



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 279 218**

(51) Int. Cl.:
C09J 111/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03793161 .5**

(86) Fecha de presentación : **20.08.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1546278**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

(54) Título: **Composición adhesiva laminante acuosa formadora de vacío.**

(30) Prioridad: **23.08.2002 US 226895**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

(73) Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

(72) Inventor/es: **Chao, Tien-Chieh;**
Desai, Umesh;
Kania, Charles;
Nakajima, Masayuki y
Ragunathan, Kaliappa

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 279 218 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

Composición adhesiva laminante acuosa formadora de vacío.

5 **Campo de la invención**

La presente invención está relacionada con una composición adhesiva laminante acuosa formadora de vacío. La composición adhesiva es particularmente útil para el laminado de materiales termoplásticos sobre sustratos rígidos con baja energía superficial, los cuales son utilizados usualmente en la industria automovilística.

10 **Antecedentes de la invención**

La formación de vacío es un proceso de sobra conocido, particularmente en la industria automovilística. Por ejemplo, un material termoplástico (e.g., laminado flexible de polivinilo y de poliuretano) puede ser laminado sobre componentes del automóvil, tales como consolas, paneles de instrumentos, reposabrazos, paneles de puertas y otras superficies interiores utilizando la formación de vacío. El material termoplástico posee una cara externa, la cual proporciona usualmente el color y la textura al sustrato laminado resultante, y una cara interna, la cual puede incluir adicionalmente una capa imprimadora para aumentar la adhesión al sustrato. Los sustratos corrientes incluyen usualmente una variedad de materiales conocidos, tales como el terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o el panel de fibra de madera. El proceso incluye, usualmente, el recubrimiento del sustrato con un adhesivo laminador, el calentamiento del material termoplástico más allá de su punto de ablandamiento y el recubrimiento del sustrato con el material termoplástico. A continuación es aplicado un vacío a través del sustrato con el fin de ajustar el material termoplástico a los contornos del sustrato, formando de esta manera una capa conformacional de material termoplástico sobre, al menos, una parte del sustrato.

Es usual en la industria la utilización de adhesivos con base de solvente orgánico en la formación de vacío. Sin embargo, la emisión de solventes orgánicos a la atmósfera puede ser un problema, y es altamente deseable la reducción del contenido orgánico volátil de las composiciones adhesivas con el fin de ajustarse a las regulaciones gubernamentales. Tales adhesivos pueden representar también peligros en el trabajo, asociados usualmente a la utilización de solventes orgánicos. Muchas de las composiciones adhesivas conocidas son proporcionadas en forma de un sistema de doble paquete. Como ejemplo de tales composiciones con base de solvente de doble paquete se encuentran aquellas conocidas en este campo, en las cuales un paquete tiene como base una emulsión o dispersión acuosa de poliuretano aromático, y otro paquete tiene como base un agente reticulante dispersable en agua, como un isocianato no bloqueado. Los dos paquetes deben ser almacenados por separado y ser mezclados únicamente justo antes de su aplicación. Una vez mezcladas, tales composiciones son estables únicamente durante unas horas, y pasadas algunas horas se observa una disminución en el rendimiento reconocible.

En vista del debate precedente, las composiciones adhesivas laminantes formadoras de vacío con base acuosa de paquete único pueden proporcionar ventajas obvias en relación con las composiciones con base de solvente de doble paquete. Son conocidas tales composiciones adhesivas acuosas. Por ejemplo, son conocidas las composiciones adhesivas acuosas estables que incluyen un polímero de acetato de vinilo, un poliuretano iónico dispersado en agua y una aziridina. Son conocidas también en este campo las composiciones adhesivas laminantes formadoras de vacío con base acuosa que incluyen un poliuretano iónico dispersado en agua, formado por medio de extensión de cadena de un prepolímero de isocianato funcional con una poliamina y una ketamina, una carbodiimida y/o una aziridina y, opcionalmente, un polímero de acetato de vinilo. Tales composiciones adhesivas con base acuosa proporcionan una adhesión excelente de los materiales termoplásticos a los sustratos rígidos convencionales, tales como el ABS y el panel de fibra de madera.

Más recientemente, se ha intentado reemplazar los sustratos rígidos anteriormente mencionados, el ABS y el panel de fibra de madera, por sustratos comprendiendo materiales que son más fácilmente reciclables, tales como los materiales poliolefinicos termoplásticos rígidos, los cuales presentan una energía superficial más baja que los ABS, por ejemplo el polipropileno. Sin embargo, las composiciones adhesivas convencionales formadoras de vacío laminantes con base acuosa, tales como aquellas descritas más arriba, a menudo no proporcionan una adhesión suficiente del material termoplástico a tales sustratos poliolefinicos.

De esta forma, sería deseable el proporcionar una composición adhesiva laminante formadora de vacío con base acuosa que proporcione una excelente adhesión de los materiales termoplásticos a los sustratos poliolefinicos rígidos, al tiempo que mantiene las propiedades de resistencia al calor y a la humedad.

60 **Resumen de la invención**

La presente invención está dirigida a una composición adhesiva acuosa comprendiendo una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, comprendiendo la fase resinosa (a) un policloropreno; (b) una poliolefina halogenada distinta de (a); y (c) un polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica.

En una realización adicional, la presente invención está dirigida a un composite multicapa comprendiendo (1) un sustrato poliolefinico rígido; (2) una capa adhesiva sobre, al menos, una parte del sustrato; y (3) una capa recubridora termoplástica sobre, al menos, una parte de la capa adhesiva. La capa adhesiva se forma tomando la composición

adhesiva acuosa describa inmediatamente más arriba. El polímero de poliuretano (c) se encuentra presente en la composición adhesiva acuosa en una cantidad suficiente como para proporcionar la adhesión de la capa recubridora (3) al sustrato (1), de tal forma que el composite multicapa supere la prueba de adhesión, según es determinado conforme al Método Chrysler MS-CB132.

5 La presente invención está dirigida, adicionalmente, a un método para adherir un material termoplástico a un sustrato poliolefínico rígido. El método comprende las fases de: (1) aplicación de la composición acuosa anteriormente descrita a, al menos, una parte del sustrato; (2) secado de la composición para formar una capa adhesiva seca sobre el sustrato; (3) calentamiento del material termoplástico por separado del sustrato; (4) puesta en contacto del material
10 termoplástico con la capa adhesiva seca; y (5) aplicación de un vacío al sustrato de la fase (4) durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para adherir el material termoplástico al sustrato.

