

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 492**

51 Int. Cl.:

C08G 18/69 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2019** **E 19217664 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2023** **EP 3670562**

54 Título: **Adhesivos de fusión en caliente reactivos que tienen una buena adherencia a sustratos tanto polares como no polares**

30 Prioridad:

21.12.2018 EP 18215639

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2023

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es:

SCHMIDER, MARTIN;
JANKE, DOREEN y
PASCHKOWSKI, KAI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 940 492 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

Adhesivos de fusión en caliente reactivos que tienen una buena adherencia a sustratos tanto polares como no polares

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a adhesivos de fusión en caliente reactivos que tienen una buena adherencia sobre sustratos tanto polares como no polares y al uso de adhesivos como adhesivo de ensamblaje, adhesivo de laminación o como adhesivo para la construcción de elementos sándwich, en particular en la industria automotriz.

Antecedentes de la invención

- 10 Los adhesivos de fusión en caliente son adhesivos sin disolventes, que son sólidos a temperatura ambiente y que se aplican al sustrato al que se van a unir en forma de masa fundida. Después de enfriar, el adhesivo se solidifica y forma una unión adhesiva con el sustrato a través de la unión que se produce físicamente. Los adhesivos de fusión en caliente convencionales son adhesivos no reactivos, que se ablandan de nuevo al calentarse y, por tanto, no son adecuados para su uso a temperaturas elevadas. Los adhesivos de fusión en caliente reactivos contienen polímeros con grupos reactivos que permiten el curado químico del adhesivo, por ejemplo, mediante el entrecruzamiento de las
- 15 cadenas de polímeros. Debido a la matriz polimérica curada, las masas fundidas calientes reactivas no se ablandan con el calentamiento y, por lo tanto, estos adhesivos son adecuados para su uso también a temperaturas elevadas. El curado químico de los polímeros puede iniciarse, por ejemplo, calentando o exponiendo la composición adhesiva al agua. Los adhesivos de fusión en caliente de curado por humedad contienen típicamente polímeros funcionalizados con grupos isocianato o silano, que permiten el entrecruzamiento de las cadenas de polímero al entrar en contacto con el agua, en particular con la humedad atmosférica.
- 20

- Los adhesivos de fusión en caliente reactivos típicos utilizados en la industria automotriz como adhesivos de ensamblaje incluyen adhesivos de fusión en caliente basados en poliuretano y poliolefina de curado por humedad. Los adhesivos de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad (PUR-RHM) consisten principalmente en prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato, que se han obtenido haciendo reaccionar polioles adecuados,
- 25 típicamente dioles, con un exceso estequiométrico de poliisocianatos, típicamente diisocianatos. Cuando se ponen en contacto con agua, los grupos isocianato residuales de los prepolímeros de poliuretano forman ácido carbámico, que es inestable y se descompone en una amina y dióxido de carbono. La amina reacciona rápidamente con otros grupos isocianato para formar conexiones urea. Los adhesivos de PUR-RHM de última generación tienen típicamente la desventaja de tener una mala adherencia sobre sustratos no polares tales como polipropileno, polietileno y poliestireno. La Solicitud de patente EP 3 679 107 A1 divulga un adhesivo de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad que tiene una buena unión sobre sustratos polares. La composición adhesiva comprende un prepolímero de poliuretano y un promotor de adhesión obtenidos por reacción de al menos un monoisocianato y al menos un silano reactivo con isocianato. En caso de que estos adhesivos se utilicen para unir sustratos no polares, estos deben tratarse con una imprimación, lo que aumenta significativamente los costes de
- 30 aplicación.
- 35

- Los adhesivos de fusión en caliente de poliolefina reactivos y no reactivos, en particular los basados en poli- α -olefinas amorfas (APAO por sus siglas en inglés), tienen propiedades altamente no polares y, por lo tanto, en principio son adecuados para la unión de sustratos no polares sin pre-tratamiento con composiciones de imprimación. Los adhesivos de fusión en caliente de poliolefina reactivos (PO-RHM), tales como los adhesivos de fusión en caliente de poliolefina de curado por humedad, normalmente consisten principalmente en poli- α -olefinas, que se han funcionalizado con grupos silano. Cuando entran en contacto con el agua, los grupos silano de los polímeros de poliolefina, tales como los grupos metoxisilano, reaccionan con el agua para formar silanoles, que posteriormente reaccionan con otros grupos silanol para formar enlaces covalentes entre moléculas de polímero individuales como parte de una reacción de condensación. La Solicitud de patente EP 2 917 296 B1 divulga un adhesivo de fusión en caliente de poliolefina reactivo que es especialmente adecuado para laminación por embutición profunda al vacío. La composición adhesiva comprende a 25°C poli- α -olefina funcionalizada con silano sólida, cera de parafina y de 5 a 12% en peso de componentes cerosos adicionales. Los adhesivos de fusión en caliente de poliolefina reactivos y no reactivos de última generación tienen típicamente la desventaja de tener una adherencia relativamente mala sobre sustratos polares, tales como PMMA, PA, PC y ABS.
- 40
- 45
- 50 Por lo tanto, existe la necesidad de un nuevo tipo de adhesivo de fusión en caliente reactivo, que proporcione una buena unión sobre sustratos tanto polares como no polares, que no hayan sido tratados previamente con composiciones de imprimación.

Compendio de la invención

- 55 El objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva de curado por humedad, que supere o al menos mitigue las desventajas de los adhesivos de fusión en caliente de curado por humedad de la técnica anterior, como se ha comentado anteriormente.

En particular, un objeto de la presente invención proporcionar es una composición adhesiva de curado por humedad, que proporcione una buena unión sobre sustratos tanto polares como no polares sin el uso de composiciones de imprimación.

- 5 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva de curado por humedad, que se pueda producir con costes de producción más bajos que los adhesivos de fusión en caliente basados en poliuretano de curado por humedad de última generación.

El objeto de la presente invención es una composición adhesiva como se define en la reivindicación 1.

- 10 Sorprendentemente, se descubrió que un nuevo tipo de composición adhesiva de fusión en caliente "híbrida" que comprende una mezcla de un adhesivo de poliolefina no reactivo y un adhesivo de fusión en caliente de poliuretano reactivo proporciona suficiente unión sobre adhesivos tanto no polares como polares. Además, se descubrió sorprendentemente que se pueden mezclar cantidades sustanciales del adhesivo de fusión en caliente de poliolefina no reactivo con el adhesivo de fusión en caliente de poliuretano reactivo sin tener un impacto negativo sobre las propiedades relacionadas con la aplicación, tales como el tiempo abierto y la resistencia en verde de la composición adhesivo.

- 15 Otros aspectos de la presente invención se presentan en otras reivindicaciones independientes. Los aspectos preferidos de la invención se presentan en las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es una composición adhesiva que comprende:

- 20 a) de 5 a 50% en peso de al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada y
- b) de 20 a 70% en peso de un producto de reacción **PR** obtenible mediante un método que comprende los pasos de hacer reaccionar al menos un primer poliol con al menos un poliisocianato en donde la razón NCO/OH es superior a 1,5 y hacer reaccionar la mezcla de reacción así obtenida con al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol, y
- c) Opcionalmente al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C, y
- 25 d) Opcionalmente al menos una cera de poliolefina **CP**, estando basadas dichas proporciones de a) y b) en el peso total de la composición adhesiva,

en donde al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada y el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo.

- 30 El prefijo "poli" en las designaciones de sustancias tales como "poliol" o "poliisocianato" se refiere a sustancias que en términos formales contienen dos o más por molécula del grupo funcional que aparece en su designación. Un poliol, por ejemplo, es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo, y un poliisocianato es un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato.

- 35 El término " α -olefina" designa un alqueno que tiene la fórmula molecular C_xH_{2x} (x corresponde al número de átomos de carbono), que presenta un doble enlace carbono-carbono en el primer átomo de carbono (carbono α). Los ejemplos de α -olefinas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-metil-1-propeno (isobutileno), 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Por ejemplo, ni el 1,3-butadieno, ni el 2-buteno, ni el estireno se denominan " α -olefinas" según la presente divulgación.

- 40 El término "cera de poliolefina" designa polímeros de bajo peso molecular de olefinas lineales o ramificadas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono. Incluyen tanto homopolímeros como copolímeros de las olefinas lineales o ramificadas mencionadas anteriormente. Las ceras de poliolefina se pueden obtener por descomposición térmica de plásticos de poliolefina, en particular plástico de polietileno, o por polimerización directa de olefinas. Los procedimientos de polimerización adecuados para la producción de ceras de poliolefina incluyen, por ejemplo, procedimientos de radicales libres, en los que las α -olefinas, por ejemplo, etileno, se hacen reaccionar a altas presiones y temperaturas para proporcionar ceras más o menos ramificadas, así como procedimientos en los que etileno y/o α -olefinas superiores, en particular propileno, se polimerizan en presencia de catalizadores metalorgánicos, por ejemplo catalizador de Ziegler-Natta o de metalloceno, para proporcionar ceras no ramificadas o ramificadas. Generalmente, las ceras de poliolefina tienen una estructura semicristalina en estado sólido.

- 50 El término "monómero" designa una molécula que tiene al menos un grupo polimerizable. Un di- o poli-isocianato monomérico no contiene en particular grupos uretano. Los oligómeros o productos poliméricos de monómeros de diisocianato tales como aductos de diisocianatos monoméricos no son diisocianatos monoméricos. El di- o poli-isocianato monomérico tiene en particular un peso molecular medio de no más de 1.000 g/mol, preferiblemente de no más de 500 g/mol, y más preferiblemente de no más de 400 g/mol.

