestran las 2 valencias libres:

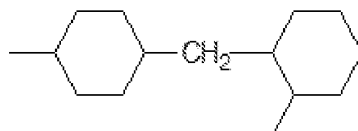
- a) el radical divalente derivado del diisocianato de isoforona (IPDI):



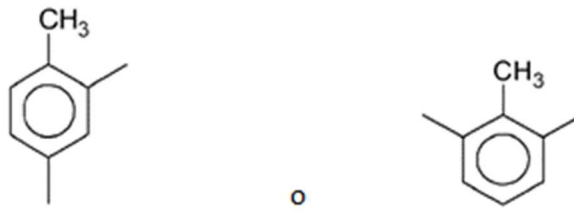
- 30 ○ b) el radical divalente derivado del diisocianato de 4,4'- y 2,4'-diclohexilmetano (HMDI):



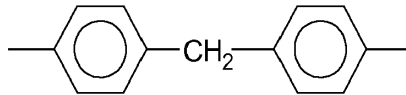
-



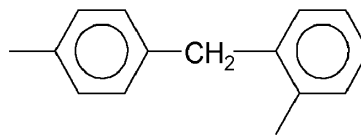
- c) el radical derivado del diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI):



- o d) el radical derivado del diisocianato de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano (MDI):

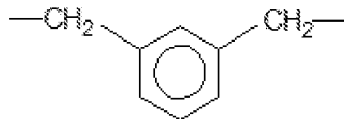


- o



5

- o e) el radical derivado del diisocianato de m-xilileno (m-XDI):



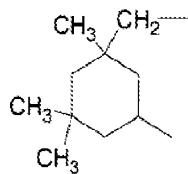
- o f) el radical derivado del diisocianato de hexametileno (HDI): - (CH₂)₆-

- R² es el radical etileno y/o isopropileno divalente;
- R³ es el radical metileno y/o n-propileno divalente;
- R⁴ y R⁵ representan cada uno el radical metilo o etilo.

10

Según una variante más particularmente preferida, el prepolímero de fórmula (I) es tal que:

- R¹ es el radical divalente derivado del diisocianato de isoforona (IPDI) de fórmula:



15

- R² es el radical isopropileno divalente;
- R³ es el radical n-propileno divalente;
- el grupo -Si(R⁴)_p(OR⁵)_{3-p} es el radical trimetoxisililo.

20

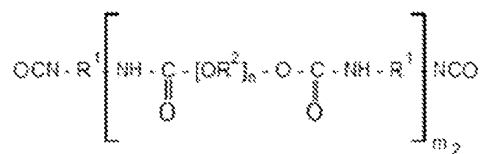
si m₁ es cero, el prepolímero de fórmula (I) se puede obtener haciendo reaccionar un poliéter diol de fórmula (IV): H-[OR²]_n-OH con un isocianatosilano de fórmula (V): NCO-R³-Si(R⁴)_p(OR⁵)_{3-p}, a razón de aproximadamente un mol de poliéter diol de fórmula (IV) por 2 moles del compuesto de fórmula (VII).

Esta etapa de síntesis se realiza en condiciones anhidras para evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilano. Un intervalo de temperatura típico para la implementación de esta reacción es de 30 a 120 °C, y más particularmente de 60 a 90 °C. Se puede prever sin inconveniente una ligera variación con respecto a las estequiometrías dadas anteriormente, siempre que no supere el 2 %.

25

Se hace referencia a la patente europea EP 2336208 para más detalles referentes a la preparación del prepolímero de fórmula (I) con grupos terminales del tipo alcoxisilano cuando m₁ es cero.

Según una variante igualmente ventajosa, el prepolímero de fórmula (I) tiene un índice de polidispersidad comprendido



(II')

haciendo reaccionar un mol de poliéter diol de fórmula (IV): H-[OR²]_n-OH (IV) con un exceso estequiométrico de un diisocianato de fórmula (III): NCO-R¹-NCO, lo que corresponde a una relación de números de funciones NCO/OH superior a 1. Preferentemente, el contenido de NCO del compuesto (II') oscila entre el 1,5 y el 1,9 %.

- 5 En una segunda etapa, el poliéter-poliuretano poliol de fórmula (II') se convierte en un prepolímero de fórmula (I) mediante una reacción de sililación con un aminosilano de fórmula (V'): R⁶-NH-R³-Si(R⁴)_p(OR⁵)_{3-p} a razón de aproximadamente un mol de diisocianato de poliéter-poliuretano de fórmula (II') por 2 moles del compuesto de fórmula (V').

10 Los poliéter dioles de fórmula (IV) están ampliamente disponibles en el mercado y los aminosilanos de fórmula (V') también lo están. Se pueden citar, a modo de ejemplos, gamma-amino-n-propil-trimetoxisilano y alfa-amino-n-metil-metildimetoxisilano que están disponibles de la compañía Wacker en la gama GENIOSIL®.

Esta etapa de síntesis se realiza en condiciones anhidras para evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilano. Un intervalo de temperatura típico para la implementación de esta reacción es de 30 a 120 °C, y más particularmente de 60 a 90 °C. Se puede prever sin inconveniente una ligera variación con respecto a las estequiometrías dadas anteriormente, preferentemente no superior al 2 %.

- 15 Se hace referencia a la patente europea EP 2889348 para más detalles referentes a la preparación del prepolímero de fórmula (VI) con grupos terminales del tipo alcoxisilano.

Según una variante igualmente ventajosa, el prepolímero de fórmula (VI) tiene un peso molecular promedio en número (M_n) comprendido entre 600 Da y 60 kDa y un índice de polidispersidad comprendido entre 1,5 y 2,5. El índice de polidispersidad es la relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n).