Además, la presente invención proporciona un método para adherir un material termoplástico a un sustrato poliolefínico rígido, comprendiendo las fases de: (1) proporcionamiento de un material termoplástico poseyendo una
15 superficie superior y una superficie inferior; (2) aplicación de la composición acuosa descrita con anterioridad a la superficie inferior del material termoplástico; (3) secado de la composición para formar una capa adhesiva sobre la superficie inferior del material termoplástico; (4) calentamiento del material termoplástico de la fase (3) por separado del sustrato; (5) puesta en contacto de la capa adhesiva en la superficie inferior del material termoplástico con el sustrato poliolefínico rígido; y (6) aplicación de un vacío al sustrato de la fase (5) durante un tiempo y a una temperatura
20 suficientes como para adherir el material termoplástico al sustrato.

Descripción detallada de la invención

Por consiguiente, a menos que sea indicado lo contrario, los parámetros numéricos dispuestos en la siguiente especificación y en las reivindicaciones anexadas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas y buscadas por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe ser interpretado, al menos, a la luz del número de dígitos significativos informados y aplicando técnicas ordinarias de redondeo.

30 A pesar de que los rangos y parámetros numéricos que disponen el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos dispuestos en los ejemplos específicos son informados con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de forma inherente ciertos errores, necesariamente resultantes de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones en las pruebas.

35 Ha de ser entendido también que cualquier rango numérico aquí enumerado pretende incluir todos los rangos secundarios incluidos en el mismo. Por ejemplo, un rango de 1" a 10" pretende incluir todos los rangos secundarios entre ambos, e incluyendo el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, poseyendo un valor mínimo igual o superior a 1, y un valor máximo igual o superior a 10.

40 Aunque cualquiera de las gomas clorinadas conocidas, como el policloropreno, por ejemplo el neopreno, es adecuada para su utilización como el componente (a), es empleado más a menudo un policloropreno en la composición adhesiva acuosa de la presente invención. Un policloropreno particularmente adecuado es el Dispercoll C VP LS 2324, un 57 por ciento en peso de solución acuosa de neopreno, disponible comercialmente en Bayer Corporation.

45 El policloropreno (a) puede estar presente en la fase resinosa de la composición adhesiva acuosa de la presente invención en una cantidad de, al menos, el 30 por ciento en peso, algunas veces, al menos el 50 por ciento en peso, a menudo, al menos el 55 por ciento en peso y, usualmente, al menos el 60 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. También, el policloropreno puede estar presente en la composición adhesiva acuosa de la presente invención en una cantidad inferior al 98 por ciento en peso, algunas veces
50 inferior al 90 por ciento en peso, a menudo inferior al 80 por ciento en peso y, usualmente, inferior al 70 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos resinosos presentes en la composición. La cantidad de policloropreno (a) presente en la composición adhesiva acuosa de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

55 Además del policloropreno (a) anteriormente comentado, la fase resinosa de la composición adhesiva acuosa de la presente invención comprende adicionalmente (b) una poliolefina halogenada, la cual es distinta del policloropreno (a). La poliolefina halogenada (b) puede incluir cualquiera de los materiales poliolefínicos halogenados conocidos corrientemente en este campo. Usualmente, la poliolefina halogenada (b) comprende una poliolefina clorinada, como una poliolefina clorinada seleccionada de entre, al menos, una de las siguientes: polipropileno clorinado, polietileno clorinado, copolímero de etileno-acetato de vinilo clorinado, por ejemplo, copolímero de cloruro de vinilo- acetato de vinilo-etileno, mezclas de los mismos y copolímeros de los mismos. La poliolefina clorinada puede poseer un contenido de clorina que varíe desde el 10 al 40 por ciento en peso, a menudo del 10 al 30 por ciento en peso y, usualmente, del 15 al 25 por ciento en peso, basándose en el peso de la poliolefina; i.e., de la poliolefina no clorinada.

65 La poliolefina halogenada (b) se encuentra usualmente en forma de una emulsión acuosa, lo cual puede facilitar su incorporación a la composición adhesiva acuosa de la presente invención. Una poliolefina halogenada particularmente adecuada es la CP 310W, una emulsión acuosa de poliolefina clorinada, disponible en Eastman Chemical Company.

La poliolefina halogenada (b), la cual es diferente del policloropreno (a), puede estar presente en la fase resinosa de la composición adhesiva acuosa de la presente invención en una cantidad de, al menos, el 1 por ciento en peso, a menudo, al menos el 4 por ciento en peso y, usualmente, al menos el 8 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. También, la poliolefina halogenada (b) puede estar presente en la composición adhesiva acuosa de la presente invención en una cantidad inferior al 25 por ciento en peso, a menudo, inferior al 20 por ciento en peso y, usualmente, inferior al 16 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. La cantidad de poliolefina halogenada (b) presente en la composición adhesiva acuosa de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

En una realización, la presente invención está dirigida a una composición adhesiva acuosa comprendiendo una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, comprendiendo la fase resinosa (a) un policloropreno, como cualquiera de los materiales de policloropreno indicados en detalle más arriba; (b) una poliolefina halogenada, la cual es distinta del policloropreno (a) y se encuentra presente además del mismo, como cualquiera de las poliolefinas halogenadas indicadas en detalle más arriba; y (c) un polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica. El polímero de poliuretano es dispersado usualmente en agua con anterioridad a su incorporación a la composición adhesiva acuosa. Los grupos de sal iónica presentes en el polímero de poliuretano pueden facilitar la dispersión del polímero de poliuretano en el medio acuoso. El polímero de poliuretano puede comprender tanto grupos de sal catiónica como de sal aniónica, pero usualmente el polímero de poliuretano (c) comprende grupos de sal aniónica. La resina de poliuretano (c) puede ser preparada por medio de métodos de sobra conocidos en este campo, por ejemplo, por medio de la reacción de un poliisocianato con un compuesto hidroxil polifuncional (i.e., un poliol).