El término "prepolímero" designa un polímero que contiene al menos uno, normalmente dos o más, grupos reactivos, por ejemplo, grupos isocianato. Por medio de los grupos reactivos, el prepolímero puede ser de cadena extendida, entrecruzado o acoplado.

- 5 El término "polímero funcionalizado" designa polímeros que se modifican químicamente para que contengan un grupo funcional en la cadena principal del polímero. Por el contrario, el término "polímero no funcionalizado" designa polímeros que no se modifican químicamente para que contengan grupos funcionales tales como grupos epoxi, silano, sulfonato, amida o anhídrido en la cadena principal del polímero.

- 10 El término "polímero de poliuretano" designa polímeros preparados por el llamado procedimiento de poliadición de diisocianato. Estos también incluyen aquellos polímeros que están virtualmente o completamente libres de grupos uretano. Los ejemplos de polímeros de poliuretano son poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureas, poliureas, poliéster-poliureas, poliisocianuratos y policarbodiimidas.

- 15 El término "prepolímero de poliuretano" designa polímeros de poliuretano que comprenden uno o más grupos isocianato sin reaccionar. Los prepolímeros de poliuretano se pueden obtener por reacción en exceso de poliisocianatos con polioles y son ellos mismos poliisocianatos. Los términos "polímero de poliuretano con funcionalidad isocianato" y "prepolímero de poliuretano" se utilizan indistintamente.

El término "peso molecular" designa la masa molar (g/mol) de una molécula o una parte de una molécula, también denominada "radical". El término "peso molecular medio" designa el peso molecular medio numérico (M_n) de una mezcla oligomérica o polimérica de moléculas o radicales. El peso molecular medio numérico (M_n) puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con un patrón de poliestireno.

- 20 El término "funcionalidad OH promedio" designa el número medio de grupos hidroxilo (OH) por molécula. La funcionalidad OH media de un compuesto se puede calcular en función del peso molecular medio numérico (M_n) y el índice de hidroxilo del compuesto. El índice de hidroxilo de un compuesto se puede determinar utilizando el método definido en la norma DIN 53 240-2.

- 25 Los términos "punto de reblandecimiento" o "temperatura de reblandecimiento" designan una temperatura a la que el compuesto se reblandece en un estado similar al caucho, o una temperatura a la que se funde la porción cristalina dentro del compuesto. El punto de reblandecimiento se puede medir mediante un método de Anillo y Bola según la norma DIN EN 1238.

El término "tiempo abierto" designa la duración de un período de tiempo durante el cual un adhesivo aplicado a la superficie de un sustrato aún puede formar una unión adhesiva después de ponerse en contacto con otro sustrato.

- 30 La "cantidad de al menos un componente X" en una composición, por ejemplo, "la cantidad de al menos un poliol" se refiere en el presente documento a la suma de las cantidades individuales de todos los polioles contenidos en la composición. Por ejemplo, en caso de que al menos un poliol sea un poliéster poliol y la composición comprenda 20% en peso de al menos un poliol, la suma de las cantidades de todos los poliéster polioles contenidos en la composición es igual a 20% en peso.

- 35 El término "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aprox. 23°C.

La composición adhesiva de la presente invención se puede caracterizar como un "adhesivo de fusión en caliente híbrido" que comprende una parte no reactiva basada en poli- α -olefinas no funcionalizadas y una parte reactiva basada en polímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato. El término "poli- α -olefina no funcionalizada" designa en la presente divulgación poli- α -olefinas, que no contienen grupos funcionales tales como grupos epoxi, silano, sulfonato, amida o anhídrido en la cadena principal del polímero.

- 40 Debido a la presencia de la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada, la composición adhesiva proporciona una buena adherencia a los sustratos no polares, mientras que la parte reactiva basada en prepolímeros de poliuretano de curado por humedad proporciona una buena adherencia a los sustratos polares. La cantidad de la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada en la composición adhesiva no está particularmente restringida. Sin embargo, dado que este constituyente no es reactivo y tiene una alta viscosidad, su cantidad no puede aumentarse libremente sin tener algún impacto sobre las propiedades mecánicas de la composición adhesiva de fusión en caliente híbrida antes y después del curado. Preferiblemente, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 45% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva. De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 15 a 45% en peso, preferiblemente 15 - 40% en peso, más preferiblemente 15 - 35% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

La al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es preferiblemente una poli- α -olefina no funcionalizada sólida a 25°C. Las poli- α -olefinas sólidas adecuadas a 25°C incluyen, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y

terpolímeros de monómeros seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-butenio y α -olefinas superiores. De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada tiene un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según la norma DIN EN 1238 en el rango de 60 - 200°C, preferiblemente 70 - 180°C, más preferiblemente 80 - 160°C, aún más preferiblemente 85 - 150°C y/o un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 1.500 - 100.000 g/mol, preferiblemente 1.500 - 50.000 g/mol, más preferiblemente 3.000 - 25.000 g/mol.

De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa (APAO) sólida no funcionalizada a 25°C. El término "amorfo" se refiere a polímeros que tienen un grado de cristalinidad muy bajo determinado por mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC). De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada que tiene un calor de fusión (H_f) determinado por mediciones de DSC de no más de 35 J/g, preferiblemente no más de 30 J/g, más preferiblemente no más de 25 J/gramo. De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada que carece de un punto de fusión cristalino (T_m) según lo determinado por las mediciones de DSC.

Los ejemplos de poli- α -olefinas amorfas no funcionalizadas incluyen polipropileno atáctico amorfo, copolímero de propileno-etileno amorfo, copolímero de propileno-butenio amorfo, copolímero de propileno-hexeno amorfo y terpolímero de propileno-etileno-butenio amorfo. Las poli- α -olefinas amorfas son conocidas por el experto en la técnica y pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de α -olefinas en presencia de un catalizador de polimerización, tal como un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metalloceno o cualquier otro catalizador de sitio único.

De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 1.500 - 50.000 g/mol, preferiblemente 3.000 - 25.000 g/mol y/o un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según DIN EN 1238 en el rango de 60 - 180°C, preferiblemente 70 - 160°C, más preferiblemente 80 - 140°C y/o una viscosidad de fusión medida según la norma DIN 53019 a 190°C utilizando un viscosímetro rotacional de no más de 150.000 MPa·s, preferiblemente no más de 125.000 MPa·s, en particular en el rango de 1.000 - 100.000 MPa·s, preferiblemente 2.500 - 75.000 MPa·s y/o un calor de fusión (H_f) determinado por mediciones DSC de no más de 35 J/g, preferiblemente no más de 30 J/g, más preferiblemente no más de 25 J/g y/o un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152-2005 de al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso. La viscosidad de fusión de la al menos una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada se determina preferiblemente de acuerdo con la norma DIN 53019 utilizando un viscosímetro rotacional a 5 revoluciones por minuto utilizando un viscosímetro Brookfield DV-2 Thermosel con un husillo del Núm. 27.

Las poli- α -olefinas amorfas no funcionalizadas adecuadas están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Evonik Industries bajo el nombre comercial de Vestoplast®, de Eastman Corporation bajo el nombre comercial de Eastoflex®, y de REXtac LLC bajo el nombre comercial de REXtac®.

La composición adhesiva de la presente invención comprende adicionalmente un producto de reacción **PR** obtenible mediante el uso de un método de preparación de varios pasos, tal como un método de dos pasos. El término "razón NCO/OH" designa en la presente divulgación la razón molar de grupos isocianato de compuestos que contienen grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo de compuestos que contienen grupos hidroxilo. El producto de reacción **PR** se obtiene mediante un método de múltiples pasos que comprende los pasos de hacer reaccionar al menos un primer poliol y al menos un poliisocianato en donde la razón NCO/OH es superior a 1,5 y hacer reaccionar la mezcla de reacción así obtenida con al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol. El producto de reacción **PR** comprende todos los productos de reacción que se producen en las reacciones entre compuestos que contienen grupos hidroxilo y compuestos que contienen grupos isocianato, incluidos principalmente los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato y cualquier poliisocianato no convertido. Por ejemplo, si la mezcla de reacción obtenida en el primer paso del método de varios pasos comprende otros compuestos no reactivos, tales como ceras no funcionalizadas o resinas de poliolefina no funcionalizadas, estos no se consideran parte del producto de reacción **PR** obtenido en el segundo paso del método de varios pasos.

Preferiblemente, el producto de reacción **PR** está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 20 - 70% en peso, más preferiblemente 20 - 65% en peso, incluso más preferiblemente 25 - 60% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva. De acuerdo con una o más realizaciones, el producto de reacción **PR** está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 25 - 55% en peso, preferiblemente 25 - 50% en peso, más preferiblemente 30 - 50% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

Los polioles adecuados incluyen poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles y cauchos terminados en hidroxilo. El término "caucho terminado en hidroxilo" designa en la presente divulgación polioles basados en aceite de ricino y polibutadienos terminados en hidroxilo, también conocidos como polibutadienodiolos y polibutadienopolioles. Tales polibutadienos terminados en hidroxilo se pueden obtener por polimerización de 1,3-

butadienos y alcohol alílico o por oxidación de polibutadienos adecuados. Los polioles basados en aceite de ricino incluyen aceite de ricino de diversos grados y derivados del aceite de ricino.

De acuerdo con la invención, el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo, preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo líquido a 25°C. El término "polibutadieno" se refiere a un oligómero o un polímero de butadieno. El término "polibutadieno terminado en hidroxilo" se refiere a polibutadienos que tienen grupos hidroxilo primarios.