- 20 Dicho prepolímero se puede preparar a partir de un poliéter diol de fórmula (IV) que tiene un índice de polidispersidad entre 1 y 1,6. Dicho poliéter puede obtenerse, de manera conocida, por polimerización del óxido de alquileo correspondiente en presencia de un catalizador a base de un complejo doble de metal-cianuro.

25 Dicho prepolímero se puede preparar a partir de un poli(isopropoxi)diol (también llamado polipropilenglicol o polioxiisopropilendiol) cuyo índice de polidispersidad puede variar de 1 a 1,4. Dichos polipropilenglicoles están disponibles comercialmente. Se pueden citar, a modo de ejemplo, los polipropilenglicoles que tienen un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,1 que están disponibles con la marca ACCLAIM® de la compañía Bayer, tales como ACCLAIM® 8200 que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 8250 Da, ACCLAIM® 12200 de peso molecular promedio en número 11225 Da y ACCLAIM® 18200 de peso molecular promedio en número 18100 Da.

- 30 Los poliéteres-poliuretanos sililados de fórmula (VI) también están disponibles en el mercado.

Según una variante ventajosa, el prepolímero de fórmula (VI) presenta una o varias de las siguientes características:

- R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, representan cada uno un radical metilo o etilo;
- R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R² se selecciona entre radicales divalentes: etileno, isopropileno, n-propileno, n-butileno, etil-etileno;
- 35 • R⁶ representa un radical fenilo, un radical 2-succinato o un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

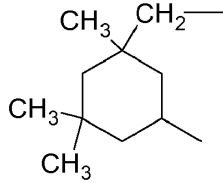
Según una variante preferida, el prepolímero de fórmula (VI) es tal que:

- P=0 o 1;
- R⁴ y R⁵ representan cada uno el radical metilo; y
- 40 • R³ es un radical alquileo con 3 átomos de carbono;
- R⁶ representa un radical fenilo, un radical 2-succinato o un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

Según otra variante preferida, el prepolímero de fórmula (VI) es tal que:

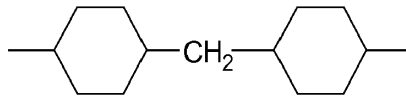
- R¹ se selecciona entre uno de los siguientes radicales divalentes cuyas fórmulas a continuación muestran las 2 valencias libres:

- a) el radical divalente derivado del diisocianato de isoforona (IPDI):

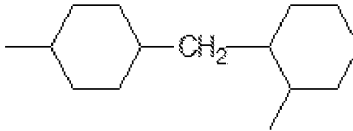


5

- b) el radical divalente se deriva del diisocianato de 4,4'- y 2,4'-d ciclohexilmetano (HMDI):

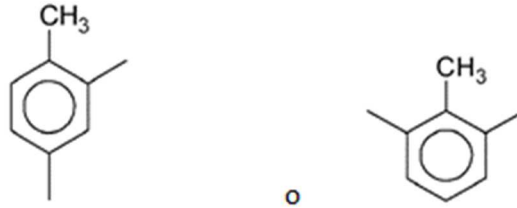


-

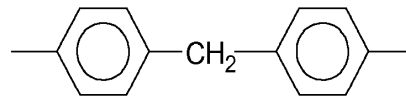


10

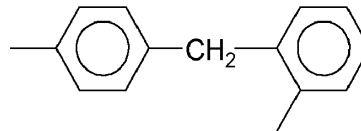
- c) el radical derivado del diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI):



- d) el radical derivado del diisocianato de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano (MDI):

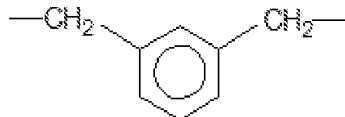


-



15

- e) el radical derivado del diisocianato de m-xilileno (m-XDI)



- f) el radical derivado del diisocianato de hexametileno (HDI): - (CH₂)₆-

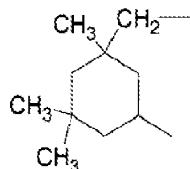
- R² es el radical etileno y/o isopropileno divalente;
- R³ es el radical metileno y/o n-propileno divalente;
- R⁴ y R⁵ representan cada uno el radical metilo o etilo;

20

- R⁶ es un radical fenilo, un radical 2-succinato o un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

Según una variante más particularmente preferida, el prepolímero de fórmula (VI) es tal que:

- R¹ es el radical divalente derivado del diisocianato de isoforona (IPDI) de fórmula:



- 5
- R² es el radical isopropileno divalente;
 - R³ es el radical n-propileno divalente;
 - R⁶ es un radical fenilo, un radical 2-succinato o un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- 10
- el grupo -Si(R⁴)_p(OR⁵)_{3-p} es el radical trimetoxisililo.

Según un modo de realización particular, el poliéter-poliuretano de fórmula (VI) tiene una viscosidad medida a 23 °C que oscila entre 25 y 100 Pa.s.

Según un modo de realización aún más particular, el poliéter de fórmula (VI) tiene una viscosidad medida a 23 °C que oscila entre 25 y 60 Pa.s.

- 15
- Según un modo de realización de la invención, la cantidad en masa de prepolímero sililado es preferentemente del 20 al 85 % con respecto a la masa de la composición adhesiva. Aún más preferentemente, es del 30 al 75 % y aún más ventajosamente es del 40 % al 65 %.

Plastificante

- 20
- Preferentemente, el plastificante comprende una resina pegajosa. De forma particularmente preferida, el plastificante es una resina pegajosa. A lo largo de la siguiente descripción, se considera la variante preferida de la resina pegajosa. Sin embargo, a lo largo de esta descripción, se debe considerar que se puede usar cualquier otro plastificante en lugar de (o además de) la resina pegajosa.