Los poliisocianatos para preparar la resina de poliuretano de la presente invención pueden ser isocianatos alifáticos o aromáticos. Ejemplos representativos son los isocianatos alifáticos, tales como los diisocianatos de trimetileno, de tetrametileno, de pentametileno, de hexametileno, de 1,2-propileno, de 1,2-butileno, de 2,3-butileno y de 1,3-butileno; los compuestos cicloalquilenos, tales como los diisocianatos de 1,3-ciclopentano, de 1,4-ciclohexano, de 1,2-ciclohexano y los diisocianatos de isoforona; los compuestos aromáticos, tales como los diisocianatos de m-fenileno, de p-fenileno, de 4,4'-difenilo, de 1,5-naftaleno y de 1,4-naftaleno; los compuestos alifáticos-aromáticos, tales como los diisocianatos de 4,4'-difenileno metano, de 2,4- o 2,6-tolileno, o mezclas de los mismos, de 4,4'-toluidina y de 1,4-xilileno; los compuestos aromáticos de núcleo sustituido, tales como el diisocianato de dianisidina, el diisocianato de 4,4'-difenileter y el diisocianato de clorodifenileno; los triisocianatos, tales como el trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, el 1,3,5-triisocianato benceno y el 2,4,6-triisocianato tolueno; y los tetraisocianatos, tales como el 4,4'-dimetildifenil metano-2,2',5,5'-tetraisocianato; los poliisocianatos polimerizados, tales como los dímeros y trímeros de diisocianato de tolueno, y similares.

El poliol útil a la hora de preparar una resina de poliuretano para la presente composición es usualmente un poliéter o poliéster terminado en grupo hidroxilo. Los poliéteres son usualmente derivados de poli(oxialquilenos) de alcoholes polihídricos, tales como el glicerol, el trimetilolpropano, el 1,2,6-hexanotriol, el sorbitol, el manitol, el pentaeritritol o la sucrosa. Los poliésteres adecuados son preparados usualmente de la reacción de un ácido carboxílico y un poliol, por ejemplo, de la reacción entre el ácido adípico o el ácido ftálico y el etileno glicol, el propileno glicol, el 1,3-butileno glicol, el 1,4-butileno glicol, el dietileno glicol, el 1,2,6-hexanotriol, el trimetilolpropano o el trimetiloletano.

El poliuretano preparado por medio de la reacción de un poliisocianato con un compuesto hidroxil polifuncional contiene también grupos iónicos para hacer que el poliuretano sea dispersable en agua. En el caso de una resina aniónica, los grupos iónicos pueden ser grupos de sal ácida, los cuales pueden ser seleccionados de entre la clase consistente en $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$, COO^- , SO_2O^- , POO^- y PO_3^{2-} . El poliuretano puede ser preparado con reactivos conteniendo el grupo de sal ácida o, como es el caso más habitual, puede ser preparado con grupos ácidos libres, los cuales pueden ser neutralizados seguidamente. Usualmente el poliuretano es preparado poseyendo grupos isocianato para su reacción con materiales que contengan, al menos, un átomo de hidrógeno activo reactivo con grupos isocianato o, al menos, un grupo isocianato y, al menos, un grupo capaz de formar una sal. Mas a menudo, el grupo ácido se encuentra en el material de hidrógeno activo, debido a que los isocianatos conteniendo grupos ácidos normalmente no son estables.

Ejemplos específicos de compuestos que contienen hidrógenos activos y grupos ácidos capaces de la formación de sal son los ácidos hidroxicarboxílicos y mercaptocarboxílicos. Los ejemplos incluyen el ácido dimetilol propiónico, el ácido glicólico, el ácido tioglicólico oxaláurico, el ácido láctico, el ácido málico, el ácido dihidroximálico, el ácido tartárico, el ácido dihidroxitartárico y el ácido 2,6-dihidroxibenzóico. Otros ejemplos de compuestos que contienen hidrógenos activos y grupos ácidos son los ácidos aminocarboxílicos, los ácidos aminohidroxicarboxílicos, los ácidos sulfónicos, los ácidos hidroxisulfónicos y los ácidos aminosulfónicos. Los ejemplos incluyen el ácido, el ácido anilido-acético, la glicina, la alfa-alanina, el ácido 6-amino caproico, el producto de reacción de la etanolamina y el ácido acrílico, el ácido hidroxietil propiónico, el ácido 2-hidroxietano sulfónico y el ácido sulfanílico. Conforme es mencionado más arriba, los aminoácidos deben ser utilizados en presencia de una base, como KOH o una amina terciaria. Otros ejemplos incluyen el ácido bis-hidroximetil fosfínico, el monofosfato y el monosulfato de trimetilol propano, el ácido N-hidroxietil-aminoetilfosfónico. Agentes formadores de sal adecuados para los compuestos conteniendo un grupo ácido incluyen bases inorgánicas y orgánicas tales como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el amoniaco y las aminas terciarias.

ES 2 279 218 T3

Son descritos en la Patente americana nº 5.430.094 polímeros de poliuretano adecuados conteniendo un grupo de sal aniónica.

Un polímero de poliuretano conteniendo un grupo de sal aniónica particularmente adecuado es el poliuretano conteniendo un grupo de sal sulfonada, disponible como LUPHEN D207E en BASF Corporation.

Además de los grupos de sal ácida, los cuales son aniónicos y son los preferidos, el poliuretano alternativamente puede comprender grupos de sal catiónica, tales como aquéllos que pueden ser seleccionados de entre grupos de amonio cuaternario, grupos de fosfonio, grupos de sulfonio y grupos mezclados de los mismos. El poliuretano puede ser preparado con reactivos conteniendo los grupos de sal catiónica o, como es el caso más habitual, los poliuretanos conteniendo precursores adecuados pueden ser convertidos en la sal catiónica por medio de la adición de un ácido al prepolímero. Materiales adecuados para introducir grupos catiónicos en el poliuretano son los materiales que contienen, al menos, un átomo de hidrógeno activo al que se ha hecho reaccionar con grupos isocianato o, al menos, un grupo isocianato y, al menos, un grupo capaz de la formación de sal catiónica.

Otros polímeros de poliuretano adecuados conteniendo un grupo de sal catiónica incluyen aquellos polímeros de poliuretano preparados por medio de extensión de cadena de un prepolímero de uretano isocianato funcional con poliamina y ketimina. Tales polímeros de poliuretano son descritos en detalle en la Patente americana nº 5.652.299, columna 3, línea 1, hasta la columna 5, línea 29, incorporada aquí como referencia.

El polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica (c) puede estar presente en la fase resinosa de la composición adhesiva acuosa de la presente invención en una cantidad de, al menos, el 0,1 por ciento en peso, a menudo, al menos del 1 por ciento en peso y, usualmente, al menos del 5 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. También, el polímero de poliuretano (c) puede estar presente en la composición adhesiva acuosa de la presente invención en una cantidad inferior al 30 por ciento en peso, a menudo, inferior al 25 por ciento en peso y, usualmente, inferior al 20 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. La cantidad de polímero de poliuretano (c) presente en la composición adhesiva acuosa de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

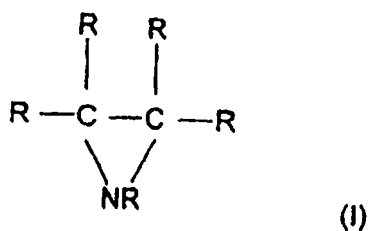
También, junto con (a) el policloropreno, (b) la poliolefina halogenada distinta de (a), y (c) el polímero de poliuretano conteniendo el grupo iónico, la composición adhesiva acuosa puede comprender adicionalmente una resina aminoplástica, como cualquiera de las siguientes resinas aminoplásticas indicadas.