Sorprendentemente, se descubrió que los polímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato obtenidos mediante el uso de uno o más polibutadienos terminados en hidroxilo como al menos un primer poliol tienen una compatibilidad particularmente buena con las poli- α -olefinas no funcionalizadas, en particular con las poli- α -olefinas amorfas no funcionalizadas (APAO). Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que la parte de polibutadieno de estos polioles actúa como un compatibilizador entre el producto de reacción **PR** y la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada.

Los polibutadienos terminados en hidroxilo particularmente adecuados tienen un peso molecular medio (M_n) de no más de 10.000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo (OH) media de no más de 3,5. De acuerdo con una o más realizaciones, el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo, preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo líquido a 25°C, preferiblemente que tiene un peso molecular medio (M_n) en el rango de 1.000 – 7.500 g/mol, preferiblemente 1.500 – 7.000 g/mol, más preferiblemente 1.500 – 6.000 g/mol, incluso más preferiblemente 2.000 – 5.000 g/mol y/o una funcionalidad hidroxilo (OH) media en el rango de 1,7 – 2,9, preferiblemente 1,8 – 2,5, más preferiblemente 1,8 – 2,2 y/o una temperatura de transición vítrea (T_g) de -15°C o menos, preferiblemente de -35°C o menos y/o un contenido de vinilo en el rango de 40 - 75% en peso, preferiblemente 45 - 70% en peso y/o un contenido de 1,4-cis en el rango de 2,5 - 25% en peso, preferiblemente 5-20% en peso y/o un contenido de 1,4-trans en el rango de 10-35% en peso, preferiblemente 15-30% en peso, basándose en el peso del polibutadieno terminado en hidroxilo. El término "contenido de vinilo de un polibutadieno" se refiere al porcentaje en peso de monómeros en la configuración 1,2, el término "contenido de 1,4-cis de un polibutadieno" se refiere al porcentaje en peso de monómeros en la configuración 1,4-cis, y el término "contenido 1,4-trans de un polibutadieno" se refiere al porcentaje en peso de monómeros en la configuración 1,4-trans. Los monómeros 1,2 pueden aparecer en cualquier parte del oligómero/polímero de butadieno; en cúmulos o grupos, o esparcidos regular o irregularmente entre los monómeros 1,4 antes mencionados.

De acuerdo con la invención, el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo, preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo líquido a 25°C, que tiene un contenido de vinilo en el rango de 45 - 75% en peso, preferiblemente 50 - 75% en peso, más preferiblemente 55 - 70% en peso y/o un contenido de 1,4-cis en el rango de 2,5 - 25% en peso, preferiblemente 5 - 20% en peso, más preferiblemente 7,5 - 17,5% en peso y/o un contenido de 1,4-trans en el rango de 12,5 - 35% en peso, preferiblemente 15 - 30% en peso, más preferiblemente 17,5 - 27,5% en peso, basándose en el peso del polibutadieno terminado en hidroxilo.

De acuerdo con una o más realizaciones, el polibutadieno terminado en hidroxilo es un polibutadieno terminado en hidroxilo lineal, preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo lineal líquido a 25°C, más preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo no hidrogenado lineal líquido a 25°C.

Los polibutadienos terminados en hidroxilo adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Poly bd® y Krasol® (de Cray Valley), tal como Krasol® LBH-P 2000, Krasol® LBH-P 3000 o Poly bd® R45V; bajo el nombre comercial de Polyvest® (de Evonik Industries), tal como Polyvest® HT; y bajo el nombre comercial de Hypro® (de Emerald Materials), tal como Hypro® 2800X95 HTB.

Los poliisocianatos adecuados para su uso como al menos un poliisocianato incluyen, por ejemplo, poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, especialmente diisocianatos, en particular diisocianatos monoméricos. También son adecuados los diisocianatos no monoméricos tales como productos oligoméricos y poliméricos de diisocianatos monoméricos, por ejemplo, aductos de diisocianatos monoméricos, pero se prefiere el uso de diisocianatos monoméricos.

De acuerdo con una o más realizaciones, el al menos un poliisocianato es un diisocianato, preferiblemente un diisocianato monomérico, más preferiblemente un diisocianato monomérico que tiene un peso molecular medio (M_n) de no más de 1.000 g/mol, preferiblemente no más de 500 g/mol, más preferiblemente no más de 400 g/mol.

Los ejemplos de diisocianatos monoméricos adecuados incluyen, por ejemplo, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI) y mezclas de estos isómeros, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de lisina, diisocianato de éster de lisina, 1,3-diisocianato de ciclohexano y 1,4-diisocianato de ciclohexano y mezclas de estos isómeros, 1-metil-2,4- y -2,6-diisocianatociclohexano y mezclas de estos isómeros (HTDI o H6TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (= isoforon diisocianato o IPDI), perhidro-2, 4'- y -4,4'-diisocianato de difenilmetano (HMDI o H12MDI) y mezclas de estos isómeros, 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)ciclohexano, diisocianato m- y p-xilileno (m- y p-XDI) y

mezclas de estos isómeros, m- y p-tetrametil-1,3- y 1,4-xililendiisocianato (m- y p-TMXDI) y mezclas de estos isómeros, bis(1-isocianato-1-metiletil)naftaleno, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y mezclas de estos isómeros (TDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y mezclas de estos isómeros (MDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno y mezclas de estos isómeros, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatobifenilo (TODI) y diisocianato de dianisidina (DADI).

De acuerdo con una o más realizaciones, el diisocianato monomérico se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y mezclas de estos isómeros (MDI), diisocianato 2,4- y 2,6-tolileno y mezclas de estos isómeros (TDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI). Además, un experto en la técnica sabe que los productos de grado técnico de diisocianatos pueden contener frecuentemente mezclas de isómeros u otros isómeros como impurezas. De acuerdo con una o más realizaciones, el diisocianato monomérico se selecciona del grupo que consiste en MDI e IPDI. Los diisocianatos monoméricos adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Lupranat® (de BASF) y Desmodur (de Covestro).

El tipo del al menos un segundo poliol no está particularmente restringido. Los polioles adecuados para su uso como al menos un segundo poliol incluyen poliéter polioles, poliéster polioles y policarbonato polioles. Los polioles preferidos para su uso como al menos el segundo poliol son, por ejemplo, dioles y trioles y mezclas de los mismos.

Los poliéter polioles adecuados, también conocidos como polioxialquilen polioles, son aquellos que son productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos, opcionalmente polimerizados por medio de un molécula iniciadora que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, agua, amoníaco o compuestos que tienen dos o más grupos OH- o NH- tales como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicoles y tripropilenglicoles isoméricos, butanodiol isoméricos, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilolefano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina y mezclas de los compuestos antes mencionados. Se pueden utilizar tanto polioxialquilenpolioles que tengan un bajo grado de insaturación (medido según la norma ASTM D-2849-69 y expresados en miliequivalentes de insaturación por gramo de poliol (meq/g)), producidos por ejemplo mediante catalizadores complejos de cianuro de metal doble (catalizadores DMC), y de polioxialquilenpolioles que tienen un grado de insaturación relativamente alto, producidos por ejemplo por medio de catalizadores aniónicos tales como NaOH, KOH o alcóxidos de metales alcalinos.

Los poliéter polioles particularmente adecuados son polioxialquilendiolos o polioxialquilentrioles, especialmente polioxietilendiolos o polioxietilentrioles. Son especialmente adecuados los polioxialquilendiolos o polioxialquilentrioles, más particularmente los polioxipropilendiolos y trioles, que tienen un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 1.000 - 30.000 g/mol, así como polioxipropilendiolos y trioles con un peso molecular medio numérico (M_n) de 400 - 8.000 g/mol. Los poliéter polioles adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Acclaim® y Desmophene® (de Covestro).

Los poliéster polioles adecuados incluyen poliéster polioles líquidos así como poliéster polioles amorfos, parcialmente cristalinos y cristalinos, que son sólidos a una temperatura de 25°C. Estos se pueden obtener haciendo reaccionar alcoholes dihidroxilados y trihidroxilados, preferiblemente dihidroxilados, por ejemplo, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol graso dimérico, neopentilglicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano o mezclas de los alcoholes mencionados, con ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos orgánicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, o sus anhídridos o ésteres, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido azelaico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido graso dimérico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico, o mezclas de los ácidos mencionados, así como poliéster polioles preparados a partir de lactonas tales como ϵ -caprolactona, por ejemplo, también conocidas como polycaprolactonas.

Los poliéster polioles preferidos incluyen los obtenidos por reacción de ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodicarboxílico como ácido dicarboxílico y hexanodiol o neopentilglicol como alcohol dihidroxilado. Otros ejemplos de poliéster polioles adecuados incluyen poliéster polioles de origen oleoquímico. Los poliéster polioles de este tipo se pueden preparar, por ejemplo, por apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que comprende ácidos grasos al menos parcialmente insaturados olefinicamente, con uno o más alcoholes que tienen 1-12 átomos de carbono, y por transesterificación parcial subsiguiente de los derivados de triglicéridos para proporcionar éster polioles de alquilo que tienen 1-12 átomos de carbono en el radical alquilo. Los poliéster polioles cristalinos o semicristalinos particularmente adecuados incluyen poliéster de ácido adípico/hexanodiol y poliéster de ácido dodecanodicarboxílico/hexanodiol.

