

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 335**

51 Int. Cl.:  
**C09J 175/16** (2006.01)  
**C09J 11/04** (2006.01)  
**C08K 3/34** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04765282 .1**  
96 Fecha de presentación: **16.09.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1664228**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Composición de adhesivo que tiene propiedades barrera**

30 Prioridad:  
**25.09.2003 DE 10344449**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**HENKE, Günter;  
KRÜDENSCHIEDT, Markus y  
MECKEL-JONAS, Claudia**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 380 335 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 de adhesivo que tiene propiedades barrera

- 5 La invención se refiere a una composición de adhesivo con propiedades barrera, a un procedimiento para la fabricación de láminas mixtas (compuestas) empleando la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención así como a la utilización de estas láminas mixtas para el envasado y embalaje.
- 10 Muchos productos requieren para el transporte o almacenaje de la protección frente al aire ambiental o a la atmósfera ambiental, otros, en especial los productos que contienen una gran cantidad de agua, tienen que protegerse para evitar que se dessequen. Por ello tienen que envasarse de manera que sea apropiada para excluir del modo más completo posible todos o determinados componentes de la atmósfera ambiental o para impedir la difusión del agua o de los aromas hacia la atmósfera ambiental y, por tanto, la desecación o la alteración del sabor del producto envasado.
- 15 Los carburantes y combustibles se transportan y se almacenan por ejemplo en contenedores apropiados, mientras que en el sector médico (medicamentos, ampollas) y en la industria alimentaria y de bebidas se suelen emplear envases flexibles.
- 20 Un componente especialmente crítico de la atmósfera ambiental es el oxígeno. La presencia del oxígeno puede conducir a la descomposición oxidante de muchos productos envasados, p.ej. alimentos o medicamentos, o a la propagación de los gérmenes, que igualmente deterioran el producto envasado.
- 25 Para la fabricación de envases flexibles se emplean en grandes cantidades las láminas de polímeros termoplásticos. Estas láminas o películas de polímeros se fabrican normalmente por procedimientos sencillos de moldeo, como son la extrusión o el moldeo por soplado.
- 30 Dado que el amplio abanico de exigencias que se plantean a una lámina de envasado moderna no puede satisfacerse con una lámina fabricada con un solo polímero, desde hace bastante tiempo se ha pasado a fabricar las llamadas láminas mixtas, es decir, láminas que tienen una estructura de varias capas. Para lograr las propiedades básicas esenciales de una lámina de envasado, como es la resistencia a la rotura, la neutralidad de sabor y las propiedades barrera, se emplean varios procedimientos para pegar los diversos componentes de las láminas para generar la lámina mixta (compuesta).
- 35 Se han diseñado por ejemplo sistemas multicapa con capas barrera separadas, para ello se combinan las láminas de poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), etileno-alcohol vinílico (EVOH) y/o aluminio con láminas de polietileno, láminas de poliéster y/o láminas de poli(cloruro de vinilo). Estos sistemas multicapa pueden fabricarse por coextrusión o por pegado de las láminas fabricadas por separado.
- 40 En otro procedimiento se recubren (por vaporización con vacío) las láminas de envasado, p.ej. las basadas en el poli(tereftalato de etileno) o en el polipropileno biorientado, con una capa de aluminio y/o de óxido de silicio.
- 45 Otro procedimiento conocido recurre al tratamiento superficial de las láminas flexibles de envasado, que consiste en recubrir las láminas con soluciones o dispersiones de poli(cloruro de vinilideno), ya sea acuosas, ya sea con disolventes. Los materiales de recubrimiento y los adhesivos basados en PVDC o EVOH suelen presentar una adherencia insuficiente sobre las láminas de poliolefinas. Las uniones pegadas de dichas láminas de poliolefinas con este tipo de adhesivos pueden separarse por simple arrancado manual. Por ello tiene que aplicarse eventualmente una imprimación en un paso previo del proceso, para conseguir una buena adherencia del material de recubrimiento superficial o del adhesivo sobre la lámina que constituye el sustrato.
- 50 Estos procedimientos conocidos de materiales mixtos de envasado con buenas propiedades barrera son por lo general muy costosos. El uso de capa metálicas, ya sea por vaporizado de metales, ya sea por doblado (laminado) con otras láminas metálicas genera en la práctica zonas defectuosas inevitables, debidas al gran número de agujeros finos existentes en la capa metálica, que merman considerablemente el efecto barrera de la capa metálica, que por lo demás sería bueno.
- 55 En la búsqueda de procedimientos más simples existe demanda de adhesivos que, además de la acción adhesiva requerida, presenten también efectos barrera frente al oxígeno, a los aromas y vapor de agua.
- 60 En el documento EP 0906944 A2 se describen adhesivos de poliuretano sin disolventes, que tienen propiedades barrera frente al oxígeno y a la humedad. Estos adhesivos de poliuretano se obtienen por reacción de un diol lineal con un poliéster lineal, formándose un poliéster cristalino terminado en grupos hidroxilo, que se hace reaccionar posteriormente un diisocianato líquido en una proporción entre grupos NCO y OH situada aprox. entre 1 y 1,1. Los adhesivos de poliuretano resultantes se emplean como adhesivos de laminación (doblado). El inconveniente de este tipo de recubrimientos estriba en que a menudo no poseen la flexibilidad que sería de desear. Otro inconveniente
- 65

son los tiempos de reacción largos que se requieren para conseguir buenas propiedades barrera.