Las resinas aminoplásticas, las cuales pueden incluir fenoplastos, pueden ser obtenidas de la reacción de condensación del formaldehído con una amina o amida. Ejemplos no limitadores de aminas o amidas incluyen a la melamina, la urea o la benzoguanamina. Pueden ser utilizados condensados con otras aminas o amidas; por ejemplo, condensados aldehído de glycoluril, los cuales proporcionan un producto cristalino con un punto de fusión alto, útil en recubrimientos en polvo. Aunque el aldehído utilizado es muy a menudo el formaldehído, pueden ser utilizados otros aldehídos, tales como el acetaldehído, el crotonaldehído y el benzaldehído.

La resina aminoplástica contiene grupos imino y metilol y, en algunos casos, al menos una parte de los grupos metilol son eterificados con un alcohol para modificar la respuesta curativa. Puede ser empleado cualquier alcohol monohídrico con este fin, incluyendo el metanol, el etanol, el n-butil alcohol, el isobutanol y el hexanol.

Ejemplos no limitadores de aminoplastos incluyen los condensados de formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina, que en ciertos casos son monoméricos y, al menos parcialmente, eterificados con uno o más alcoholes conteniendo de uno a cuatro átomos de carbono. Ejemplos no limitadores de resinas aminoplásticas adecuadas se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, en Cytec Industries, Inc. bajo la marca registrada CYMEL® y en Solutia, Inc. bajo la marca registrada RESIMENE®.

Adicionalmente, cualquiera de las composiciones adhesivas acuosas anteriormente descritas puede incluir adicionalmente materiales adyuvantes, por ejemplo, un compuesto de aziridina, una carbodiimida o mezclas de estos materiales. Conforme es utilizado aquí, el término "aziridina" se refiere a cualquier alquilenimina e incluye cualquier compuesto comprendiendo más de una de las siguientes unidades estructurales (I):



donde cada R independientemente representa H, alquilo cíclico o acíclico, alquilarilo, aralquilo o un grupo ligando divalente como alquileno, oxialquileno, alquilenoarilo, alquenileno, oxialquenileno y alquenileno arilo, siempre que, al menos, uno de los R sea un grupo ligando divalente. Conforme es utilizado aquí "alquileno" se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado, acíclico o cíclico, poseyendo una longitud de cadena de carbono de C₁ a C₂₅, usualmente de C₂ a C₁₂. Ejemplos no limitadores de grupos alquileno adecuados incluyen, por ejemplo, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅ y (CH₂)₁₀. Conforme es utilizado aquí "oxialquileno" se refiere a un grupo alquileno conteniendo, al menos, un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono (e interpuesto entre ellos), y poseyendo una longitud de cadena de carbono del alquilenarilo de C₂ a C₂₅, usualmente de C₂ a C₁₂. Ejemplos no limitadores de grupos oxialquileno adecuados incluyen aquéllos derivados de aliléteres de trimetilolpropano y pentaeritritol, por ejemplo, el monoalil éter de trimetilolpropano, el monoalil éter de pentaeritritol, el alcohol alil polietoxilado y el alcohol alil polipropoxilado, como, por ejemplo, -(CH₂)₃OCH₂C(CH₂OH)₂(CH₂CH₂)-. Conforme es utilizado aquí "alquilenarilo" se refiere a un grupo alquileno acíclico sustituido por, al menos, un grupo arilo, por ejemplo, el fenilo, y poseyendo una longitud de cadena de carbono del alquilenarilo de C₂ a C₂₅. El grupo arilo puede ser sustituido además si así se desea. Ejemplos no limitadores de grupos sustituyentes adecuados para el grupo arilo incluyen, aunque sin estar limitados a los mismos, grupos hidroxilo, grupos benzilo, grupos de ácido carboxílico y grupos de hidrocarburo alifático. Conforme es utilizado aquí "alquenileno" se refiere a grupos de hidrocarburo acíclicos o cíclicos, poseyendo uno o más enlaces dobles y poseyendo una longitud de cadena de carbono del alquenileno de C₂ a C₂₅.

Tales aziridinas polifuncionales pueden incluir el trimetilolpropano-tris-(B-(N-aziridinil)propionato) y el pentaeritritol-tris-(B-(N-aziridinil)propionato). El compuesto de aziridina de la presente invención puede estar presente en la composición en una cantidad que varía desde el 0,1 al 1,5 por ciento en peso, usualmente del 0,2 al 1 por ciento en peso y, usualmente, del 0,4 al 0,8 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. Los dos compuestos de aziridina polifuncional especificados más arriba se encuentran disponibles comercialmente en Bayer Corporation de Pittsburgh, Pennsylvania, como XAMA-220 y XAMA-7, respectivamente.

Conforme es utilizado aquí, el término "carbodiimida" se refiere a la carbodiimida y a las carbodiimidas sustituidas. Una carbodiimida puede estar presente en la composición en una cantidad que varía del 0,25 al 5 por ciento en peso, usualmente del 0,5 al 3,0 por ciento en peso, a menudo del 0,75 al 2,0 por ciento en peso y, normalmente, del 1,0 al 1,5 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición. Una carbodiimida adecuada es la UCARLINK XL 29SE, la cual presenta un contenido en sólidos del 50 por ciento y se encuentra disponible comercialmente en Dow Chemical Co.

Cualquiera de las composiciones adhesivas acuosas de la presente invención anteriormente mencionadas puede incluir también opcionalmente otros aditivos, como son de sobra conocidos en el campo de los adhesivos, por ejemplo, plastificantes tales como la butil benzeno sulfonamida, y diluyentes como el propileno glicol. Tales compuestos y otros compuestos similares son útiles, por ejemplo, como agentes humectantes y modificadores de flujo. Otros aditivos pueden incluir, si así se desea, materiales como el cloruro de polivinilideno, el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.

Conforme es indicado más arriba, la presente composición es una composición adhesiva acuosa. La composición puede contener agua en una cantidad que varía desde el 25 al 75 por ciento en peso, a menudo desde el 40 al 60 por ciento en peso, usualmente desde el 45 al 53 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva acuosa.