Los policarbonato polioles adecuados son aquellos que se pueden obtener haciendo reaccionar, por ejemplo, los alcoholes dihidroxilados o trihidroxilados mencionados anteriormente adecuados para sintetizar los poliéster polioles, con carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o fosgeno. Los policarbonatodiolos son particularmente

adecuados, especialmente los policarbonatodíoles amorfos.

Igualmente adecuados son los denominados polioxipropilendíoles o tríoles "con protección terminal de OE" (con protección terminal de óxido de etileno). Estos últimos son polioxipropilen-polioxietilen políoles especiales, que se obtienen, por ejemplo, alcoxilando polioxipropilen políoles puros con óxido de etileno después del final del procedimiento de polipropoxilación, y que por lo tanto tienen grupos hidroxilo primarios.

Preferiblemente, el al menos un segundo poliol se selecciona del grupo que consiste en poliéster políoles amorfos, parcialmente cristalinos y cristalinos, que son sólidos a una temperatura de 25°C. De acuerdo con una o más realizaciones, el al menos un segundo poliol se selecciona del grupo que consiste en poliéster políoles parcialmente cristalinos y cristalinos, que son sólidos a una temperatura de 25°C. Los poliéster políoles parcialmente cristalinos y cristalinos particularmente adecuados tienen un índice de hidroxilo medido de acuerdo con la norma DIN 53 240-2 de 10 - 100 mg KOH/g, preferiblemente 15 - 50 mg KOH/g y/o un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según la norma DIN ISO 4625 de 50 - 100°C, preferiblemente 55 - 85°C y/o un peso molecular medio (M_n) de 500 - 10.000 g/mol, preferiblemente 1.000 - 5.000 g/mol. Los poliéster políoles parcialmente cristalinos y cristalinos sólidos a 25°C adecuados, están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial Dynacoll® Serie 7300 (de Evonik Industries).

De acuerdo con una o más realizaciones, el producto de reacción **PR** contenido en la composición adhesiva se puede obtener mediante un método que comprende los pasos de:

A) hacer reaccionar el al menos un primer poliol con el al menos un poliisocianato en donde la razón NCO/OH es superior a 1,5 para obtener una mezcla de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y poliisocianato no convertido y

B) Añadir a la mezcla de reacción obtenida en el paso A) al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol y llevar a cabo la reacción en donde la razón NCO/OH es superior a 2,5 para proporcionar el producto de reacción **PR**.

El producto de reacción **PR** que se puede obtener utilizando el método de múltiples pasos exhibe un nivel bajo de poliisocianatos residuales, tales como diisocianatos, en particular un nivel bajo de diisocianatos monoméricos residuales, por ejemplo, MDI monomérico, tal como por debajo de 1,5% en peso, preferiblemente por debajo del 1,0% en peso, basándose en el peso total del producto de reacción **PR**.

El paso A) del método para producir el producto de reacción **PR** se lleva a cabo haciendo reaccionar el al menos un primer poliol con el al menos un poliisocianato, en donde la razón NCO/OH es superior a 1,5. El término "razón NCO/OH" se refiere aquí a la relación molar de los grupos isocianato del al menos un poliisocianato con respecto a los grupos hidroxilo del al menos un primer poliol. En caso de que la reacción del paso A) se lleve a cabo en presencia de compuestos reactivos adicionales que contengan grupos isocianato o grupos hidroxilo, estos también se tienen en cuenta al calcular la razón NCO/OH.

De acuerdo con una o más realizaciones, la razón NCO/OH en el paso A) del método para producir el producto de reacción **PR** no es inferior a 1,7, preferiblemente no inferior a 1,9, más preferiblemente no inferior a 1,95 mientras que no es superior a 3,5, preferiblemente no superior a 3,0, más preferiblemente no superior a 2,75. De acuerdo con una o varias realizaciones, la razón NCO/OH en el paso A) está en el rango de 1,5 a 2,5, preferiblemente de 1,7 a 2,2.

El al menos un primer poliol puede comprender, por ejemplo, 50 - 90% en peso, preferiblemente 65 - 85% en peso del peso total de la composición, que se hace reaccionar en el paso A) del método.

El al menos un poliisocianato puede comprender, por ejemplo, 5 - 35% en peso, preferiblemente 5 - 30% en peso del peso total de la composición, que se hace reaccionar en el paso A) del método.

La reacción del al menos un primer poliol y el al menos un poliisocianato en el paso A) puede llevarse a cabo de acuerdo con métodos convencionales utilizados para la preparación de prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato. La reacción en el paso A) puede, por ejemplo, llevarse a cabo a temperaturas en el rango de 50 - 160°C, preferiblemente 60 - 120°C, opcionalmente en presencia de un catalizador. El tiempo de reacción depende de la temperatura empleada, pero puede estar, por ejemplo, en el rango de 30 minutos a 6 horas, en particular de 30 minutos a 3 horas, preferiblemente de 30 minutos a 1,5 horas. Los catalizadores adecuados utilizados en el paso A) incluyen, por ejemplo, catalizadores metálicos, tales como Coscat®83 (de Vertellus Performance Materials Inc.), y catalizadores de estaño.

Dado que la reacción del al menos un primer poliol con el al menos un poliisocianato se lleva a cabo en un exceso estequiométrico del poliisocianato, la mezcla de reacción obtenida en el paso A) contiene algo de poliisocianato no convertido, preferiblemente diisocianato monomérico no convertido. De acuerdo con una o más realizaciones, la cantidad de poliisocianato no convertido en la mezcla de reacción obtenida en el paso A) es 1,5-5% en peso,

preferiblemente 2-4% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción. La cantidad de poliisocianatos no convertidos presentes en la mezcla de reacción se puede determinar utilizando cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

5 De acuerdo con una o más realizaciones, el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato contenido en la mezcla de reacción obtenida en el paso A) tiene una funcionalidad isocianato promedio de no más de 3,5, preferiblemente no más de 3,0. El término "funcionalidad NCO media" designa en la presente divulgación el número medio de grupos isocianato (NCO) por molécula. La funcionalidad NCO media de un compuesto se puede calcular utilizando el método definido en el método A de la norma ISO 14896-2006.

10 En el paso B) del método para producir el producto de reacción **PR**, se añade al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol a la mezcla de reacción obtenida en el paso A) que contiene un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y poliisocianato no convertido y se lleva a cabo la reacción en donde la razón NCO/OH es superior a 2,5 para proporcionar el producto de reacción **PR**. En caso de que la reacción en el paso B) se lleve a cabo en presencia de compuestos adicionales que contienen grupos isocianato o grupos hidroxilo, distintos del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, el poliisocianato no convertido y el al menos un
15 segundo poliol, estos también se tienen en cuenta en el cálculo de la razón NCO/OH.

La razón NCO/OH en el paso B) es preferiblemente no inferior a 3, más preferiblemente no inferior a 3,5 siendo preferiblemente no superior a 30 y más preferiblemente no superior a 25. De acuerdo con una o más realizaciones, la razón NCO/OH en el paso B) está en el rango de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 10. La reacción realizada en el paso B) convertirá sustancialmente todos los grupos hidroxilo del al menos un segundo poliol, por ejemplo, al menos
20 95%, generalmente al menos 99% de los grupos hidroxilo del al menos un segundo poliol.

De acuerdo con una o más realizaciones, el al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol se añade a la mezcla de reacción en una cantidad de 1 - 35% en peso, preferiblemente 5 - 30% en peso, basándose en la suma de los pesos de al menos un primer poliol, el al menos un segundo poliol y el al menos un poliisocianato.

25 La reacción del al menos un segundo poliol con la mezcla de reacción en el paso B) se lleva a cabo de manera convencional. Esto significa en particular que los grupos hidroxilo del al menos un segundo poliol reaccionan con los grupos isocianato de la mezcla de reacción, especialmente con los grupos isocianato de los poliisocianatos no convertidos y los grupos isocianato del prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato. La reacción del al menos un segundo poliol con la mezcla de reacción que contiene el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y el poliisocianato no convertido en el paso B) puede, por ejemplo, llevarse a cabo a temperaturas en el
30 rango de 60 - 160°C, preferiblemente 80 - 140°C. El tiempo de reacción, como se apreciará, depende de la temperatura empleada, pero puede, por ejemplo, estar en el rango de 30 minutos a 6 horas, preferiblemente de 30 minutos a 3 horas, más preferiblemente de 30 minutos a 1,5 horas.

La mezcla de reacción obtenida en el paso A) se puede utilizar tal cual para reaccionar adicionalmente en el paso B), es decir, sin ningún paso de elaboración adicional. Más particularmente, no es necesario separar el poliisocianato no convertido de la mezcla de reacción antes de realizar la reacción del paso B). Aparte del poliisocianato no convertido presente en la mezcla de reacción, preferiblemente no se añade ningún poliisocianato adicional. El método para producir el producto de reacción **PR** que comprende los pasos A) y B) se realiza preferiblemente como un procedimiento de un solo recipiente.

40 De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva comprende adicionalmente al menos una resina **RP** de poliolefina líquida a 25°C. La al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C es diferente de la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada, el al menos un primer poliol y el al menos un segundo poliol. Preferiblemente, la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C es una resina de poliolefina no funcionalizada líquida a 25°C.

45 De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 1 - 30% en peso, preferiblemente 5 - 25% en peso, más preferiblemente 5 - 20% en peso, incluso más preferiblemente 5 - 17,5% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

50 De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C tiene un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 500 - 5.000 g/mol, preferiblemente 500 - 3.500 g/mol, más preferiblemente 1.000 - 3.000 g/mol, más preferiblemente 1.500 - 2.500 g/mol y/o un punto de fluidez determinado según la norma ISO 3016 en el rango de -10 a +15°C, preferiblemente de -10 a +10°C.