Por lo tanto, los otros plastificantes susceptibles de ser utilizados incluyen, en concreto:

- 25
- plastificantes de ftalato tales como ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisodecilo, ftalato de diisononilo y ftalato de butilbencilo, y más particularmente ftalato de diisodecilo (comercializado en particular con el nombre PALATINOLTM DIDP por BASF);
- 30
- ésteres de poliol, en concreto tetra valerato de pentaeritritol (comercializado en particular con el nombre PEVALENTM por PERSTORP);
 - ésteres dialquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico, radicales alquilo de los grupos éster que contienen cada uno independientemente de 1 a 20 átomos de carbono, y en concreto el diisononil-1,2-ciclohexanodicarboxilato (que se comercializa en particular con el nombre HEXAMOLL DINCH® por BASF);
 - ésteres de ácido alquilsulfónico y de fenol (y en concreto el producto comercializado con el nombre MESAMOLL® por LANXESS).

- 35
- Según un modo de realización, la resina pegajosa es compatible con el prepolímero sililado. Por resina pegajosa compatible se entiende una resina pegajosa que, cuando se mezcla en las proporciones 50 %/50 % con el prepolímero sililado, da una mezcla sustancialmente homogénea.

Según un modo de realización particular de la invención, la resina pegajosa tiene un peso molecular promedio en número comprendido entre 200 Da y 10 kDa.

Particularmente ventajosas en el sentido de la presente invención son las resinas pegajosas seleccionadas entre:

- 40
- (i) resinas obtenidas por polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;

- (ii) resinas obtenidas por un procedimiento que comprende la polimerización de alfa-metil estireno;
- (iii) colofonias de origen natural o modificadas, y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles;
- 5 • (iv) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono derivados de fracciones de petróleo;
- (v) resinas terpénicas;
- (vi) copolímeros a base de terpenos naturales; y
- (vii) resinas acrílicas que tienen una viscosidad a 100 °C inferior a 100 Pa.s.

10 Dichas resinas están disponibles comercialmente y entre las de tipo (i), (ii) y (iii) definidas anteriormente, se pueden citar los siguientes productos:

- resinas de tipo (i): Dertophene® 1510 disponible de la compañía DRT que tiene un peso molecular de aproximadamente 870 Da; Dertophene® H150 disponible de la misma compañía con un peso molecular igual a aproximadamente 630 Da; Sylvarez® TP 95 disponible de la compañía Arizona Chemical Company que tiene un peso molecular de aproximadamente 1200 Da;
- 15 • resinas de tipo (ii): Norsolene® W100 disponible de la compañía Cray Valley, que se obtiene por polimerización de alfa-metil estireno sin acción de fenoles, con un peso molecular en número de 900 Da; Sylvarez® 510 que también está disponible de la compañía Arizona Chemical con un peso molecular de aproximadamente 1740 Da, cuyo procedimiento de obtención también comprende la adición de fenoles.
- 20 • resinas de tipo (iii): Sylvalite® RE 100 que es un éster de colofonia y de pentaeritritol disponible de la compañía Arizona Chemical y de peso molecular aproximadamente 1700 Da.

Aún más preferentemente, la resina pegajosa se selecciona entre resinas de tipo (i) o resinas de tipo (ii).

Según otra variante preferida, se utiliza como resina pegajosa una resina de tipo (iii) y preferentemente un éster de colofonia.

25 La cantidad en masa de resina pegajosa es preferentemente del 15 al 80 % con respecto a la masa de la composición adhesiva. Aún más preferentemente es del 25 al 70 % y aún más ventajosamente es del 35 % al 60 %.

Según un modo de realización particular, la resina antes de la desgasificación contiene una cantidad de agua superior o igual a 500 ppm, preferentemente superior o igual a 1000 ppm, aún más preferentemente superior o igual a 2000 ppm, o incluso a 4000 ppm. El contenido de agua de la resina se puede medir mediante una valoración de Karl Fisher según la norma ISO 760.

30 **Catalizador de reticulación**

La composición adhesiva preparada por el procedimiento según la invención puede comprender o no un catalizador de reticulación. En este último caso, sin embargo, se puede añadir un catalizador de reticulación posteriormente a la composición adhesiva, por ejemplo durante la implementación y aplicación de esta última.

35 Cuando la composición adhesiva comprende un catalizador, el procedimiento según la invención comprende la introducción del catalizador. Preferentemente, la introducción del catalizador tiene lugar en la extrusora. De forma alternativa, la introducción del catalizador puede tener lugar fuera de la extrusora. Por ejemplo, el catalizador se añade a la composición adhesiva después de que esta última haya sido descargada de la extrusora, por ejemplo por medio de un mezclador dinámico.

40 Cuando la introducción del catalizador tiene lugar en la extrusora, esta puede tener lugar en cualquier punto de la extrusora. En un modo de realización ventajoso, la introducción del catalizador de reticulación se realiza en la extrusora, entre la introducción del prepolímero sililado y la descarga de la extrusora. De forma alternativa, la introducción del catalizador puede tener lugar entre la introducción de la resina pegajosa en la extrusora y la desgasificación de la resina pegajosa o al mismo tiempo que la introducción de la resina pegajosa.

45 Según un modo de realización, el catalizador se introduce solo. Según otro modo de realización, el catalizador se introduce mezclado con un soporte, tal como por ejemplo polipropilenglicol. Según otro modo de realización, el catalizador se introduce mezclado con uno o más componentes de la composición, tal como la resina pegajosa o el prepolímero sililado.

Quando está presente en la composición adhesiva, el catalizador de reticulación puede ser cualquier catalizador conocido por el experto en la técnica para la condensación de silanoles. Dichos catalizadores son, por ejemplo,

5 derivados orgánicos de estaño como dilaurato de dibutilestaño (o DBTL) o dineodecanoato de dioctilestaño (disponible comercialmente con el nombre TIBKAT® 223). También se pueden citar, como ejemplos de tales catalizadores, los derivados orgánicos del titanio como el acetilacetato de titanio (disponible comercialmente con el nombre TYZOR® AA75 de la compañía DuPont), aluminio tal como quelato de aluminio (disponible comercialmente con el nombre K-KAT® 5218 de la compañía King Industries), aminas tales como 1,8-diazobicyclo (5.4.0) undeceno-7 o DBU.