Debe ser entendido que las composiciones adhesivas antes mencionadas son estables en el almacenamiento y adecuadas para su utilización como una composición de componente único o de "un paquete", es decir, una composición en la que todos los ingredientes son combinados sustancialmente con anterioridad a su aplicación, sin que tenga lugar congelación y sin un incremento inaceptable de viscosidad con el paso del tiempo al ser almacenadas a una temperatura dada. Por ejemplo, un incremento inaceptable en la viscosidad es uno que requiera de la adición de una cantidad de solvente orgánico y/o agua suficiente como para disminuir la composición hasta una viscosidad de rociado, lo cual produce una disminución inaceptable en los sólidos de la composición.

La composición acuosa de la presente invención es formulada para poseer una viscosidad inicial de alrededor de 800 a 2000 centipoise (CPS), conforme es medido utilizando un viscosímetro Brookfield con 3 ejes, a 20 rpm y a temperatura ambiente. La composición acuosa de la presente invención puede presentar un aumento de viscosidad inferior al 100 por ciento, usualmente un aumento de viscosidad inferior al 75 por ciento y, normalmente, un aumento de viscosidad inferior al 50 por ciento, después de 30 días de almacenamiento a temperatura ambiente (siendo medida la viscosidad conforme es descrito más arriba). Se considera temperatura ambiente a la que es inferior a 28°C y, más usualmente, a alrededor de 25°C. Debe ser tenido en cuenta que la estabilidad de la presente composición es determinada a temperaturas ambiente y que, si son acelerados los tiempos y aumentadas las temperaturas, tales características de viscosidad pueden diferir.

En una realización, la presente invención está dirigida a un composite multicapa comprendiendo (1) un sustrato termoplástico, usualmente un sustrato poliolefínico rígido; (2) una capa adhesiva sobre, al menos, una parte del sustrato; y (3) una capa recubridora termoplástica sobre, al menos, una parte de la capa adhesiva. La capa adhesiva puede ser formada tomando cualquiera de las composiciones adhesivas acuosas anteriormente indicadas, pero usualmente es formada tomando la composición adhesiva acuosa anteriormente descrita comprendiendo una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, donde la fase resinosa comprende (a) un policloropreno; (b) una poliolefina halogenada distinta

ES 2 279 218 T3

de (a); y (c) un polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica, conforme es descrito en detalle más arriba. El polímero de poliuretano (c) se encuentra presente en la composición adhesiva acuosa en una cantidad suficiente como para proporcionar la adhesión de la capa recubridora (3) al sustrato (1), de tal forma que el composite multicapa supere la prueba de adhesión, según es determinado conforme al Método Chrysler MS-CB132.

El método MS-CB132 puede ser descrito como sigue. Primeramente es llevada a cabo una evaluación inicial de resistencia al pelado utilizando una tira de 1 pulgada del composite multicapa, con el fin de determinar la fuerza de unión inicial del adhesivo. El método consiste en tres pruebas por separado: (1) una prueba de calor, en donde un espécimen de composite multicapa es colocado en un horno a 175°F durante 250 horas; (2) una prueba de humedad, en donde el espécimen de composite multicapa es colocado en una cámara condensadora de humedad y es mantenido a 100°F y con un 100 por cien de humedad relativa durante un período de 250 horas; y (3) una prueba de ciclo ambiental, en donde un espécimen de composite multicapa es colocado en un horno a 175°F durante 24 horas, a continuación es transferido a una cámara condensadora de humedad conforme es descrito más arriba en (2) durante 24 horas, seguido de congelado a una temperatura de -29°C durante un período de 24 horas. La prueba de ciclo ambiental es repetida durante dos ciclos adicionales. Después de cada una de las pruebas anteriormente descritas, es evaluada la fuerza de unión del composite multicapa utilizando una prueba de pelado sobre una tira de 1 pulgada del composite multicapa. Es llevada a cabo también una prueba análoga de pelado del composite multicapa de control, el cual ha sido mantenido en condiciones ambiente, 24 horas después de que el composite multicapa ha sido formado. Los valores de las pruebas de pelado son dados usualmente en libras de fuerza requerida para separar el material recubridor termoplástico del sustrato plástico al cual se encuentra unido. A efectos de la prueba MS-CB132, los valores de la prueba de pelado deben ser de, al menos, 8,5 libras o debe ser observada rotura de espuma después de cada una de las pruebas anteriormente descritas para obtener una puntuación de “aprobado”.

Conforme es indicado anteriormente, el sustrato puede ser cualquier sustrato termoplástico conocido en este campo incluyendo, aunque sin estar limitados a los mismos, los sustratos de película flexible, tales como los utilizados en la producción de laminados. Tales sustratos de película flexible incluyen películas termoplásticas comprendiendo poliolefinas, poliésteres y poliamidas.

En una realización determinada de la presente invención el sustrato es un sustrato rígido, usualmente un sustrato poliolefínico rígido. Ejemplos no limitadores de sustratos rígidos adecuados incluyen aquéllos formados de polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica (“TPO”), poliuretano de inyección flexible de alta densidad (“RIM”) y poliuretano termoplástico (“TPU”), o combinaciones de los materiales anteriores. En una realización de la presente invención el sustrato comprende un sustrato de polipropileno rígido.

El sustrato puede ser sin tratamiento o tratado, por ejemplo por medio de técnicas de tratamiento corona o de plasma. En una realización de la presente invención el sustrato se encuentra sin tratar.

Adicionalmente, en otra realización de la presente invención el sustrato puede ser formado tomando un material que posea una baja energía superficial, por ejemplo, una energía superficial inferior o igual a 40 dinas por centímetro, siendo medido por ángulo de contacto utilizando el método Owens-Wendt junto con un Goniómetro para Ángulo de Contacto Rame-Hart, cuya utilización será familiar para aquéllos expertos en este campo.

La capa recubridora termoplástica puede ser de cualquier material de este tipo, conocido para aquéllos expertos en este campo. Tales materiales pueden incluir, sin limitación, materiales de poliuretano, de poliolefina, de polivinilo y de cloruro de polivinilo, y combinaciones de los mismos.