55 De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C se selecciona de un grupo que consiste en poliisobutileno (PIB) y polibuteno, en particular poliisobutileno de bajo peso molecular y polibuteno de bajo peso molecular, preferiblemente con un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 500 - 5.000 g/mol, más preferiblemente 500 - 3.500 g/mol, aún más preferiblemente 1.000 - 3.000 g/mol, aún más preferiblemente 1.500 - 2.500 g/mol y/o un punto de fluidez determinado según la norma ISO 3016 en el rango de -

10 a +15°C, preferiblemente de -10 a +10°C. El término "poliisobutileno" se refiere en el presente documento a poliolefinas y oligómeros de olefina de isobutileno o 2-metil-1-propeno, que contienen preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente al menos 85% de unidades repetidas derivadas de isobutileno. El término "polibuteno" se refiere en el presente documento a poliolefinas y oligómeros de olefina que comprenden isobutileno y/o 1-buteno y/o 2-buteno. La razón de isómeros de olefina C₄ puede variar según el fabricante y el grado. Cuando la olefina c₄ es exclusivamente 1-buteno, el material se denomina "poli-n-buteno" o "PNB".

Los polibutenos y poliisobutilenos líquidos a 25°C comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, Indopol[®] H-300 e Indopol[®] H-1200 (de Ineos); Glissopal[®] V230, Glissopal[®] V500 y Glissopal[®] V700 (de BASF); Dynapak[®] poli 230 (de Univar GmbH, Alemania); y Daelim[®] PB 950 (de Daelim Industrial).

De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C es un poliisobutileno líquido a 25°C, preferiblemente con un peso molecular medio numérico (M_n) de no más de 5.000 g/mol, más preferiblemente no más de 3.000 g/mol, aún más preferiblemente no más de 2.500 g/mol y/o un punto de fluidez determinado según la norma ISO 3016 en el rango de -10 a +15°C, preferiblemente -10 a +10°C y/o un índice de polidispersidad (M_w/M_n) determinado por GPC, de no más de 5, preferiblemente en el rango de 0,5 - 5,0, más preferiblemente 1,0 - 4,5, incluso más preferiblemente 1,0 - 3,5, aún más preferiblemente 1,25 - 2,5.

De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva comprende adicionalmente al menos una cera de poliolefina **CP**. De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una cera de poliolefina **CP** está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 5 - 40% en peso, preferiblemente 10 - 35% en peso, más preferiblemente 15 - 35% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

Las ceras de poliolefina **CP** adecuadas incluyen, en particular, las obtenidas mediante polimerización catalizada por metaloceno. De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una cera de poliolefina **CP** tiene un peso molecular medio de 5.000 - 35.000 g/mol, preferiblemente 5.000 - 30.000 g/mol y/o un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según DIN EN 1238 de no más de 140°C, preferiblemente no más de 120°C, más preferiblemente no más de 100°C y una viscosidad de fusión medida según la norma DIN 53019 a 170°C en el rango de 10 - 10.000 MPa s, preferiblemente 750 - 7.500 MPa·s y/o un calor de fusión (H_f) determinado por mediciones DSC de al menos 40 J/g, preferiblemente al menos 45 J/g, más preferiblemente al menos 50 J/g, aún más preferiblemente al menos 55 J /gramo.

De acuerdo con una o más realizaciones, la al menos una cera de poliolefina **CP** es una cera de poliolefina no funcionalizada, preferiblemente una cera de copolímero no funcionalizada, más preferiblemente una cera de copolímero de propileno-etileno no funcionalizada.

Las ceras de copolímero de propileno-etileno no funcionalizadas adecuadas están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Licocene[®] (de Clariant), tal como Licocene[®] PP 1302, Licocene[®] PP 1502, Licocene[®] PP 1602, Licocene[®] PP 2602 y Licocene[®] PP 3602TP.

La composición adhesiva puede comprender adicionalmente uno o más catalizadores, que se utilizan para acelerar la reacción de los grupos isocianato con la humedad. La presencia de tales catalizadores no es obligatoria pero puede preferirse. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en metales tales como complejos de dialquilestaño, particularmente carboxilatos o acetoacetatos de dibutilestaño(IV) o dioctilestaño(IV), tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), diacetilacetato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño (DOTDL), otros complejos de bismuto (III) tales como octoato de bismuto o neodecanoato de bismuto, complejos de cinc(II), tales como octoato de cinc o neodecanoato de cinc, y complejos de zirconio (IV), tales como octoato de zirconio o neodecanoato de zirconio.

Otros ejemplos de catalizadores adecuados incluyen compuestos que contienen grupos amino tales como dimorfolinodialquiléteres y/o polialquilenglicoles sustituidos con dimorfolino, por ejemplo 2,2'-dimorfolinodietiléter y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano. También se pueden utilizar combinaciones de dos o más catalizadores, incluyendo los preferidos combinaciones de uno o más catalizadores metálicos con uno o más compuestos amina de morfina.

La cantidad total de catalizadores que catalizan las reacciones de los grupos isocianato con la humedad, si está presente en la composición adhesiva, es preferiblemente 0,005 - 2,00% en peso, más preferiblemente 0,05 - 1,00% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva puede comprender adicionalmente sustancias auxiliares y aditivos, por ejemplo, los seleccionados del grupo que consiste en cargas, plastificantes, promotores de adhesión, agentes de absorción UV, estabilizadores UV y térmicos, abrillantadores ópticos, pigmentos, colorantes y desecantes. Los ejemplos de estabilizadores UV adecuados que se pueden añadir a la composición adhesiva incluyen, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos. La cantidad total de tales sustancias auxiliares y aditivos es preferiblemente no más de 15% en peso, más preferiblemente no más de 10% en peso, aún más preferiblemente no más de 5% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

La composición adhesiva es una composición adhesiva de curado por humedad, es decir, la composición adhesiva se puede curar poniendo en contacto la composición con agua, especialmente con la humedad atmosférica. Preferiblemente, la composición adhesiva es una composición adhesiva de fusión en caliente de curado por humedad, preferiblemente que tiene un bajo contenido de diisocianatos monoméricos, tal como no más de 1,0% en peso, preferiblemente no más de 0,9% en peso, más preferiblemente no más de 0,8% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

Además, la composición adhesiva de la presente invención tiene buena trabajabilidad en condiciones de aplicación típicas de adhesivos de fusión en caliente, en particular a temperaturas en el rango de 100 - 180°C, lo que significa que a la temperatura de aplicación el adhesivo tiene una viscosidad suficientemente baja para permitir su aplicación a un sustrato en estado fundido. La composición adhesiva también desarrolla una alta resistencia inicial inmediatamente después de la aplicación a un sustrato al enfriarse incluso antes del inicio de la reacción de entrecruzamiento con agua, en particular con la humedad atmosférica.

De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva tiene una viscosidad a una temperatura de 170°C de no más de 100.000 mPa·s, preferiblemente no más de 75.000 mPa·s, más preferiblemente no más de 50.000 mPa·s. La viscosidad a una temperatura de 170°C se puede medir utilizando viscosímetros convencionales a 5 revoluciones por minuto, por ejemplo, utilizando un viscosímetro Brookfield DV-2 Thermosel con un husillo del Núm. 27.

De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva tiene un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según la norma DIN EN 1238 en el rango de 60 - 150°C, preferiblemente 65 - 140°C, más preferiblemente 70 - 130°C, incluso más preferiblemente 75 - 115°C.

Además, la composición adhesiva se puede proporcionar como una composición estable al almacenamiento de un componente. De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva es una composición adhesiva de fusión en caliente de curado por humedad de un componente. El término "composición estable al almacenamiento" se refiere en el presente documento a una composición que, en particular en ausencia de humedad, puede conservarse en un paquete o instalación adecuada, tal como un tambor, una bolsa o un cartucho, por ejemplo, durante un período de varios meses hasta un año o más, sin sufrir ningún cambio relevante para el servicio en las propiedades de aplicación y/o la reactividad de la composición.

Las preferencias proporcionadas anteriormente para la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada, el producto de reacción **PR**, la al menos una resina de poliolefina **RP**, y la al menos una cera de poliolefina **CP** se aplican por igual a todos los objetos de la presente invención a menos que se indique lo contrario.

Otro objeto de la presente invención es un método para producir una composición adhesiva de la presente invención que comprende mezclar la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada y el producto de reacción **PR** entre sí.

La mezcla de la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada y el producto de la reacción **PR** entre sí se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que está por encima del punto de reblandecimiento de ambos constituyentes. De acuerdo con una o más realizaciones, la mezcla de la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada y el producto de la reacción **PR** se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 50 a 200°C, preferiblemente de 65 a 180°C, más preferiblemente de 80 a 175°C, incluso más preferiblemente de 90 a 160°C.

De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva comprende adicionalmente al menos una cera de poliolefina **CP**, en donde el método para producir la composición adhesiva comprende los pasos de:

- i) Mezclar el al menos un primer poliol con la al menos una cera de poliolefina **CP**,
- ii) Añadir a la mezcla así obtenida el al menos un poliisocianato para obtener una mezcla de partida,
- iii) Hacer reaccionar la mezcla de partida para obtener una primera mezcla de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, poliisocianato no convertido y al menos una cera de poliolefina **CP**,
- iv) Añadir a la primera mezcla de reacción el al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol,
- v) Llevar a cabo la reacción entre el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, el poliisocianato no convertido y el al menos un segundo poliol para obtener una segunda mezcla de reacción que contiene un producto de reacción **PR** y la al menos una cera de poliolefina **CP**,
- vi) Mezclar la segunda mezcla de reacción con la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada.