En el documento WO 02/26908 se describen composiciones de adhesivos de laminación basadas en ligantes poliméricos, en especial basadas en adhesivos de poliuretano de uno o de dos componentes, que dentro de la matriz del ligante contienen cargas de relleno cuya estructura de cristalitas es tipo plaquitas y con relaciones de aspecto  $> 100$ . Los adhesivos de laminación producen una reducción considerable de la velocidad de transmisión del oxígeno. Las cargas de relleno se incorporan por dispersión por ejemplo al componente del adhesivo de 2 componentes que contiene los grupos hidroxilo. Para algunos casos de utilización, la viscosidad puede ser demasiado elevada y/o la velocidad de reticulación demasiado lenta.

La presente invención tiene como objetivo mejorar las propiedades de procesado y de utilización de las composiciones de adhesivos con propiedades barrera. Otro objeto de la invención es el desarrollo de composiciones de adhesivo con propiedades barrera, en especial frente al  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , vapor de agua y aromas, que puedan aplicarse a temperaturas bajas, es decir, entre aprox.  $30^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ , con preferencia entre aprox.  $40^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$ , y que tengan una buena adherencia inicial. Las composiciones de adhesivos deberán ser apropiadas en especial como adhesivos de laminación (doblado) para envases alimentarios.

La solución que presenta esta invención a estos problemas se define en las reivindicaciones. Consiste fundamentalmente en una composición de adhesivo con propiedades barrera, que contiene:

a) como componente (A) un compuesto provisto por lo menos de un grupo NCO y por lo menos de un grupo funcional reactivo reticulable por radiación  
b) como componente (B) una carga de relleno nanométrica.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la invención, la composición de adhesivo contiene además c) como componente (C) un compuesto provisto por lo menos de dos grupos funcionales, en cada caso por lo menos con un átomo de hidrógeno ácido  
y/o

d) como componente (D) un compuesto libre de grupos NCO, provisto por lo menos de un grupo y con preferencia de dos o más grupos funcionales reactivos reticulables por radiación.

La utilización de la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención como adhesivo de laminación frente al  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , vapor de agua y aromas permite reducir el número de pasos del proceso de producción de las láminas mixtas con propiedades barrera, porque ya no se requiere la aplicación de capas adicionales de poli(cloruro de vinilideno) y/o etileno-alcohol vinílico ni la deposición por vaporización de capas de aluminio para lograr estas propiedades barrera. Gracias a la ausencia de capas metálicas, las láminas mixtas tienen están formadas por láminas de menor número de materiales y por ello son más fáciles de clasificar y de entregar como residuos a vertederos legales.

Las láminas mixtas de la invención tienen una mejor resistencia química y un mejor módulo de elasticidad (módulo E) que otras láminas mixtas similares del estado de la técnica.

La composición de adhesivo de la invención tiene a  $70^\circ\text{C}$  una viscosidad de 100 mPa.s a 26 000 mPa.s (medida en un viscosímetro digital Brookfield RVT DV-II, varilla 27) y por ello puede aplicarse bien a temperaturas bajas, es decir, en el intervalo de  $40^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ . Presenta en especial rápidamente una buena adherencia inicial. Los sustratos sensibles a la temperatura, por ejemplo las láminas de poliolefinas, pueden pegarse con seguridad con la composición de adhesivo de la invención sin dañar el sustrato.

La composición de adhesivo de la invención puede reticularse con radiación y se emplea como sistema de reticulación doble (dual cure). Los sistemas de reticulación doble se caracterizan porque pueden reticularse por radiación y también por un segundo mecanismo, independiente de la radiación.

La "reticulación" o "reticulación completa" de una composición que contiene grupos funcionales reactivos se basa por lo general en una polirreacción, que conlleva la elevación de los pesos moleculares de los compuestos contenidos en dicha composición. Pero normalmente tienen lugar también reacciones de reticulación.