Según un modo de realización particular, la cantidad en masa de catalizador de reticulación es del 0,01 % al 8 % con respecto a la masa de la composición adhesiva. Preferentemente, la cantidad en masa de catalizador es del 0,1 % al 2 %.

Otros aditivos

10 Como opción, el procedimiento según la invención también puede comprender la introducción de polímeros termoplásticos usados frecuentemente en la preparación de HMPSA, tales como etileno acetato de vinilo (EVA) o copolímeros de bloques de estireno. Estos polímeros termoplásticos pueden introducirse en combinación con el prepolímero sillado o bien introducirse en la extrusora independientemente de la introducción del prepolímero sillado.

15 El procedimiento según la invención puede comprender ventajosamente la introducción de uno o más antioxidantes (o estabilizantes). Ventajosamente, la cantidad en masa del antioxidante es del 0,1 al 2 %. Estos compuestos se introducen para proteger la composición adhesiva de una degradación resultante de una reacción con el oxígeno que es susceptible formarse por la acción del calor o de la luz. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que eliminan los radicales libres y son, en concreto, fenoles sustituidos como Irganox.® 1076 de CIBA. Los antioxidantes primarios se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes secundarios o estabilizantes UV. En una variante preferida de la invención, el antioxidante se introduce en la extrusora al mismo tiempo que la resina pegajosa.

20 El procedimiento según la invención puede comprender además la introducción de uno o más captadores de humedad, preferentemente un derivado de alcoxisilano hidrolizable, y aún más preferentemente un derivado de trimetoxisilano. Ventajosamente, la cantidad en masa del captador de humedad es inferior o igual al 3 %. Dicho captador de humedad prolonga ventajosamente la vida útil de la composición adhesiva durante el almacenamiento y el transporte, antes de su uso. Se puede citar, por ejemplo, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible con el nombre comercial SILQUEST® A-174 de la compañía estadounidense Momentive Performance Materials Inc.

25 El procedimiento según la invención también puede comprender la introducción de un plastificante tal como un ftalato o un benzoato, un aceite parafínico y nafténico (como Primol® 352 de la compañía ESSO) o incluso una cera de un homopolímero de polietileno (como A-C® 617 de Honeywell), o una cera de un copolímero de polietileno y de acetato de vinilo, o incluso pigmentos, colorantes o cargas.

Los aditivos anteriores se pueden introducir en la extrusora en diferentes lugares o en el mismo lugar. Se pueden introducir en el mismo lugar que el plastificante, en el mismo lugar que el prepolímero sillado o en uno o más lugares diferentes a las posiciones de introducción del plastificante y el prepolímero sillado.

35 Procedimiento de extrusión

El procedimiento según la invención se implementa con la ayuda de una extrusora que comprende al menos dos husillos giratorios.

Según un modo de realización ventajoso, la extrusora es una extrusora de doble husillo.

40 Según un modo de realización preferido, la extrusora es una extrusora de doble husillo corrotante interpenetrante. En este modo de realización, los dos husillos de la extrusora giran en la misma dirección y se tocan entre sí. De forma alternativa, la extrusora puede ser una extrusora de doble husillo contrarrotante, girando los dos husillos de la extrusora en direcciones opuestas entre sí.

La extrusora utilizada en el procedimiento según la invención también puede ser una extrusora de tres husillos o cualquier otra extrusora de múltiples husillos.

45 Según un modo de realización preferido, la extrusora presenta una geometría definida por la relación entre el diámetro exterior de los husillos y el diámetro interior de los husillos (D_e/D_i) que oscila entre 1,3 y 1,8, preferentemente entre 1,55 y 1,8.

Según un modo de realización particularmente ventajoso, la extrusora tiene una longitud definida por un múltiplo del diámetro de los husillos (D) que oscila entre 28D y 100D, preferentemente entre 40D y 80D.

50 La velocidad de giro de los husillos puede ser de 150 revoluciones por minuto a 1200 revoluciones por minuto, preferentemente de 300 revoluciones por minuto a 600 revoluciones por minuto.

El procedimiento según la invención comprende sucesivamente:

- la introducción de una resina pegajosa en la extrusora;
- la desgasificación de la resina pegajosa en la extrusora;
- la introducción de un prepolímero sililado y la mezcla de este con la resina pegajosa en la extrusora;
- la descarga de la mezcla de la extrusora.

5 La introducción de los compuestos en la extrusora puede realizarse con la ayuda de tolvas dispuestas en los lugares deseados a lo largo de la extrusora. Estas tolvas pueden estar provistas de dosificadores que permitan controlar la cantidad de compuestos introducidos en la extrusora.

10 Según un modo de realización del procedimiento según la invención, el tiempo de residencia en la extrusora de la resina pegajosa es de 0,1 a 3 minutos. Dicho tiempo de residencia es particularmente ventajoso ya que los compuestos de la composición adhesiva, y en particular la resina pegajosa y el prepolímero sililado, se mantienen durante un tiempo muy breve a temperaturas elevadas durante su implementación, lo que permite reducir el riesgo de degradación. de estos compuestos. Más ventajosamente, este tiempo de residencia es de 0,5 a 2,5 min, aún más ventajosamente de 1 a 2 min.

15 Por desgasificación se entiende la operación que consiste en reducir la cantidad de cualquier gas presente en un compuesto o una mezcla de compuestos, por ejemplo en la resina pegajosa. En particular, la desgasificación permite la eliminación de toda o parte del agua contenida en la resina pegajosa. También puede permitir eliminar todos o parte de los COV contenidos en la resina, en particular los COV formados durante la degradación de la resina pegajosa durante su implementación.