De acuerdo con una o más realizaciones, la composición adhesiva comprende adicionalmente al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C, en donde el método para producir la composición adhesiva comprende las etapas

de:

- i) Mezclar el al menos un primer poliol con la al menos una cera de poliolefina **CP**,
- ii) Añadir a la mezcla así obtenida el al menos un poliisocianato para obtener una mezcla de partida,
- iii) Hacer reaccionar la mezcla de partida para obtener una primera mezcla de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, poliisocianato no convertido y al menos una cera de poliolefina **CP**,
- iv) Añadir a la primera mezcla de reacción el al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol,
- v) Llevar a cabo la reacción entre el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, el poliisocianato no convertido y el al menos un segundo poliol para obtener una segunda mezcla de reacción que contiene un producto de reacción **PR** y la al menos una cera de poliolefina **CP**,
- vi) Mezclar la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada con la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C,
- vii) Mezclar la segunda mezcla de reacción con la mezcla obtenida en el paso vi).

La temperatura a la que se llevan a cabo las etapas i) a vii) del método depende de la realización de la composición adhesiva. De acuerdo con una o más realizaciones, los pasos i) - vii) se llevan a cabo a una temperatura en el rango de 50 - 200°C, preferiblemente 65 - 180°C, más preferiblemente 80 - 160°C, incluso más preferiblemente 90 - 150°C.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición adhesiva de la presente invención como adhesivo de montaje, adhesivo de laminación o como adhesivo para la construcción de elementos sándwich.

Otro objeto de la presente invención es un método para unir con adhesivo un primer sustrato a un segundo sustrato, comprendiendo el método los pasos de:

- I) Calentar una composición adhesiva según la presente invención para proporcionar una composición adhesiva fundida,
- II) Aplicar la composición adhesiva fundida a una superficie del primer sustrato para formar una película adhesiva,
- III) Poner en contacto la película adhesiva con una superficie del segundo sustrato, y
- IV) Curar químicamente la película adhesiva con agua, en particular con la humedad atmosférica.

Los sustratos primero y segundo son preferiblemente artículos en forma de lámina que tienen superficies principales primera y segunda definidas por bordes periféricos y que definen un grosor entre ellos o artículos conformados tridimensionales.

En el método para unir con adhesivo un primer sustrato a un segundo sustrato, la composición adhesiva se calienta a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento de la composición adhesiva y se aplica sobre la superficie del primer sustrato en estado fundido utilizando cualquier técnica convencional, por ejemplo, mediante el uso de recubrimiento por ranura, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por calandrado o recubrimiento por pulverización. La composición adhesiva se puede aplicar a la superficie del primer sustrato con un peso de recubrimiento de, por ejemplo, 50 - 500 g/m², tal como 55 - 350 g/m², en particular 65 - 150 g/m².

Especialmente en caso de que la composición adhesiva se aplique a la superficie del primer sustrato como una película delgada que tenga un peso de recubrimiento de, por ejemplo, menos de 150 g/m², en particular menos de 100 g/m², la película adhesiva formada en el paso II) puede reactivarse mediante calentamiento antes de ponerse en contacto con la superficie del segundo sustrato. La temperatura de reactivación depende de la realización de la composición adhesiva. Puede ser preferible, por ejemplo, que la película adhesiva se reactive calentándola a una temperatura de 60 a 200°C, en particular de 70 a 180°C, preferiblemente de 120 a 160°C. El calentamiento de la película adhesiva se puede realizar utilizando cualquier técnica convencional, tal como calentamiento en un horno, calentamiento por corriente de aire o calentamiento con radiación infrarroja (IR). La película adhesiva reactivada preferiblemente se pone en contacto con el segundo sustrato en el plazo de un breve período de tiempo después de alcanzar la temperatura de reactivación, en cualquier caso, dentro del tiempo abierto de la composición adhesiva.

Después de que la película adhesiva haya entrado en contacto con la superficie del segundo sustrato, la composición adhesiva desarrolla una cierta fuerza adhesiva inicial mediante el curado físico, es decir, al enfriarse. Dependiendo de la temperatura de aplicación y de la realización de la composición adhesiva, en particular de la

reactividad del adhesivo, las reacciones químicas de curado pueden comenzar ya durante la aplicación de la composición adhesiva sobre la superficie del primer sustrato. Típicamente, sin embargo, la mayor parte del curado químico se produce después de la aplicación del adhesivo, en particular, después de que la película adhesiva aplicada haya entrado en contacto con la superficie del segundo sustrato.

- 5 Los sustratos primero y segundo pueden estar compuestos por cualquier material convencional, incluido material polimérico, metal, metal pintado, vidrio, madera, materiales derivados de la madera tales como polipropileno de fibra natural (NFPP) y materiales de fibra. Los materiales poliméricos adecuados incluyen, por ejemplo, polietileno (PE), en particular polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), polipropileno reforzado con fibra de vidrio (GFPP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), tereftalato de polietileno (PET), poliestireno (PS), policarbonato (PC),
- 10 polimetilmetacrilato (PMMA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamida (PA) y combinaciones de los mismos. Los sustratos primero y segundo pueden estar compuestos por una sola capa o por múltiples capas de diferentes tipos de materiales. La capa o capas compuestas de materiales poliméricos pueden contener adicionalmente aditivos tales como cargas, plastificantes, retardadores de llama, estabilizadores térmicos, antioxidantes, pigmentos, colorantes y biocidas.
- 15 De acuerdo con una o más realizaciones, uno de los sustratos primero y segundo está compuesto por un material polar, en donde el otro sustrato está compuesto por un material no polar.

- De acuerdo con una o más realizaciones adicionales, el primer sustrato, o en caso de que el primer sustrato esté compuesto por múltiples capas, la capa que constituye la superficie exterior más externa sobre la cual se aplica la composición adhesiva en el paso II) del método, está compuesta por un material polar, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en PMMA, PA, PC, ABS, plástico reforzado con fibra de vidrio (GFRP), vidrio y metal y el
- 20 segundo sustrato, o en caso de que el segundo sustrato esté compuesto por múltiples capas, la capa que constituye la superficie exterior más externa, que se pone en contacto con la película adhesiva en el paso III) del método, está compuesta por un material no polar, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, polietileno y poliestireno.

- 25 De acuerdo con una o más realizaciones adicionales, el primer sustrato, o en caso de que el primer sustrato esté compuesto por múltiples capas, la capa que constituye la superficie exterior más externa sobre la cual se aplica la composición adhesiva en el paso II) del método, está compuesta por un material no polar, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, polietileno o poliestireno y el segundo sustrato, o en caso de que el segundo sustrato esté compuesto de múltiples capas, la capa que constituye la superficie exterior más
- 30 externa que está en contacto con la película adhesiva en el paso III) del método, está compuesta por un material polar, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en PMMA, PA, PC, ABS, plástico reforzado con fibra de vidrio (GFRP), vidrio o metal

Otro objeto más de la presente invención es un elemento compuesto que puede obtenerse utilizando el método para unir con adhesivo un primer sustrato a un segundo sustrato de la presente invención.

- 35 El elemento compuesto de la presente invención se puede utilizar, por ejemplo, para producir componentes de revestimiento interior de vehículos automóviles. Los ejemplos de tales componentes de revestimiento interior incluyen piezas de paneles de puertas, paneles de interruptores, estantes para paquetes traseros, revestimientos de techo, techos corredizos, consolas centrales, guanteras, parasoles, pilares, manillas de puertas, reposabrazos, suelos, suelos de carga y suelos de la zona del maletero, así como cabinas para dormir y paneles traseros de
- 40 camiones.

Ejemplos

Los siguientes compuestos y productos que se muestran en la Tabla 1 se utilizaron en los ejemplos.

Tabla 1

Polybd-OH	Polibutadieno terminado en hidroxilo, peso molecular medio (Mn) 2500 - 3500 g/mol, contenido de 1,2-vinilo 65% en peso, funcionalidad OH 1,9-2,0	Cray Valley USA
Poliéster polioli	Poliéster polioli parcialmente cristalino, punto de fusión 50 - 65°C (DSC)	Evonik Industries AG
Cera PE	Cera de copolímero de propileno y etileno, punto de reblandecimiento 90 - 100°C (ASTM D 3104)	Clariant International Ltd.
MDI	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano, contenido de NCO 30 - 40 g/100 g (ASTM D 5155-96 A)	BASF Polyurethanes GmbH
PIB	Poliisobutileno líquido a 25°C, peso molecular 850 - 1.000 g/mol (GPC)	Univar Inc.

(continuación)

APAO	Poli- α -olefina amorfa rica en propeno, punto de reblandecimiento 90 - 105°C (DIN EN 1427)	Evonik Industries AG
------	--	----------------------

Las composiciones adhesivas presentadas en la Tabla 2 se prepararon de acuerdo con los procedimientos que se presentan a continuación.