Los términos "reticulación" o "reticulación completa" y otros similares se refieren en el contexto de la presente solicitud a polirreacciones, que pueden transcurrir dentro de los componentes individuales de la composición en cuestión. La polirreacción puede ser una polimerización, una policondensación o una poliadición, que se inician por radicales, por aniones o por cationes; en ella, un grupo funcional reactivo puede reaccionar con otro grupo funcional apropiado, a raíz de lo cual puede aumentar el peso molecular de la molécula que lo contiene. Tal es el caso, por ejemplo, cuando tiene lugar la polimerización inducida por radiación de un componente que lleva doble enlaces. Los términos se refieren también a polirreacciones, que pueden tener lugar entre diversos componentes de la composición en cuestión, por ejemplo la poliadición de un componente provisto de grupos isocianato con un componente provisto de grupos OH. Estos términos abarcan también las polirreacciones, que pueden tener lugar

entre un componente de la composición considerada y un componente que se incorpora a la composición debido a factores externos, por ejemplo la reacción entre grupos isocianato y la humedad ambiental. En el contexto de la presente invención se entiende por la característica "reticulable por radiación" el desencadenamiento de una polirreacción por acción de la radiación. Se entiende por radiación en este caso cualquier tipo de radiación que provoque una reticulación irreversible en la capa de adhesivo reticulable por radiación. Son apropiados en especial los rayos UV, la radiación electrónica, la luz visible y también la radiación IR.

Los datos de pesos moleculares de los compuestos poliméricos se refieren, a menos que se indique otra cosa, al valor numérico del peso molecular ( $M_n$ ). Todos los datos de pesos moleculares se refieren, a menos que se indique otra cosa, a valores que se obtienen por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC).

El componente (A) puede obtenerse por reacción de poliisocianatos con compuestos, que contienen ya sea por lo menos un grupo reactivo con los grupos NCO, ya sea por lo menos un grupo funcional reactivo que puede reticularse por radiación.

Los poliisocianatos apropiados son isocianatos alifáticos, aromáticos y/o alicíclicos que tienen dos o más grupos isocianato, con preferencia de dos hasta como máximo cuatro. Se emplean con preferencia especial en el contexto de la presente invención los poliisocianatos monómeros, en especial los diisocianatos monómeros. Son ejemplos de poliisocianatos monómeros apropiados: el diisocianato de 1,5-naftileno, el diisocianato de 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), el MDI hidrogenado (MDI-H<sub>12</sub>), los alofanatos del MDI, el diisocianato de xilileno (XDI), el diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), el diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, el diisocianato de di- y tetraalquilendifenilmetano, el diisocianato de 4,4'-dibencilo, el diisocianato de 1,3-fenileno, el diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), el diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, el 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato de 2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), los diisocianatos clorados y bromados, los diisocianatos fosforados, 4,4'-di-isocianato de fenilperfluoretano, el 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, el butano-1,4-diisocianato, el hexano-1,6-diisocianato (HDI), el diisocianato de dicitlohexilmetano, el diisocianato de ciclohexano-1,4, el diisocianato de etileno, el ácido ftálico-bis-isocianato de etilo, también los diisocianatos con átomos de halógeno reactivos, por ejemplo el 2,4-diisocianato de 1-clorometilfenilo, el 2,6-diisocianato de 1-bromo-metil-fenilo, el diisocianato de 3,3-bis-clorometileter-4,4'-difenilo, o los poliisocianatos azufrados.

Otros diisocianatos que pueden utilizarse son por ejemplo el diisocianato de trimetilhexametileno, el 1,4-diisocianatobutano, el 1,12-diisocianatododecano y los diisocianatos de ácidos grasos dímeros. Son especialmente apropiados: los diisocianatos de tetrametileno, hexametileno, undecano, dodecametileno, 2,2,4-trimetilhexano, 2,3,3-trimetil-hexametileno, 1,3-ciclohexano, 1,4-ciclohexano, 1,3- ó 1,4-tetrametilxileno, isoforona, 4,4-dicitlohexilmetano y diisocianato de ésteres de lisina.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la invención se emplea como poliisocianato el diisocianato de 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), el diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), el diisocianato de 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI) o mezclas de los mismos. En el caso del MDI se emplea con preferencia el 4,4'-MDI y/o 2,4'-MDI de una pureza > 97 %.

En una forma especial de ejecución se emplean mezclas de poliisocianatos, dichas mezclas contendrán por lo menos un poliisocianato con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinadiona y/u oxadiazinatriona.

Son especialmente preferidos los poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos que tiene estructura de alofanato y se basan en el HDI, IPDI y/o 2,4'- o 4,4'-diisocianatodicitlohexilmetano. Los poliisocianatos que contienen grupos oxadiazina pueden obtenerse a partir de un diisocianato y dióxido de carbono.

Como isocianatos por lo menos trifuncionales son apropiados los poliisocianatos, que pueden obtenerse por trimerización u oligomerización de diisocianatos o por reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino.

Para obtener los trímeros de isocianatos son apropiados los diisocianatos ya mencionados, siendo especialmente preferidos los productos de trimerización obtenidos a partir de los isocianatos HDI, MDI, TDI o IPDI.