20 La desgasificación se puede realizar mediante aplicación de un vacío (o despresurización). Este vacío se obtiene mediante la aplicación de una presión negativa inferior o igual a 760 mmHg con respecto a la presión atmosférica, por ejemplo comprendida entre 350 y 760 mmHg, preferentemente comprendida entre 400 y 700 mmHg, y más preferentemente entre 600 y 700 mmHg.

25 Según un modo de realización, la resina pegajosa después de haber sufrido la desgasificación contiene una cantidad de agua inferior o igual a 500 ppm, preferentemente inferior o igual a 300 ppm, preferentemente inferior o igual a 200 ppm, aún más preferentemente inferior o igual a 100 ppm. El contenido de agua de la resina se puede medir mediante una valoración de Karl Fisher según la norma ISO 760.

30 Ventajosamente, la temperatura de la extrusora durante la desgasificación es de 5 °C a 100 °C por encima de la temperatura de reblandecimiento de la resina pegajosa. La temperatura de reblandecimiento de bola y anillo de la resina pegajosa se mide según la norma ISO 4625. La aplicación de dicha temperatura permite mantener la resina a una temperatura suficientemente alta para que sea suficientemente fluida para permitir una desgasificación eficaz.

35 El procedimiento según la invención puede comprender una o más desgasificaciones adicionales además de la desgasificación de la resina pegajosa. De manera particularmente ventajosa, el procedimiento comprende al menos una desgasificación adicional después de la mezcla del prepolímero sililado con la resina pegajosa. La presencia de al menos una desgasificación adicional después de la mezcla del prepolímero sililado con la resina pegajosa puede permitir obtener una composición adhesiva final con un bajo contenido de burbujas. Estas desgasificaciones pueden realizarse mediante la aplicación de una presión negativa, en particular una presión negativa inferior o igual a 760 mmHg con respecto a la presión atmosférica, por ejemplo comprendida entre 350 mmHg y 760 mmHg, preferentemente comprendida entre 400 mmHg y 700 mmHg.

40 Según un modo de realización, la temperatura de la extrusora varía de aguas arriba a aguas abajo, es decir, desde el punto de introducción de la resina pegajosa hasta el punto de descarga, a lo largo de la extrusora.

45 Según un modo de realización ventajoso, la temperatura de la extrusora, de aguas arriba a aguas abajo, aumenta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura máxima T_{max} durante la desgasificación de la resina pegajosa y luego disminuye hasta una temperatura final T_f durante la descarga de la mezcla. La variación de temperatura desde la temperatura ambiente hasta T_{max} , y desde T_{max} hasta T_f , puede ser monótona. De forma alternativa, se pueden observar disminuciones locales de temperatura y, respectivamente, aumentos de temperatura locales.

50 Según un modo de realización más particular, T_{max} está comprendida entre 150 °C y 220 °C, preferentemente entre 160 °C y 180 °C, más preferentemente entre 165 °C y 175 °C. Según un modo de realización preferido, T_{max} es de aproximadamente 170 °C. La aplicación de dicha temperatura permite, en general, la obtención de una buena fluidez durante su desgasificación, lo que mejora su eficacia, evitando al mismo tiempo una temperatura excesiva susceptible de degradar la resina.

Según un modo de realización, T_f está comprendida entre la temperatura ambiente y T_{max} . Según un modo de realización más particular, T_f está comprendida entre 80 °C y 145 °C y preferentemente entre 120 °C y 140 °C. Según un modo de realización preferida, T_f es de aproximadamente 130 °C.

Según un modo de realización, la temperatura de la extrusora durante la mezcla del prepolímero sililado con la resina pegajosa T_m está comprendida entre T_f y T_{max} . Según un modo de realización más particular, T_m está comprendida entre 130 °C y 170 °C, preferentemente entre 140 °C y 160 °C, más preferentemente entre 145 °C y 155 °C. Según un modo de realización preferido, T_m es de aproximadamente 150 °C.

5 Según un modo de realización ventajoso, la temperatura de la extrusora, de aguas arriba a aguas abajo:

- aumenta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura T_1 comprendida entre 100 °C y 180 °C, preferentemente entre 120 °C y 130 °C, más preferentemente de aproximadamente 125 °C,
- a continuación aumenta hasta una temperatura T_{max} durante la desgasificación de la resina pegajosa comprendida entre 150 °C y 220 °C, preferentemente entre 160 °C y 180 °C, más preferentemente entre 165 °C y 175 °C, aún más preferentemente de aproximadamente 170 °C,
- disminuye hasta una temperatura T_2 comprendida entre 130 °C y 155 °C, preferentemente entre 140 °C y 150 °C, más preferentemente de aproximadamente 145 °C,
- aumenta hasta una temperatura T_m durante la mezcla del prepolímero sililado con la resina pegajosa comprendida entre 130 °C y 170 °C, preferentemente entre 140 °C y 160 °C, más preferentemente entre 145 °C y 155 °C, aún más preferentemente de aproximadamente 150 °C,
- disminuye hasta una temperatura T_m durante la descarga de la mezcla comprendida entre 20 °C y 145 °C, preferentemente entre 120 °C y 140 °C, más preferentemente de aproximadamente 130 °C.

20 Se pueden ensamblar diferentes elementos de husillo en el árbol de la extrusora para otorgarle un perfil particular. Por ejemplo, se pueden añadir elementos específicos conocidos por el experto en la técnica para crear tapones dinámicos o zonas de mezcla, posiblemente con la ayuda de la aplicación de una temperatura adecuada. La extrusora también puede comprender elementos de husillo transportador que permitan el envío de los compuestos hacia el punto de descarga.

25 Según un modo de realización, la extrusora comprende una alternancia de uno o más elementos transportadores y uno o más elementos específicos que permiten la creación de tapones dinámicos o zonas de mezcla. La creación de dos tapones dinámicos que enmarcan una zona de transporte permite crear una zona sustancialmente estanca entre dichos dos tapones. Esta zona sustancialmente estanca facilita la aplicación de un vacío para la desgasificación.