5 **Preparación de composiciones adhesivas sometidas a prueba**

Ei-1

Se cargaron 50 g de Polybd-OH y 50 g de cera P-E en un reactor y la mezcla se mantuvo a vacío con agitación (~80 rpm) a una temperatura de 140°C durante 60 minutos para deshidratar los componentes y obtener una mezcla mezclada homogéneamente. A continuación, se añadieron al reactor 8,7 g de MDI y la mezcla de partida así obtenida se hizo reaccionar con agitación (~80 rpm) durante 60 minutos a vacío (-0,9 bar) a una temperatura de 140°C para obtener una primera mezcla de reacción que contenía un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato, diisocianato no convertido y cera P-E. A continuación, se mezclaron 40,7 g de la primera mezcla de reacción con 9,5 g de poliéster poliol deshidratado y se hicieron reaccionar con agitación (~80 rpm) durante 60 minutos a vacío (-0,9 bar) a una temperatura de 140°C para obtener una segunda mezcla de reacción (adhesivo de poliuretano reactivo) que comprendía un producto de reacción y la cera P-E.

Finalmente, una mezcla previamente preparada que contenía 35 g de APAO y 15 g de PIB (adhesivo de poliolefina no reactiva) se mezcló con la segunda mezcla de reacción y se agitó (~80 rpm) a una temperatura de 140°C durante 20 minutos. La composición adhesiva "híbrida" obtenida se envasó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

20 **Ei-2**

Se mezclaron 91,2 g de la primera mezcla de reacción que contenía un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato, diisocianato no convertido y cera P-E como se describe en el ejemplo 1 con 21,3 g de poliéster poliol deshidratado y se hicieron reaccionar con agitación (~80 rpm) durante 60 minutos a vacío (-0,9 bar) a una temperatura de 140°C para obtener una segunda mezcla de reacción (composición adhesiva de poliuretano) que comprendía un producto de reacción y cera P-E. A continuación, se mezcló una mezcla previamente preparada que contenía 26,25 g de APAO y 11,25 g de PIB (adhesivo de poliolefina no reactivo) con la segunda mezcla de reacción y se agitó (~80 rpm) a una temperatura de 140°C durante 20 minutos. La composición adhesiva "híbrida" obtenida se envasó en tubos y se almacenó a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

Sika Melt® 9677 que se utiliza como ejemplo de referencia Ref-2 es un adhesivo de fusión en caliente de poliuretano de curado por humedad convencional que puede obtenerse de Sika Automotive GmbH.

Métodos de medición

Las composiciones adhesivas se caracterizaron utilizando los siguientes métodos de medición.

Tiempo abierto

La composición adhesiva de muestra proporcionada en un tubo sellado se precalentó primero en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa de calentamiento. La tira de papel de silicona tenía unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película que tenía un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa de calentamiento.

Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se retiró la tira de papel de silicona de la placa de calentamiento y se colocó (con la película adhesiva hacia arriba) sobre una lámina de madera contrachapada a temperatura ambiente (23°C) y se registró el tiempo como punto de inicio de la medición. Cada 10 segundos se colocó sobre la película adhesiva una tira corta de papel recubierto de silicona con unas dimensiones de 10 cm x 1 cm y formada en un rollo (superficie no siliconada hacia el exterior) y a continuación, se retiró lentamente para separar la tira de la película adhesiva. El procedimiento se repitió hasta que la tira de papel no pudo ser retirada de la película adhesiva sin dañar la tira de papel o la película adhesiva. El intervalo de tiempo entre el punto de inicio de la medición y el último punto de muestreo se registró como el tiempo abierto (en segundos) de la composición adhesiva.

Los valores de tiempo abierto presentados en la Tabla 2 se han obtenido como media de tres mediciones realizadas con la misma composición adhesiva.

Tiempo de curado

La composición adhesiva de muestra proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa de calentamiento. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 30 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película que tenía un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 30 cm x 6 cm. Antes de aplicar la película adhesiva, la tira de papel de silicona y la rasqueta se calentaron a una temperatura de 150°C con la placa de calentamiento.

Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa de calentamiento y se almacenó en condiciones climáticas normalizadas (23°C, 55% de humedad relativa). El punto de tiempo en donde se solidificó la película adhesiva se registró como el punto de inicio de la medición. En tiempos de muestreo definidos, se cortó una tira de muestra con dimensiones de 10 cm x 1 cm de la tira de papel de silicona y se colocó sobre una placa de calentamiento que tenía una temperatura de 150°C. El procedimiento se continuó hasta que la película adhesiva sobre la tira de muestra ya no se fundió sobre la placa de calentamiento. La duración del intervalo de tiempo entre el punto de inicio de la medición y el último punto de muestreo se registró como el tiempo de curado total (en días) de la composición adhesiva.

Los valores de tiempo de curado presentados en la Tabla 2 se han obtenido como una media de 3 mediciones realizadas con la misma composición adhesiva de fusión en caliente.

Fuerza verde

La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 30 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra del adhesivo fundido sobre la superficie de un espécimen de madera (pino) que tenía unas dimensiones de 9 cm x 2 cm x 5 mm. El adhesivo se aplicó como una película que tenía unas dimensiones de 2 cm x 2 cm y un espesor de 1 mm. Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó un segundo espécimen de madera (pino) con las mismas dimensiones que el primer espécimen de madera sobre el primer espécimen de madera a lo largo del borde de la película adhesiva para formar un elemento compuesto de prueba. El segundo espécimen de madera se presionó firmemente contra el primer espécimen de madera para eliminar el aire de la unión adhesiva. Se colocó una pesa de 150 g sobre la superficie superior del segundo espécimen de madera. Cualquier adhesivo que saliera de la junta se recortó con un cuchillo. El espécimen compuesto de prueba se almacenó en condiciones climáticas normalizadas (23°C, 55% de humedad relativa) durante un período de 30 minutos antes de medir la resistencia en verde de la composición adhesiva.

La resistencia en verde de la composición adhesiva se determinó como resistencia a la tracción de la unión adhesiva. Las resistencias a la tracción se midieron con un aparato de ensayo de materiales (Zwick Z 020) que cumplía los requisitos de la norma DIN 51221 y utilizando una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min.

Los valores de resistencia en verde para cada composición adhesiva presentada en la Tabla 2 se han obtenido como un promedio de tres mediciones realizadas con elementos compuestos de prueba idénticos preparados utilizando la misma composición adhesiva.

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 40 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa de calentamiento. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 60 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película que tenía un espesor de 500 µm y unas dimensiones de 60 cm x 6 cm. Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa de calentamiento y se almacenó en condiciones climáticas normalizadas (23°C, 55% de humedad relativa).

En un método basado en DIN 53504, se cortaron cinco especímenes de prueba rectangulares con dimensiones de 2,0 cm x 8,0 cm de una película adhesiva curada que tenía un espesor de 500 µm (curada durante 14 días a 23°C/50% de humedad relativa). Los especímenes de prueba se sujetaron en la máquina de prueba de tracción (Zwick Z 020) y se separaron con una velocidad de 100 mm/min (condiciones de prueba 23°C/50% de humedad relativa). La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se determinaron basándose en la resistencia a la tracción máxima medida.

Los valores de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura presentados en la Tabla 2 se han obtenido como

una media de cinco mediciones realizadas con la misma composición adhesiva.

Viscosidad a 170°C

- 5 La composición adhesiva de muestra proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 180°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se pesó una muestra de 12,3 g de la composición adhesiva y se colocó en un manguito desechable en un viscosímetro. La viscosidad se midió a una temperatura de 170°C a 5 revoluciones por minuto utilizando un viscosímetro Brookfield DV-2 Thermosel con un husillo del Núm. 27. Los valores obtenidos con 20 minutos de templado a la temperatura de medición y cinco minutos de medición se registraron como viscosidades representativas.

Estabilidad al calor bajo carga estática (resistencia al calor)

- 10 La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de adhesivo fundido sobre la superficie de un espécimen de madera (pino) que tenía unas dimensiones de 9 cm x 2 cm x 5 mm y que tenía un alambre de cobre de 1 mm sobre su superficie como espaciador. El adhesivo se aplicó como una película que tenía unas dimensiones de 2 cm x 2 cm y un espesor de 1 mm.
- 15 Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, se colocó un segundo espécimen de madera (pino) con las mismas dimensiones que el primer espécimen de madera sobre el primer espécimen de madera a lo largo del borde de la película adhesiva para formar un elemento compuesto de prueba. El segundo espécimen de madera se presionó firmemente contra el primer espécimen de madera para eliminar el aire de la unión adhesiva. Se colocó una pesa de 150 g sobre la superficie superior del segundo espécimen de madera. Cualquier adhesivo que saliera de la
- 20 junta se recortó con un cuchillo. Los elementos compuestos de prueba consistentes en especímenes de madera unidos se almacenaron a continuación durante 14 días en condiciones climáticas normalizadas (23°C, 40-60% de humedad relativa).

- 25 A continuación, los elementos compuestos de prueba se suspendieron verticalmente de un extremo del primer espécimen de madera en un gancho de metal y se colocaron en un horno. Se fijó un peso de metal correspondiente a una carga estática de 1 kg en el extremo inferior del segundo espécimen de madera de cada elemento compuesto. Se colocaron tres elementos compuestos a la vez en el horno para la medición de la estabilidad al calor.

- 30 En la medición de la estabilidad al calor, el horno se calentó en primer lugar a una temperatura que está 40°C por debajo de la temperatura prevista de fallo de la unión adhesiva. Los elementos compuestos se mantuvieron a esta temperatura inicial durante 60 minutos. En caso de que no ocurriera fallo de unión, la temperatura del horno se aumentó en 10°C y la medición se continuó durante otros 60 minutos. La temperatura del horno se aumentó en pasos de 10°C siguiendo el procedimiento descrito anteriormente hasta que se produjo un fallo de unión. La última temperatura medida antes de que ocurriera el fallo de la unión se registró como la temperatura de estabilidad a calor representativa.