En una realización, la presente invención está dirigida a un método para adherir un material termoplástico a un sustrato rígido, normalmente un sustrato poliolefínico como los anteriormente descritos. El método comprende las fases de: (1) aplicación de una composición acuosa a, al menos, una parte del sustrato, comprendiendo la composición, conforme es descrito más arriba, una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, comprendiendo la fase resinosa (a) un policloropreno; (b) una poliolefina halogenada distinta de (a); y (c) un polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica; (2) el secado de la composición para formar una capa adhesiva seca sobre el sustrato; (3) el calentamiento del material termoplástico por separado del sustrato; (4) la puesta en contacto del material termoplástico con la capa adhesiva seca; y (5) la aplicación de un vacío al sustrato de la fase (4) durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para adherir dicho material termoplástico a dicho sustrato.

Alternativamente, la presente invención proporciona un método para adherir un material termoplástico a un sustrato poliolefínico rígido, como aquéllos descritos más arriba, comprendiendo las fases de: (1) proporcionamiento de un material termoplástico (como cualquiera de los materiales recubridores termoplásticos descritos más arriba) poseyendo una superficie superior y una superficie inferior; (2) aplicación de la composición acuosa previamente descrita a la superficie inferior del material termoplástico; (3) secado de la composición para formar una capa adhesiva sobre la superficie inferior del material termoplástico; (4) calentamiento del material termoplástico de la fase (3) por separado del sustrato; (5) puesta en contacto de la capa adhesiva sobre la superficie inferior del material termoplástico con el sustrato poliolefínico rígido; y (6) aplicación de un vacío al sustrato de la fase (5) durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para adherir el material termoplástico al sustrato.

Los métodos anteriormente descritos de la presente invención incluyen la aplicación de la composición adhesiva acuosa al sustrato o, alternativamente, a la superficie inferior del material recubridor termoplástico. La aplicación

ES 2 279 218 T3

puede ser conseguida de cualquier forma conocida para aquéllos expertos en este campo, y ello incluye, por ejemplo, el rociar o recubrir el sustrato con el adhesivo o, alternativamente, rociar o recubrir con la composición adhesiva la superficie inferior del material recubridor termoplástico. El adhesivo es aplicado normalmente con un grosor de película que varía desde 1 a 15 mils (25 a 375 micrómetros) y, más usualmente, de 5 a 10 mils (125 a 250 micrómetros).

A continuación, la composición adhesiva es secada normalmente sobre el sustrato o, alternativamente, sobre la superficie inferior del material recubridor termoplástico. El secado puede ser realizado al permitir que el sustrato o material termoplástico recubiertos sequen al aire a temperatura ambiente, o secando activamente la composición a temperaturas elevadas. Dependiendo de la temperatura, humedad y grosor de la película, el secado de la composición sobre el sustrato puede llevar desde algunos minutos a una hora o más. Por ejemplo, una película con un grosor de alrededor de 5 mils (125 micrómetros) puede ser secada en un horno a 70°C en alrededor de 3 a 5 minutos.

Después del secado de la composición, o durante el secado de la composición, el material recubridor termoplástico es calentado por separado del sustrato, con el fin de ablandar el material. Normalmente el material termoplástico es calentado hasta una temperatura que varía desde los 110°C hasta los 180°C. El material calentado es puesto en contacto a continuación con la composición adhesiva seca sobre la superficie del sustrato; o, alternativamente, la composición adhesiva seca sobre la superficie inferior del material recubridor termoplástico es puesta en contacto con la superficie del sustrato. Más usualmente, el material es puesto en contacto al cubrir el sustrato con el material recubridor flexible calentado.

Después, es aplicado un vacío al material recubridor flexible sobre el sustrato con el fin de extender el material por todos los recovecos de la superficie del sustrato, formando de esta manera una capa de cobertura termoplástica conformable sobre, al menos, una parte del sustrato. Normalmente el vacío es aplicado durante, al menos, 10 segundos, pero el tiempo puede variar dependiendo del tamaño y de la forma del sustrato. En el caso de los sustratos que no son porosos, pueden ser realizados agujeros en el sustrato de tal forma que un vacío pueda tirar del material flexible hacia el sustrato. En el caso de materiales porosos, puede ser conseguido un vacío directamente a través del sustrato, sin realizar agujeros en el sustrato.

Después de la aplicación de un vacío, la composición adhesiva acuosa curará a temperatura ambiente en alrededor de 8 a 16 horas. La curación puede ser acelerada por medio del calentamiento del sustrato laminado. Conforme es utilizado aquí, el término “cura” (o “curación”) se pretende que incluya tanto la reticulación de los componentes de la composición adhesiva como la formación de película adhesiva, como resultado de la evaporación del agua y, si se encuentran presentes, de otros diluyentes, junto con el desarrollo de propiedades físicas y químicas en la película resultante, tales como fuerza de unión.

Conforme es mencionado más arriba, la composición adhesiva acuosa puede variar y ser modificada para satisfacer requisitos adhesivos menos rigurosos o más rigurosos, dependiendo de la aplicación final. Por ejemplo, para aplicaciones fuera del campo de la automoción, o para aplicaciones donde no es aplicable la prueba de resistencia al pelado Chrysler MS-CB132, realizaciones alternativas de composiciones adhesivas pueden satisfacer los requisitos señalados.

Ilustrando la invención se encuentran los siguientes ejemplos, que no han de ser considerados como limitadores de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en la especificación, son indicados por peso, a no ser que sea indicado de otra forma.

Ejemplos 1 a 8

Los siguientes Ejemplos, del 6 al 8, describen la preparación de varias composiciones adhesivas acuosas de la presente invención. Los ingredientes para cada uno de los Ejemplos, del 1 al 8, fueron añadidos secuencialmente con agitado suave a un recipiente de mezclado de tamaño adecuado, y fueron mezclados hasta conseguir una mezcla a fondo. Con el fin de optimizar la viscosidad de la aplicación fue añadido a la composición del Ejemplo 7 TYCHEM 68710-00, un espesante asociativo de un látex de copolímero de estireno-butadieno carboxilado, con un contenido de sólidos del 34 por ciento en peso, disponible en Reichhold Chemicals, Inc., en un porcentaje en peso de 0,2 basándose en el peso total de la fórmula. Todos los valores listados en la Tabla 1 más abajo indican partes en peso por gramos. El Ejemplo 9 es una composición adhesiva con base de copolímero catiónico de polietileno-acetato de vinilo y poliuretano-acetato de vinilo catiónico, TRIMBOND T7944, disponible en PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pennsylvania, el cual no contiene ni policloropreno, ni poliolefina halogenada, ni resina aminoplástica.