30 Según un modo de realización particular, la extrusora comprende, desde el punto de introducción de la resina pegajosa hasta el punto de descarga, una zona de transporte, una zona de fusión (que preferentemente está a la temperatura T_1 mencionada anteriormente), una zona de transporte (que preferentemente está a la temperatura T_{max} mencionada anteriormente) en la que tiene lugar la desgasificación de la resina pegajosa, un tapón dinámico (que preferentemente está a la temperatura T_2 mencionada anteriormente), una zona de transporte en la que se introduce el prepolímero sililado, una zona de mezcla con tapón dinámico (que preferentemente está a la temperatura T_m mencionada anteriormente) donde el prepolímero se mezcla con la resina pegajosa, una zona de transporte (opcionalmente a la temperatura T_f mencionada anteriormente) en la que opcionalmente tiene lugar otra desgasificación, y un tapón final (opcionalmente también a la temperatura T_f mencionada anteriormente), que puede generarse por la simple presencia de una hilera al final de la extrusora.

40 Según un modo de realización, la descarga de la mezcla de la extrusora se realiza a través de una boquilla. Según un modo de realización, la boquilla permite el recubrimiento de un sustrato con la composición adhesiva. El recubrimiento puede tener lugar en cualquier forma posible, tal como en forma de película, spray, perla o cúmulo. El sustrato sobre el que se aplica como recubrimiento la composición puede ser un sustrato antiadherente. Puede ser un sustrato que transporta la composición adhesiva, por ejemplo para su posterior reticulación.

Ejemplos

Ejemplo 1: Análisis del contenido de COV en la resina pegajosa

45 Las pruebas de extrusión se realizaron en una extrusora de doble husillo corrotante interpenetrante ZSK26MC de Coperion. El diámetro de los husillos es de 26 mm, la geometría De/Di es de 1,55 y la longitud de la extrusora es de 40D. La extrusora está formada por 10 manguitos sucesivos de 4D cada uno y denominados F1 a F10. La velocidad de rotación de los husillos es de 300 revoluciones por minuto y el caudal global es de 15 kg/h. La temperatura de la extrusora de doble husillo se regula para mantener T_1 a 125 °C, T_{max} a 170 °C, T_2 a 145 °C, T_m a 150 °C y T_f a 130 °C.

50 La resina pegajosa (resina Dertophene H150) se introduce al inicio de la extrusora de doble husillo con un antioxidante (Irganox 245), introducido en una cantidad en masa del 1 % con respecto a la resina pegajosa.

A continuación, la resina se desgasifica en la extrusora aplicando una depresión de 700 mmHg al manguito F4. Se mide el contenido de COV de la resina después de su descarga de la extrusora.

El contenido de COV también se mide en una resina en bruto Dertophene H150, sirviendo esta última como control.

Los COV medidos son los siguientes:

A	tolueno
B	canfeno
C	fenol
D	trans-3-carene-2-ol
E	3 -metilciclopentanocarboxilato de 1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2-ilo
F	dicloruro de (1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2-il)fosfonoso
G	2-butanona
H	triciclono
I	acetato de etilo

5 El contenido de COV se mide por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) a 120 °C, durante 30 min.

Los resultados se presentan en la **figura 1**. Se puede ver que desgasificando la resina pegajosa en estado fundido bajo presión reducida, la cantidad inicial de COV se reduce significativamente en número y en masa. Después de la desgasificación, quedan principalmente 5 compuestos volátiles identificables frente a los 9 inicialmente. Su contenido final también se reduce.

10 **Ejemplo 2: Análisis del contenido de agua en la resina pegajosa**

La resina pegajosa Dertophene H150 se introduce sola en una extrusora de doble husillo como se describe en el ejemplo 1. La presión negativa aplicada para la desgasificación de la resina es de 700 mmHg. A continuación, se realizan mediciones de agua residual en la resina después de que la descarga de esta última de la extrusora.

15 También se realizan mediciones de agua residual en la resina Dertophene H150 en bruto (control) y en una resina Dertophene H150 desgasificada según un procedimiento por lotes o discontinuo (desgasificación a 160 °C en un tanque durante 1 hora) (ensayo comparativo).

Los resultados se muestran a continuación.

	Resina en bruto	Resina desgasificada por un procedimiento por lotes	Resina desgasificada por medio de una extrusora de doble husillo
Contenido de agua residual (ppm)	4575	525	275

20 El procedimiento continuo con la ayuda de una extrusora de doble husillo permite eliminar el agua residual contenida en la resina de forma más eficaz que el procedimiento por lotes y en condiciones menos severas (menor temperatura medida a 131 °C en la salida de la extrusora y menor tiempo de residencia).

Ejemplo 3: Análisis del contenido de COV en la composición adhesiva

25 Se prepara una composición de PSA según el protocolo descrito en el ejemplo 1, excepto que se introduce un prepolímero sililado en la extrusora en el manguito F6, después de la desgasificación de la resina. La resina y el prepolímero se mezclan en la extrusora y la composición de PSA así obtenida se analiza después de la descargarla de la extrusora: se realizan mediciones de COV en la composición por GC-MS a 120 °C, durante 30 min.

Las mediciones de la cantidad de COV también se realizan en una composición de PSA industrial idéntica preparada por un procedimiento por lotes (ensayo comparativo).

30 Los resultados se presentan en la **figura 2**. La cantidad de COV presente en la composición obtenida con la ayuda del procedimiento según la invención es muy inferior a la presente en una composición preparada por un procedimiento por lotes.

Ejemplo 4: Análisis por cromatografía de exclusión estérica de la composición adhesiva

La composición adhesiva preparada por el procedimiento según la invención y la composición industrial preparada por un procedimiento por lotes descritas en el ejemplo 3 se analizan por cromatografía de exclusión estérica.