Son también idóneos como triisocianatos los aductos de diisocianatos y trioles de bajo peso molecular, en especial los aductos de diisocianatos aromáticos y trioles, por ejemplo el trimetilolpropano o la glicerina. Son también apropiados para la utilización los isocianatos polímeros, que se producen por ejemplo como residuos del fondo de destilación de los diisocianatos. Es especialmente indicado en tal caso el MDI polímero, que se obtiene como residuo de fondo de la destilación del MDI.

En una forma preferida de ejecución de la invención se emplean como poliisocianatos los poliisocianatos monómeros del grupo del diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), los

isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI, TDI o IPDI; y los prepolímeros de poliuretano terminados en grupos NCO, basados en el HDI, MDI, TDI o IPDI; así como mezclas de los mismos.

5 En el contexto de la invención se utilizan con preferencia especial como poliisocianatos los prepolímeros de poliuretano provistos de grupos NCO libres, en especial los llamados "prepolímeros de poliuretano terminados en grupos NCO". Los prepolímeros de poliuretano terminados en grupos NCO libres se pueden obtener por reacción de polioles con poliisocianatos monómeros, empleándose un exceso del poliisocianato monómero.

10 Se entiende por poliol un alcohol polifuncionales, es decir, un compuesto que en su molécula posee más de un grupo OH. Aparte de ello, el poliol puede contener otros grupos funcionales, por ejemplo grupos sulfo.

15 Se puede emplear un gran número de polioles. Por ejemplo los polioles alifáticos que tienen de 2 a 4 grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden estar unidos con enlaces primarios y también secundarios. Entre los polioles alifáticos apropiados cabe mencionar por ejemplo el etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, butenodiol-1,4, butinodiol-1,4, pentanodiol-1,5 y los isómeros del pentanodiol, pentenodiol o pentinodiol o las mezclas de dos o más de los mismos, hexanodiol-1,6, los isómeros del hexanodiol, hexenodiol o hexinodiol o las mezclas de dos o más de los mismos, heptanodiol-1,7, los isómeros del heptano-, hepteno- o heptinodiol, octanodiol-1,8 los isómeros del octano-, octeno- u octinodiol y los homólogos superiores o los isómeros de los compuestos mencionados, que los expertos ya saben que pueden obtenerse por prolongación gradual de la cadena de hidrocarburo en cada caso añadiéndole un grupo CH<sub>2</sub> o bien introduciendo ramificaciones en la cadena de hidrocarburos, o las mezclas de dos o más de los mismos.

25 Son también adecuados los alcoholes de funcionalidad superior, por ejemplo la glicerina, el trimetilpropano, la pentaeritrita o los alcoholes de azúcar, como son la sorbita o la glucosa, así como los éteres oligómeros de dichas sustancias a título individual o en forma de mezclas de dos o más de dichos compuestos entre sí, por ejemplo la poliglicerina que tenga un grado de polimerización situado aprox. entre 2 y 4.

30 Entre los polioles son especialmente importantes los poliesterpolioles, polieterpolioles, polieterpolioles, que se han modificado con polímeros vinílicos, los poliesterpolieterpolioles, los policaprolactonapolioles o politetrametilenopolioles. Los poliesterpolioles se obtienen en general por ejemplo por reacción de alcoholes polifuncionales con ácidos carboxílicos polifuncionales.

35 Como polioles pueden utilizarse también los polieterpolioles. Los polieterpolioles se obtienen con preferencia por reacción por reacción de polioles de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo tienen con preferencia de dos a cuatro átomos de C. Son apropiados por ejemplo los productos de reacción del etilenglicol, propilenglicol, los isómeros del butanodiol o del hexanodiol, ya mencionados antes, o las mezclas de dos o más de los mismos, con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butino, o las mezclas de dos o más de los mismos.

40 Son también apropiados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, por ejemplo la glicerina, el trimetiloletano o el trimetilpropano, la pentaeritrita o los alcoholes de azúcar o las mezclas de dos o más de los mismos, son los óxidos de alquileo mencionados para obtener los polieterpolioles.

45 En el sentido de la invención son preferidos los prepolímeros de poliuretano que poseen grupos NCO libres, basados en los poliesterpolioles o polieterpolioles. En el contexto de la presente invención especialmente apropiado para el uso como poliol un polieterpoliol y/o un poliesterpoliol que tenga un peso molecular de 200 a 10000, con preferencia de 200 a 6000 g/mol, con preferencia especial de 200 a 4000 g/mol, o una mezcla de polieterpolioles y/o poliesterpolioles, que cumplan este criterio restrictivo del peso molecular. Los expertos podrán encontrar más informaciones sobre el amplio espectro de componentes poliol e isocianato apropiados, eventualmente sobre los alargadores de cadena que pueden utilizarse, así como sobre los procedimientos de obtención de los prepolímeros de poliuretano en la bibliografía técnica y patentaria correspondiente a los prepolímeros de poliuretano, por ejemplo en los documentos EP 150444, EP 0 590 398 A1 o WO 99/24486.