TABLA 1

	*	*	*	*	*			
Ingrediente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
DISPERCOL L C-74 ¹	99,83	97,03	82,19	78,06	74,43	59,63	52,28	--
DISPERCOL L LS2324 ²	--	--	--	--	--	--	--	56,36
CP 310W ³	--	--	17,66	16,77	--	20,34	25,27	26,77
CYMEL 303 ⁴	--	2,81	--	5,03	4,32	--	3,79	6,02
LUPHEN D207E ⁵	--	--	--	--	19,19	18,08	16,85	8,92
XAMA 220 ⁶	--	--	--	--	0,22	0,20	0,19	0,20
UCARLINK XL29SE ⁷	--	--	--	--	1,73	1,63	1,52	1,61
AKROSPER SE E98 ⁸	0,17	0,16	0,15	0,14	0,12	0,12	0,11	0,11

¹ Emulsión acuosa de Neopreno, contenido en sólidos del 57% en peso, disponible en Bayer Corp.

² Emulsión acuosa de Neopreno, contenido en sólidos del 57% en peso, disponible en Bayer Corp.

³ Emulsión acuosa de poliolefina clorada, contenido en sólidos del 30% en peso, disponible en Eastman Chemical Co.

⁴ Resina de melamina alquilada, contenido en sólidos del 100% en peso, disponible en Cytec Industries, Inc.

⁵ Emulsión acuosa de poliuretano aniónico, contenido en sólidos del 45% en peso, disponible en BASF Corp.

⁶ Aziridina polifuncional, contenido en sólidos del 100% en peso, disponible en Bayer Corp.

⁷ Solución de carbodiimida, contenido en sólidos del 50% en peso, disponible en Dow Chemical Co.

⁸ Tinte azul, contenido en sólidos del 35% en peso, disponible en Akrochem Inc.

* Ejemplo comparativo.

Cada una de las composiciones adhesivas de los Ejemplos 1 al 9 fue aplicada a placas de prueba de polipropileno (4" x 4") disponibles en Collins & Aikman, utilizando una varilla de 6 mils (150 micrones). Las películas adhesivas así aplicadas fueron secadas a temperatura ambiente de 10 a 15 minutos, seguido de deshidratación a 70°C durante 7 minutos, para proporcionar un grosor de película seca de alrededor de 3 mils (75 micrones). En ese momento una material recubridor termoplástico con soporte de espuma, comprendiendo una capa recubridora de cloruro de polivinilo con soporte de espuma de polietileno (disponible en O'Sullivan Company), fue puesto en contacto con la capa adhesiva formada sobre los sustratos de polipropileno, y el composite fue colocado en una prensa caliente y calentado hasta una temperatura de línea de enlace de 54°C a 60°C (130°F a 140°F), en cuyo momento fue aplicada una presión de 1,54 kilogramos fuerza por centímetro cuadrado (21,9 libras por pulgada cuadrada) durante alrededor de 11 segundos. Se permitió la curación de las placas de prueba del composite multicapa así formadas, a una temperatura ambiente durante una hora antes de la prueba inicial de resistencia al pelado; y 24 horas para las pruebas subsiguientes de resistencia al pelado. Las placas de la prueba que dieron aprobado a la resistencia al pelado después de 24 horas fueron sometidas a la prueba de resistencia a la humedad y calor, conforme es descrito más arriba. El sistema con los mejores resultados de prueba totales, es decir la composición del Ejemplo 8, fue evaluado adicionalmente como sigue.

Fue formada una parte de refuerzo de puerta de automóvil fabricada en polipropileno de Exxon, disponible en Cascade Engineering. La composición adhesiva del Ejemplo 8 fue aplicada por medio de rociado sobre la superficie del sustrato. La película adhesiva así aplicada fue secada a temperatura ambiente de 10 a 15 minutos, seguido de deshidratación a 70°C durante 7 minutos, con el fin de proporcionar un grosor de película seca de alrededor de 3 mils (75 micrones). El lado de espuma del material recubridor de polivinilo (descrito más arriba) fue calentado hasta una temperatura de 171°C a 182°C (340°F a 360°F), en cuyo momento el lado de espuma del material recubridor fue

ES 2 279 218 T3

5 puesto en contacto con la capa adhesiva sobre el sustrato. A continuación fue aplicado un vacío de 381-508 mm Hg (15-20 pulgadas de Hg) durante un período de 40 segundos. El composite multicapa resultante fue acondicionado a temperatura ambiente (alrededor de 1 hora), en cuyo momento fue determinada la resistencia inicial al pelado conforme es descrito más arriba. Después de 24 horas a temperatura ambiente, la parte de refuerzo de puerta de composite multicapa fue sometida entonces a la prueba de resistencia a humedad y calor, conforme es descrito más arriba. Los resultados de la prueba son expuestos en la siguiente Tabla 2.

10 Debe ser entendido que cuando se utiliza un material recubridor termoplástico que no tenga soporte en espuma, la fuerza de unión de la capa adhesiva entre el material recubridor y el sustrato es indicada únicamente en libras de fuerza requeridas para separar el material recubridor del sustrato. Sin embargo, cuando se evalúa un material con soporte de espuma, debido a que la fuerza precisada para separar el material recubridor del sustrato puede ser más una cuestión de fuerza de cohesión de la espuma que de fuerza de unión del adhesivo, se considera que supera la prueba de resistencia al pelado cualquier caso donde, en toda la superficie de la tira de una pulgada, algún grosor de espuma permanezca sobre el sustrato y algún grosor de espuma permanezca sobre el material recubridor después de la prueba de pelado.

15 Esta condición es referida como “rotura de espuma”.

TABLA 2

20 A menos que sea indicado de otra manera, todos los valores indicados son en kilogramos (libras) de fuerza requeridos para pelar una tira de una pulgada del material recubridor del sustrato, y/o producir rotura de espuma, conforme es descrito más arriba.

25	Condición de la prueba de pelado (Placas)	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9*
30	Inicial	1,19 (4,2)	3,27 (7,2)	3,78 (6,3)	4,49 (9,9) FT	4,72 (10,4) PFT	5,03 (11,1)	4,17 (8,2)	4,22 (9,3) FT	0,91 (2,0)
35	24 horas	0,45 (1,0)	5,35 (11,8) PFT	4,44 (9,8)	5,17 (11,4) FT	3,18 (7)	4,72 (10,4)	7,94 (17,5) FT	4,85 (10,7) FT	0,45 (1,0)
40	Humedad	deslam 1 día	deslam 1 día	deslam 5 horas	deslam 1 día	deslam 1 día	3,45/1,91 (7,8/4,2)	5,00(13,0)FT 4,72(10,4)FT 5,81(12,8)FT 4,0 (8,8)	5,03 (11,1)FT 5,40 (11,9)FT 4,58 (10,1)FT 4,94 (10,9)FT	0,41/0,73 (0,9/1,6)
45										
50										
55	Condición de la prueba de pelado (parte de la puerta)									
60	Humedad	--	--	--	--	--	--	--	FT todas las áreas	--
	Calor	--	--	--	--	--	--	--	FT todas las áreas	--

65 * Ejemplo comparativo.
 Por “deslam” se entiende deslaminación total del material recubridor del sustrato
 Por “FT” se entiende rotura de espuma; por “PFT” se entiende rotura parcial de espuma.