ES 2 928 100 T3

Se puede ver que las dos curvas están casi superpuestas, lo que demuestra que las 2 composiciones son muy similares. El procedimiento de preparación con extrusora, por lo tanto, no tiene ningún impacto sobre la composición adhesiva: esta tiene una calidad similar a la de la composición industrial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición adhesiva, con la ayuda de una extrusora que comprende al menos dos husillos giratorios, que comprende sucesivamente:

- la introducción de al menos un plastificante en la extrusora;

5 - la desgasificación del plastificante en la extrusora;

- la introducción de al menos un prepolímero sililado, introduciéndose el prepolímero sililado en una posición situada aguas abajo en la extrusora con respecto a la posición de la introducción del plastificante y con respecto a la posición de la desgasificación del plastificante en la extrusora, y la mezcla este con el plastificante en la extrusora; y

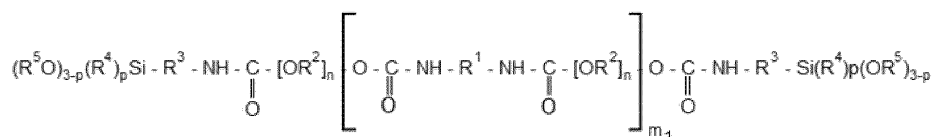
10 - la descarga de la mezcla de la extrusora.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la extrusora es una extrusora de doble husillo corrotante interpenetrante.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la extrusora presenta una geometría definida por la relación del diámetro exterior de los husillos con el diámetro interior de los husillos, D_e/D_i , que es de 1,3 a 1,8, preferentemente 1,55 a 1,8; y/o en el que la extrusora presenta una longitud definida por un múltiplo del diámetro D de los husillos, que es de 28D a 100D, preferentemente de 40D a 80D.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el prepolímero sililado posee una cadena principal seleccionada entre una cadena principal de poliéter, una cadena principal de poliéter-poliuretano, una cadena principal de poliéster, una cadena principal de poliéster-poliuretano, una cadena principal de poliéster-poliéster-poliuretano, una cadena principal de poliolefina, una cadena principal de poliolefina-poliuretano, una cadena principal de poliéter-poliolefina-poliuretano, una cadena principal de poliácrlato y una cadena principal de poliéter-poliácrlato, y comprende dos grupos terminales alcoxisilano hidrolizables; y preferentemente el prepolímero sililado es un prepolímero de tipo poliéter o poliéter-poliuretano que comprende dos grupos terminales alcoxisilano hidrolizables.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el prepolímero sililado es un prepolímero que tiene la fórmula (I):



(I)

en la que:

- R^1 representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;

30 - R^2 representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;

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

- R^4 y R^5 , iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4, con la posibilidad cuando hay varios radicales R^4 o R^5 de que estos sean iguales o diferentes;

35 - n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula $-[OR^2]_n-$ está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;

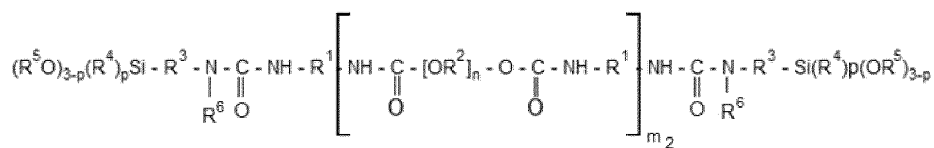
- m_1 es un número entero cero o distinto de cero;

- n y m_1 son tales que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;

40 - p es un número entero igual a 0, 1 o 2;

y que tiene preferentemente una viscosidad medida a 23 °C que oscila entre 25 y 100 Pa.s;

o en el que el prepolímero sililado es un poliéter que tiene la fórmula (VI):



(VI)

en la que:

- R¹ representa un radical hidrocarburo divalente que comprende de 5 a 15 átomos de carbono que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- 5 - R² representa un radical alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R³ representa un radical alquileo divalente lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad cuando hay varios radicales R⁴ o R⁵ de que estos sean iguales o diferentes;
- 10 - R⁶ representa un átomo de hidrógeno, un radical fenilo, un radical 2-succinato o un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;
- n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del bloque de poliéter de fórmula -[OR²]_n- está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
- m₂ es un número entero distinto de cero;
- 15 - n y m₂ son tales que el peso molecular promedio en número del polímero de fórmula (VI) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2;

y que tiene preferentemente una viscosidad medida a 23 °C que oscila entre 25 y 100 Pa.s.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el plastificante es o comprende una resina pegajosa, preferentemente la resina pegajosa tiene un peso molecular promedio en número comprendido entre 200 Da y 10 kDa y se selecciona más preferentemente entre:
- (i) resinas obtenidas por polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;
 - (ii) resinas obtenidas por un procedimiento que comprende la polimerización de alfa-metil estireno;
 - 25 - (iii) colofonias de origen natural o modificadas, y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles;
 - (iv) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono derivados de fracciones de petróleo;
 - (v) resinas terpénicas;
 - 30 - (vi) copolímeros a base de terpenos naturales; y
 - (vii) resinas acrílicas que tienen una viscosidad a 100 °C inferior a 100 Pa.s.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad en masa de prepolímero sililado es del 20 al 85 %, preferentemente del 30 al 75 %, y la cantidad en masa de plastificante es del 15 % al 80 %, preferentemente del 25 % al 70 %, con respecto a la masa de la composición adhesiva.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición adhesiva está desprovista de catalizador de reticulación.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición adhesiva comprende un catalizador de reticulación, comprendiendo el procedimiento la introducción del catalizador y su mezcla con el plastificante y el prepolímero sililado, realizándose esta introducción preferentemente en la extrusora, aún más preferentemente entre la introducción del prepolímero sililado y la descarga, siendo la cantidad en masa de catalizador de reticulación preferentemente del 0,01 % al 8 %, más preferentemente del 0,1 % al 2 %, con respecto a la masa de