55 Para la obtención del compuesto orgánico (A) se emplea con preferencia un prepolímero de poliuretano con un nivel bajo de monómeros, en el contexto de la presente invención se entiende por un "nivel bajo de monómeros" una concentración baja de diisocianatos monómeros dentro del prepolímero de PU provisto de grupos NCO libres. La concentración de estos monómeros llamados "residuales" se sitúa en un intervalo comprendido con preferencia entre el 0 y el 0,5 % en peso, con preferencia especial entre el 0 y el 0,1 % en peso, porcentajes referidos al peso de la composición del prepolímero de PU provisto de grupos NCO libres. Se emplean con preferencia especial los prepolímeros de PU provistos de grupos NCO libres con un contenido de TDI monómero inferior al 0,1 % en peso.

60 Los prepolímeros de PU de bajo contenido de monómeros, provistos de grupos NCO libres, se han descrito por ejemplo en los documentos DE 4136490, WO 01/40342 y WO-97/46603, y son objeto explícito de esta invención.

65 Para obtener el componente (A) se hacen reaccionar los poliisocianatos con compuestos, que contengan por lo

menos un grupo funcional reactivo con los grupos NCO y además por lo menos un grupo funcional reactivo que puede reticularse por radiación.

5 El grupo funcional reactivo con los grupos NCO es un grupo que puede determinarse por el ensayo de Zerewittinoff, que posee un átomo de hidrógeno activo unido a un átomo de N, O o S. Entre ellos son especialmente preferidos los átomos de hidrógeno del agua, de grupos carboxi, amino, imino, hidroxí y tiol.

10 Un grupo funcional reactivo que puede reticularse por radiación es por ejemplo un grupo que tenga un doble enlace carbono-carbono.

15 Los compuestos que pueden utilizarse son por ejemplo los poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliacetales, poliuretanos, poliolefinas o polímeros de caucho, por ejemplo el caucho nitrilo o el caucho de estireno-butanodieno, en el supuesto de que tengan por lo menos un grupo funcional reactivo que pueda reticularse por radiación, con preferencia por luz UV o por radiación electrónica, y por lo menos un átomo de hidrógeno ácido.

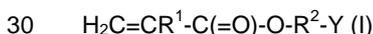
20 En una forma preferida de ejecución, el compuesto utilizado como componente (A) contiene por lo menos un grupo NCO libre y además por lo menos un grupo (met)acrilato.

25 Para la obtención del componente (A) se emplean con preferencia derivados de ácido acrílico, por ejemplo los acrilatos y los metacrilatos, para que reaccionen con el poliisocianato.

Los compuestos que pueden utilizarse son los poli(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos o poliuretano(met)acrilatos.

30 En el texto que sigue, "(met)acrilato" será la forma abreviada elegida para indicar "acrilato y/o metacrilato".

El componente (A) es con preferencia un producto de reacción por lo menos de un poliisocianato con por lo menos un (met)acrilato de la fórmula general (I)



en la que:

Y significa un grupo reactivo con los grupos NCO, con preferencia un grupo OH, COOH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>3</sup>;

35 R<sup>1</sup> significa H, CH<sub>3</sub>;

R<sup>2</sup> significa un grupo alquileo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 21 átomos de carbono, que está sustituido por grupos funcionales, por ejemplo grupos fenoxi o acetoxi; con preferencia de 2 a 6 átomos de carbono, en especial un grupo etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno o un grupo óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; con preferencia un grupo óxido de etileno y/u óxido de propileno, con preferencia especial un grupo óxido de etileno con 2-10 unidades óxido de etileno y/o un grupo óxido de propileno con 1-7 unidades óxido de propileno;

40 R<sup>3</sup> significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado; un resto cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>.

Los expertos ya conocen la obtención de los (met)acrilatos (I) de este tipo.

45 Como (met)acrilatos (II) se emplean con preferencia los hidroxí(met)acrilatos (Y = OH), por ejemplo: el acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, acrilato de polipropilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,3-glicerina, (met)acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-toluiloxi-2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-acetoxi-2-hidroxipropilo, 4-hidroxibenzoato de 2-hidroxí-3-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]-propilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxí-butilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo.

55 Los hidroxí-acrilatos o -metacrilatos se utilizan a título individual o en forma de mezclas.

Las cantidades de los poliisocianato y (met)acrilato de la fórmula general (I) pueden elegirse dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, la proporción entre los grupos NCO del poliisocianato y los grupos Y del (met)acrilato de la fórmula general (I), que son reactivos con los grupos NCO, se sitúa entre 0,6:1 y 20:1.

60 La proporción NCO:Y se situará con preferencia entre 1,2:1 y 10:1.

65 El peso molecular del componente (A) se situará entre 100 g/mol y 10000 g/mol, con preferencia entre 110 g/mol y 6000 g/mol y con preferencia especial entre 120 g/mol y 4000 g/mol. El valor de NCO del componente (A) se situará entre el 2 % en peso y el 30 % en peso, con preferencia entre el 4 % en peso y el 25 % en peso y con preferencia especial entre el 6 % en peso y el 20 % en peso (determinado por el método de Spiegelberger). Dentro del adhesivo

de la invención, el componente (A) estará presente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 98 % en peso, con preferencia entre el 20 y el 97,5 % en peso y en especial entre el 40 y el 95 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición de adhesivo.