ES 2 279 218 T3

Los valores de la prueba de pelado de resistencia a la humedad son indicados como “antes de la prueba de humedad/después de la prueba de humedad”.

5 Sin embargo, al efecto de la presente invención, el material recubridor termoplástico incluyó un material con soporte de espuma. Esto afectó a la fuerza requerida para separar el material recubridor del sustrato, debido a que la espuma por sí misma posee una fuerza de cohesión pobre. Por lo tanto, una composición adhesiva que supere la prueba precisará que la capa de espuma se parta al ejercer fuerza sobre la misma, de tal modo que deje una capa de espuma adherida al sustrato. Esto es descrito como “rotura de espuma” en la tabla de datos anterior.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva acuosa comprendiendo una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa:

- (a) un policloropreno;
- (b) una poliolefina halogenada distinta de (a); y
- (c) un polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica.

2. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde la poliolefina halogenada (b) comprende un material seleccionado de entre, al menos, uno de los siguientes: polipropileno clorinado, polietileno clorinado, copolímero de etileno-acetato de vinilo clorinado, mezclas de los mismos y copolímeros de los mismos.

3. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde la poliolefina halogenada (b) se encuentra presente en una cantidad que varía del 1 al 25 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos resinosos presentes en la composición.

4. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde el policloropreno (a) se encuentra presente en una cantidad que varía del 30 al 98 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos resinosos presentes en la composición.

5. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde el polímero de poliuretano (c) comprende grupos de sal aniónica.

6. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde el polímero de poliuretano (c) comprende grupos de sal catiónica.

7. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde el polímero de poliuretano (c) se encuentra presente en una cantidad que varía del 0,1 al 30 por ciento, preferiblemente del 5 al 20 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición.

8. La composición adhesiva de la reivindicación 1, comprendiendo adicionalmente una resina aminoplástica.

9. La composición adhesiva de la reivindicación 1, comprendiendo adicionalmente un material adyuvante, seleccionado de entre la carbodiimida, la aziridina y mezclas de las mismas.

10. La composición adhesiva de la reivindicación 1, en donde la fase resinosa comprende:

- (a) del 30 al 98 por ciento en peso de un policloropreno;
- (b) del 1 al 25 por ciento en peso de una poliolefina halogenada distinta de (a); y
- (c) del 0,1 al 30 por ciento en peso de un polímero de poliuretano comprendiendo grupos de sal iónica,

en donde los porcentajes en peso están basados en el peso total de los sólidos resinosos presentes en la composición.

11. Un composite multicapa comprendiendo:

- (1) un sustrato poliolefínico rígido;
- (2) una capa adhesiva sobre, al menos, una parte del sustrato; y
- (3) una capa recubridora termoplástica sobre, al menos, una parte de la capa adhesiva,

en donde la capa adhesiva es formada tomando una composición adhesiva acuosa conforme a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10.

en donde el polímero de poliuretano (c) se encuentra presente en una cantidad suficiente como para proporcionar la adhesión de la capa recubridora (3) al sustrato (1), de tal forma que el composite multicapa supere la prueba de adhesión, según es determinado conforme al Método Chrysler MS-CB132.

12. El composite multicapa de la reivindicación 11, en donde el sustrato (1) es un sustrato sin tratamiento.

13. El composite multicapa de la reivindicación 11, en donde el sustrato (1) comprende polipropileno.

ES 2 279 218 T3

14. El composite multicapa de la reivindicación 11, en donde el sustrato (1) posee una energía superficial inferior o igual a 40 dinas por centímetro.

15. El composite multicapa de la reivindicación 11, en donde la capa recubridora (3) comprende un material seleccionado de entre el poliuretano, la poliolefina, el polivinilo y mezclas de los mismos.

16. Un método para adherir un material termoplástico a un sustrato poliolefínico rígido, comprendiendo:

- (1) la aplicación de una composición acuosa conforme a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10 a, al menos, una parte del sustrato;
- (2) el secado de dicha composición para formar una capa adhesiva seca sobre el sustrato;
- (3) el calentamiento de dicho material termoplástico por separado del sustrato;
- (4) la puesta en contacto de dicho material termoplástico con dicha capa adhesiva seca; y
- (5) la aplicación de un vacío al sustrato de la fase (4) durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para adherir dicho material termoplástico a dicho sustrato.

17. El método de la reivindicación 16, en donde el sustrato comprende polipropileno.

18. El método de la reivindicación 16, en donde el material termoplástico es calentado hasta una temperatura que varía de 110°C a 180°C.

19. El método de la reivindicación 16, en donde el material termoplástico comprende un material seleccionado de entre el poliuretano, la poliolefina, el polivinilo y mezclas de los mismos.

20. Un método para adherir un material termoplástico a un sustrato poliolefínico rígido, comprendiendo:

- (1) el proporcionamiento de un material termoplástico poseyendo una superficie superior y una superficie inferior;
- (2) la aplicación de la composición acuosa, conforme a la reivindicación 1, a la superficie inferior del material termoplástico;
- (3) el secado de dicha composición para formar una capa adhesiva sobre la superficie inferior de dicho material termoplástico;
- (4) el calentamiento de dicho material termoplástico de la fase (3) por separado del sustrato;
- (5) la puesta en contacto de dicha capa adhesiva sobre la superficie inferior del material termoplástico con el sustrato poliolefínico rígido; y
- (6) la aplicación de un vacío al sustrato de la fase (5) durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para adherir dicho material termoplástico a dicho sustrato.

21. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 16 a la 20, en donde el polímero de poliuretano (c) se encuentra presente en la composición acuosa en una cantidad suficiente como para proporcionar la adhesión del material termoplástico al sustrato, de tal forma que el sustrato de la fase (5) de la reivindicación 16, o el sustrato de la fase (6) de la reivindicación 20, supere la prueba de adhesión según es determinado conforme al Método Chrysler MS-CB132.