la composición adhesiva.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tiempo de residencia en la extrusora del plastificante es de 0,1 a 3 minutos, preferentemente de 0,5 a 2,5 min, aún más preferentemente de 1 a 2 min.
- 5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el plastificante, después de haber sufrido la desgasificación, contiene una cantidad en masa de agua inferior o igual a 500 ppm, preferentemente inferior o igual a 300 ppm, preferentemente inferior o igual a 200 ppm, aún más preferentemente inferior o igual a 100 ppm; y/o el plastificante, antes de la desgasificación, contiene una cantidad en masa de agua superior o igual a 500 ppm, preferentemente superior o igual a 1000 ppm, más preferentemente superior o igual a 2000 ppm.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además una o más etapas de introducción en la extrusora de uno o más compuestos seleccionados entre antioxidantes, captadores de humedad, polímeros termoplásticos, plastificantes, aceites parafínicos y nafténicos, ceras de un homopolímero de polietileno, ceras de un copolímero de polietileno y acetato de vinilo, pigmentos, colorantes y cargas.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la temperatura de la extrusora durante la desgasificación del plastificante es de 5 °C a 100 °C por encima de la temperatura de reblandecimiento de bola y anillo del plastificante medida según la norma ISO 4625.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además una o más desgasificaciones adicionales, y que comprende preferentemente al menos una desgasificación adicional después de la mezcla del prepolímero sililado con el plastificante.
- 20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la temperatura de la extrusora, desde el punto de introducción del plastificante hasta el punto de descarga, aumenta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura máxima T_{max} durante la desgasificación del plastificante, estando T_{max} preferentemente comprendida entre 150 °C y 220 °C, más preferentemente entre 160 °C y 180 °C, más preferentemente entre 165 °C y 175 °C, y siendo T_{max} aún más preferentemente de aproximadamente 170 °C; y luego disminuye hasta una temperatura final T_f durante la descarga comprendida entre la temperatura ambiente y T_{max} , estando T_f preferentemente comprendida entre 80 °C y 145 °C, más preferentemente entre 120 °C y 140 °C, y siendo T_f más preferentemente de aproximadamente 130 °C; y en el que la temperatura de la extrusora durante la mezcla del prepolímero con el plastificante, T_m , está preferentemente comprendida entre T_f y T_{max} , estando T_m preferentemente comprendida entre 130 °C y 170 °C, más preferentemente entre 140 °C y 160 °C, más preferentemente entre 145 °C y 155 °C, siendo T_m aún más preferentemente de aproximadamente 150 °C.
- 30

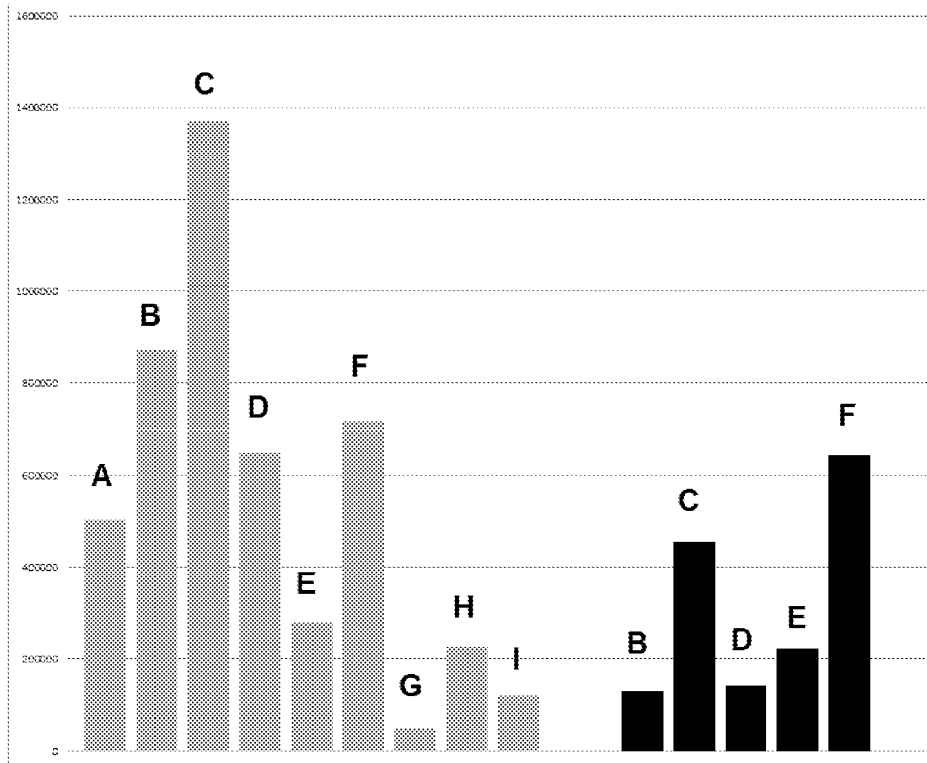


Fig. 1

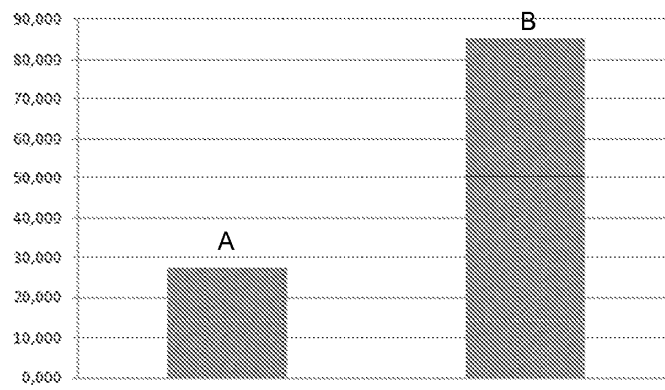


Fig. 2