- 5 En la composición de adhesivo de la invención, el componente (B) contendrá por lo menos una carga de relleno dividida en partículas nanométricas.

10 Las cargas de relleno nanométricas se denominan también cargas de relleno nanodispersas o "nanopartículas", porque sus partículas minúsculas, que en dispersión forman una unidad rígida, presentan, en la media numérica ponderada de todas las partículas por lo menos en una dirección, que puede elegirse discrecionalmente para cada partícula, una dilatación no superior a 1000 nanómetros (nm), con preferencia no a 500 nm y con preferencia especial no superior a 100 nm.

15 Las nanopartículas poseen por ejemplo una estructura esférica, de varilla, de plaquita o constituyen mezclas de diferentes estructuras. Las nanopartículas, que forman la carga de relleno nanométrica, presentan, con preferencia en una media numérica ponderada, un tamaño comprendido entre 1 y 40 nm, con preferencia especial entre 3 y 30 nm. El tamaño de las partículas se determina con preferencia por el método UPA (ultrafine particle analyzer), por ejemplo por el método de difusión (dispersión) de la luz láser (laser light back scattering). Para evitar o impedir la aglomeración o el apolotonamiento de las nanopartículas, estas podrán dotarse de una modificación o de un recubrimiento superficial. Un procedimiento de este tipo para la fabricación de nanopartículas sin aglomerados se ha descrito por ejemplo en las partículas de óxido de hierro de las columnas 8 a 10 del documento DE-A-19614136. Algunas posibilidades de recubrimiento superficial de tales nanopartículas para evitar su aglomeración se han descrito en el documento DE-A-19726282. En una forma preferida de ejecución de la invención pueden utilizarse cargas de relleno nanométricas, cuyos componentes mínimos forman una unidad rígida dentro de la dispersión, que, en dos direcciones perpendiculares entre sí, elegibles discrecionalmente, presentan en cada caso una dilatación por lo menos de diez veces el tamaño de los componentes en la dirección, en la que la dilatación del componente es menor. El grosor de estas partículas se sitúa con preferencia por debajo de 10 nm.

25 Las cargas de relleno nanométricas se eligen entre el grupo:

30 los óxidos, nitruros, halogenuros, sulfuros, carburos, telururos, selenuros de los grupos principales de segundo a cuarto, de los elementos de transición o de los lantánidos, en especial los óxidos, hidróxidos, nitruros, halogenuros, carburos o compuestos mixtos óxido-hidróxido-halogenuro del aluminio, de silicio, circonio, titanio, estaño, cinc, hierro o de los metales alcalino(térreos). Se trata fundamentalmente de tierras arcillosas, por ejemplo óxidos de aluminio, boehmita, bayerita, gibbsita, diáspora y similares. Son idóneos los silicatos laminares, por ejemplo la bentonita, la montmorillonita, la hidrotalcita, la hectorita, la caolinita, la boehmita, la mica, la vermiculita o sus mezclas. Son especialmente preferidos los filosilicatos, por ejemplo el silicato magnésico o el silicato de aluminio, también la montmorillonita, la saponita, la beidellita, la nontronita, la hectorita, la stevensita, la vermiculita, la haloisita o sus análogos sintéticos. Entre las modificaciones son preferidas la cristobalita, el cuarzo y la tridinita del dióxido de silicio, así como la modificación de cuarzo.

35 Por lo demás son apropiados como cargas de relleno nanométricas el óxido magnésico, el óxido de aluminio, el fluoruro magnésico, el sulfuro de cadmio, el sulfuro de cinc, el selenuro de cadmio, entre otros.

40 Gracias a las estructuras laberínticas de las cargas de relleno nanométricas incorporadas a la matriz del adhesivo se prolonga el camino de difusión de los compuestos de peso molecular bajo, p.ej. oxígeno, agua, dióxido de carbono, aromas y sabores, de tal manera que su migración a través de la capa de adhesivo se altera drásticamente o, en el caso ideal, se reprime incluso por completo.

45 En calidad de componente (B), la carga de relleno nanométrica estará presente en el adhesivo de la invención en una cantidad comprendida entre el 2 y el 30 % en peso, con preferencia entre el 2,5 y el 20 % en peso y con preferencia especial entre el 5 y el 15 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición de adhesivo.

50 En una forma especialmente preferida de ejecución de la invención, la composición de adhesivo contiene como componente (C) por lo menos un compuesto que tiene por lo menos dos grupos funcionales que en cada caso tienen por lo menos un átomo de hidrógeno ácido y/o como componente (D) por lo menos un compuesto libre de grupos NCO que contiene por lo menos uno y con preferencia dos o más grupos funcionales reactivos, reticulables por radiación.