- 35 Los valores de resistencia al calor para cada composición adhesiva presentados en la Tabla 2 se han obtenido como una media de tres mediciones realizadas con elementos compuestos de prueba idénticos preparados utilizando la misma composición adhesiva.

Punto de reblandecimiento

Los puntos de reblandecimiento de las composiciones adhesivas se midieron por el método de Anillo y Bola según la norma DIN EN 1238.

Resistencia al pelado

- 40 Se examinó la adhesión a sustratos polares y no polares midiendo la resistencia al pelado de elementos compuestos compuestos por una lámina de TPO y un sustrato de plástico (PVC, ABS o PP) unidos entre sí con la composición adhesiva. La lámina de TPO tenía unas dimensiones de 200 mm x 50 mm x 2 mm y el sustrato de plástico tenía unas dimensiones de 200 mm x 50 mm x 2 mm. El sustrato plástico se limpió con 2-propanol, se secó durante al
- 45 menos 10 minutos y se almacenó a una temperatura de 60°C antes de ser utilizado para la preparación de los elementos compuestos.

- 50 La composición adhesiva proporcionada en un tubo sellado se precalentó en un horno a una temperatura de 140°C durante un período de tiempo de 20 minutos. Después del calentamiento, se aplicó una muestra de 20 g del adhesivo fundido con una rasqueta a la superficie de una tira de papel de silicona (B700 blanco, Laufenberg & Sohn KG) colocada sobre una placa de calentamiento. El papel de silicona tenía unas dimensiones de 60 cm x 10 cm y el adhesivo se aplicó como una película que tenía un espesor de 100 µm y unas dimensiones de 60 cm x 6 cm. Inmediatamente después de la aplicación del adhesivo, la tira de papel de silicona se retiró de la placa de calentamiento y la película adhesiva se transfirió por reactivación sobre la superficie de la lámina de TPO. A

continuación, se retiró el papel de silicona y la lámina de TPO con la película adhesiva en su superficie y el sustrato de plástico se almacenaron durante 30 segundos a una temperatura de 140°C en un horno.

La lámina de TPO y el sustrato de plástico se sacaron del horno, se pusieron en contacto entre sí y se presionaron entre sí haciéndolos rodar diez veces de un lado a otro utilizando un rodillo con un peso de 5 kg. El área de unión adhesiva tenía unas dimensiones de 10 cm x 5 cm. Los elementos compuestos preparados se almacenaron durante 1 hora con una carga de 3 kg y dos semanas sin carga en condiciones climáticas normalizadas (23°C, humedad relativa de 55%).

Las resistencias al pelado con rodillo se midieron utilizando un aparato de ensayo de materiales Zwick/Roell Z010 equipado con un dispositivo de pelado con rodillo. La lámina de TPO se despegó de la superficie del sustrato de plástico con un ángulo de despegado de 90° y con una velocidad transversal constante de $100 \pm 0,1$ mm/min. El pelado del sustrato sometido a prueba se continuó hasta que se despegó una longitud de aproximadamente 100 mm de la lámina. La resistencia al pelado se calculó como fuerza de pelado promedio por ancho del sustrato [N/cm] durante el pelado sobre una longitud de aproximadamente 80 mm. Los valores de resistencia al pelado con rodillo presentados en la Tabla 2 se han obtenido como media de dos mediciones realizadas con elementos compuestos producidos con la misma composición adhesiva.

Tabla 2

Composición [% en peso]	Ref-1	Ref-2*	Ej-1	Ej-2
Producto de reacción			31,4	47,0
Cera PE			18,7	28,0
APAO	100		34,9	17,5
PIB			15,0	7,5
Tot	100,0		100,0	100,0
Propiedades medidas				
Tiempo abierto 500 µm [s]	30-60	120	120	60
Tiempo de curado 500 µm [d]	-	1	7	7
Resistencia en verde 30 min [MPa]	0,5	0,3	0,4	0,5
Resistencia a la tracción [MPa]	1,2	9	1,5	2,6
Alargamiento a la rotura [%]	1000	500	150	120
Viscosidad a 170°C [MPa·s]	90000	2000	43000	26000
Resistencia al calor [°C]	60	160	80	90
Punto de reblandecimiento [°C]	104	70	90	90
Resistencia al pelado 90° [N/cm]				
PVC	-	19,8	18,5	22,5
ABS	-	18,1	23,8	21,1
PP	-	0,2	20,7	21,3
* Composición Sika Melt® 9677				

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende:

a) de 5 a 50% en peso de al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada y

b) de 20 a 70% en peso de un producto de reacción **PR** obtenible mediante un método que comprende los pasos de hacer reaccionar al menos un primer poliol con al menos un poliisocianato en donde la razón NCO/OH es superior a 1,5 y hacer reaccionar la mezcla de reacción así obtenida con al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol, y

c) Opcionalmente al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C y

d) Opcionalmente al menos una cera de poliolefina **CP**, estando basadas dichas proporciones de a) y b) en el peso total de la composición adhesiva,

en donde al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada y el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo.

2. La composición adhesiva según la reivindicación 1, en donde el producto de reacción PR se puede obtener mediante un método que comprende los pasos de:

A) hacer reaccionar el al menos un primer poliol con al menos un poliisocianato en donde la razón NCO/OH es superior a 1,5 para obtener una mezcla de reacción que contiene un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y poliisocianato no convertido, y

B) Añadir a la mezcla de reacción obtenida en el paso A) al menos un segundo poliol diferente del al menos un primer poliol y llevar a cabo la reacción en donde la razón NCO/OH es superior a 2,5 para proporcionar el producto de reacción **PR**.

3. La composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, en donde la al menos una poli- α -olefina **P** no funcionalizada es una poli- α -olefina amorfa no funcionalizada sólida a 25°C, preferiblemente con un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 1.500 – 50.000 g/mol y/o un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según DIN EN 1238 en el rango de 60 - 180°C y/o un contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado a 25°C según la norma ISO 16152-2005 de al menos 80% en peso.

4. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 1.000 – 7.500 g/mol y/o una funcionalidad hidroxilo (OH) promedio de 1,7 - 2,9 y/o un contenido de vinilo en el rango de 40 - 75% en peso y/o un contenido de 1,4-cis en el rango de 2,5 - 25% en peso y/o un contenido de 1,4-trans en el rango de 10 - 35% en peso, basándose en el peso del polibutadieno terminado en hidroxilo.

5. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un primer poliol es un polibutadieno terminado en hidroxilo lineal líquido a 25°C, preferiblemente un polibutadieno terminado en hidroxilo lineal no hidrogenado líquido a 25°C.

6. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un poliisocianato es un diisocianato, preferiblemente un diisocianato monomérico, preferiblemente que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de no más de 1.000 g/mol, preferiblemente no más de 500 g/mol.

7. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un segundo poliol se selecciona del grupo que consiste en poliéster polioles amorfos, parcialmente cristalinos y cristalinos, que son sólidos a una temperatura de 25°C.

8. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en donde la razón NCO/OH en el paso A) está en el rango de 1,5 a 2,5, preferiblemente de 1,7 a 2,2 y/o la razón NCO/OH en el paso B) está en el rango de 3 a 20, preferiblemente en el rango de 3 a 10.

9. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 2-8, en donde la cantidad de poliisocianato no convertido en la mezcla de reacción obtenida en el paso A) es de 1,5 a 5% en peso, preferiblemente de 2 a 4% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

10. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 1 - 30% en peso, preferiblemente 5 - 25% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.

11. La composición adhesiva según la reivindicación 10, en donde la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C tiene un peso molecular medio numérico (M_n) en el rango de 500 – 5.000 g/mol y/o un punto de fluidez determinado según la norma ISO 3016 en el rango de -10 a +15°C.
- 5 12. La composición adhesiva según la reivindicación 10 u 11, en donde la al menos una resina de poliolefina **RP** líquida a 25°C es un poliisobutileno líquido a 25°C.
13. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la al menos una cera de poliolefina **CP** está presente en la composición adhesiva en una cantidad de 5 - 40% en peso, preferiblemente 10 - 35% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva.
- 10 14. La composición adhesiva según la reivindicación 13, en donde la al menos una cera de poliolefina **CP** tiene un punto de reblandecimiento medido por el método de Anillo y Bola según DIN EN 1238 de no más de 140°C, preferiblemente no más de 120°C y/o una viscosidad de fusión medida según la norma DIN 53019 a 170°C en el rango de 10 – 10.000 MPa s, preferiblemente 750 – 7.500 MPa s.
- 15 15. Un método para producir una composición adhesiva como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 que comprende mezclar al menos una poliolefina **P** no funcionalizada y el producto de la reacción **PR** entre sí.
16. El uso de la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14 como adhesivo de montaje, adhesivo de laminación o como adhesivo para la construcción de elementos sándwich.
17. Un método para unir con adhesivo un primer sustrato a un segundo sustrato, comprendiendo el método los pasos de:
- 20 I) Calentar una composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 para proporcionar una composición adhesiva fundida,
- II) Aplicar la composición adhesiva fundida a una superficie del primer sustrato para formar una película adhesiva,
- III) Poner en contacto la película adhesiva con una superficie del segundo sustrato, y
- IV) Curar químicamente la película adhesiva con agua, en particular con la humedad atmosférica.
- 25 18. El método según la reivindicación 17, en donde uno de los sustratos primero y segundo está compuesto por un material polar, en donde el otro sustrato está compuesto por un material no polar.