55 En esta forma de ejecución, tanto el componente (C) como el componente (D) pueden ejercer una doble función. Los dos actúan por un lado como medio preferido de dispersión de la carga de relleno nanométrica y por otro lado como reticulantes (= componente (C)) o diluyentes reactivos (= componente (D)). La carga de relleno nanométrica estará contenida con preferencia en el componente (C) y/o en el componente (D). De modo especialmente preferido, la carga de relleno nanométrica está contenida en el componente (D).

60

La forma de la reactividad permite depositar la composición de adhesivo de la invención, dotada de propiedades barrera, en estado procesable (por lo general entre líquido y muy viscoso) de la manera deseada en el lugar deseado y reticularla por adición como componente (C) por lo menos de un compuesto provisto por lo menos de dos grupos funcionales que en cada caso tienen por lo menos un átomo de hidrógeno ácido, por ejemplo agua u otros compuestos, que dispongan de un átomo de hidrógeno ácido.

Por lo tanto, en el contexto de la presente invención el componente (C) se denomina también reticulante.

En los sistemas ya mencionados de 2 componentes (2C), la adición del reticulante se realiza por lo general inmediatamente antes de la aplicación, por lo tanto, una vez se ha añadido el reticulante, el industrial solamente dispone de un tiempo de procesamiento limitado. Sin embargo también es posible reticular la composición de adhesivo de la invención provista de grupos NCO reactivos sin añadirle reticulantes, dejando que reaccione solamente con la humedad ambiental (sistemas de 1C). Con respecto a los sistemas 2C, estos sistemas 1C tienen por lo general la ventaja de que el usuario o aplicador no tiene que realizar el mezclado de los componentes viscosos, que suele ser laborioso, antes de la aplicación.

Sin embargo, cuando se requiere alcanzar rápidamente un cierto grado de resistencia mecánica final, es decir, una gran velocidad de reticulación, por ejemplo para continuar en el menor tiempo posible el procesamiento anterior de los materiales pegados, entonces la velocidad de reticulación, basada en la reacción con la humedad ambiental, puede resultar demasiado lenta. En tales casos son preferidos los sistemas 2C y al adhesivo se le añade con preferencia como reticulante el componente (C) antes del procesamiento.

Es, pues, objeto de la invención una composición de adhesivo con propiedades barrera, que en forma de un sistema C contiene como reticulante (C) del 0 al 90 % en peso, con preferencia del 5 al 60 % en peso de un compuesto provisto por lo menos de dos grupos funcionales que en cada caso tienen por lo menos un átomo de hidrógeno ácido.

El peso molar del componente (C) se sitúa entre 50 y 10000 g/mol, con preferencia entre 50 y 6000 g/mol y con preferencia especial entre 50 y 3000 g/mol.

Como reticulante (C) se emplea con preferencia un compuesto provisto por lo menos de dos grupos funcionales que en cada caso tienen por lo menos un átomo de hidrógeno ácido, o una mezcla de dos o más compuestos de este tipo, que puedan reaccionar con los grupos NCO del componente (A).

Como grupos funcionales, provistos por lo menos de un átomo de hidrógeno ácido, capaces de reaccionar con los correspondientes grupos NCO del componente (A) son idóneos en especial los grupos amino primarios y secundarios, los grupos mercapto y los grupos OH. Los compuestos que pueden utilizarse como reticulantes (C) pueden tener grupos amino, grupos mercapto o grupos OH, que estarán presentes ya sea de forma exclusiva, ya sea en forma de mezcla.

La funcionalidad de los compuestos que pueden utilizarse como reticulante (C) se sitúa por lo general por lo menos en dos. El reticulante (C) contiene con preferencia una cantidad de compuestos de un número superior de grupos funcionales, por ejemplo con tres, cuatro o más grupos funcionales. El número total (promedio) de grupos funcionales del reticulante (C) se sitúa por ejemplo en torno a dos (p.ej. cuando se emplean como reticulante (C) solamente compuestos bifuncionales), o más, por ejemplo de 2,1, 2,2, 2,5, 2,7 ó 3. Eventualmente, el reticulante (C) puede tener un número más elevado de grupos funcionales, por ejemplo cuatro o más. El reticulante (C) contiene con preferencia un poliol que posee por lo menos dos grupos OH. Para el uso de reticulantes (C) son apropiados los polioles correspondientes, ya descritos en el texto presente.

El reticulante (C) se emplea por lo general en una cantidad tal que la proporción entre los grupos funcionales de los compuestos (A) que pueden reaccionar con el reticulante (C) y los grupos funcionales reactivos correspondientes del reticulante (C), que pueden reaccionar con los grupos funcionales del compuesto (A), se sitúe entre 5:1 y 1:1, en especial entre 2:1 y 1:1.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, la composición de adhesivo contiene por lo menos un compuesto libre de grupos NCO, que tiene como componente (D) por lo menos un grupo funcional o con preferencia dos o más grupos funcionales reactivos que pueden reticular por radiación.

Como grupos funcionales polimerizables por radiación de luz UV o por radiación electrónica, el compuesto (D) contiene por lo menos un grupo provisto de un doble enlace insaturado olefínico.

Como compuesto (D) son apropiados en especial los ésteres acrilato- o metacrilato di- o polifuncionales. Estos ésteres acrilato- o metacrilato abarcan por ejemplo los ésteres del ácido acrílico o metacrílico con polioles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos o los ésteres acrilato de polieteralcoholes.

Los ésteres (met)acrilato de polioles alifáticos que tienen de 2 a 40 átomos de carbono abarcan por ejemplo el (met)acrilato del neopentilglicol, el (met)acrilato del 1,6-hexanodiol, el tri(met)acrilato del trimetilolpropano, el tetra(met)acrilato de la pentaeritrita, el (met)acrilato de alilo, el (met)acrilato de 2,3-isopropilidenglicerina, el (met)acrilato de 2-acetamidoetilo, el (met)acrilato de 2-benzamidoetilo, el (met)acrilato de bencilo, el (met)acrilato de feniletilo, el (met)acrilato de 2-fenoxietilo, el producto de reacción de la metiloxazolina con el ácido metacrílico, el (met)acrilato de morfolinoetilo, el (met)acrilato de glicidilo, la piperidilacrilamida, el (met)acrilato de neopentilo, el (met)acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de tert-butilo y el metacrilato de tetrahidrofurfurilo, el TEGDMA (dimetacrilato de tetraetilenglicol), TEDMA (dimetacrilato de trietilenglicol), Bisfenol-A-metacrilato de bis(hidroxipropilo) y los ésteres (met)acrilato de la sorbita y de otros alcoholes de azúcar. Estos ésteres (met)acrilato de dioles alifáticos o cicloalifáticos pueden modificarse con un éster alifático o con un óxido de alquileo. Los acrilatos modificados con un éster alifático abarcan a los hidroxipivalato-di(met)acrilatos de neopentilglicol, los hidroxipivalato-di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con caprolactona y similares. Los compuestos acrilato modificados con óxido de alquileo abarcan por ejemplo a los di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de etileno, los di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de propileno, los di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de etileno y los di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de propileno o las mezclas de dos o más de los mismos.

Los (met)acrilatos monómeros basados en polieterpolioles abarcan por ejemplo a los (met)acrilatos modificados con neopentilglicol, di(met)acrilatos de trimetilolpropano, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de polipropilenglicol y similares. Los acrilatos monómeros con tres o más grupos funcionales abarcan por ejemplo al tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri- y tetra(met)acrilato de la pentaeritrita, tetra(met)acrilato de la dipentaeritrita, penta(met)acrilato de la dipentaeritrita, hexa(met)acrilato de la dipentaeritrita, hexa(met)acrilato de la dipentaeritrita modificado con caprolactona, tetra(met)acrilato de la pentaeritrita, isocianurato de tris[(met)acriloxietilo], isocianurato de tris[(met)acriloxietilo] modificados con caprolactona, o tetra(met)acrilato de trimetilolpropano o las mezclas de dos o más de los mismos.

Entre los (met)acrilatos monómeros di-, tri- o polifuncionales mencionados que según la invención pueden utilizarse como componente (D) son preferidos los diacrilatos de ti-, tri- o tetrapropilenglicol, los di(met)acrilatos de neopentilglicol, los tri(met)acrilatos de trimetilolpropano, los monometoxitri(met)acrilatos de trimetilolpropano y los triacrilatos de pentaeritrita.

Los ésteres (met)acrilato basados en polioles que contienen grupos uretano pueden obtenerse por reacción de los polioles con poliisocianatos, de modo que se formen prepolimeros de poliuretano terminados por lo menos parcialmente en grupos OH, que puedan esterificarse con el ácido (met)acrílico para formar los mono- o diésteres correspondientes.

Como diluyentes llamados "reactivos" son apropiados para el compuesto (D) en especial aquellos compuestos (D1), que son fluidos a temperatura ambiente, en especial los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico. Son especialmente indicados como compuestos (D1) por ejemplo los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico de los monoalcoholes C<sub>4-20</sub> aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos, lineales o ramificados o de los correspondientes eteralcoholes, por ejemplo el acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo/decilo, el acrilato de isobornilo, el acrilato de 3-metoxibutilo, el acrilato de 2-fenoxietilo, el acrilato de bencilo o el acrilato de 2-metoxipropilo. El peso molecular del compuesto (D) se sitúa entre 100 y 15000 g/mol, con preferencia entre 100 y 10000 g/mol y con preferencia especial entre 100 y 8000 g/mol. El peso molecular del compuesto (D1) se sitúa entre 50 y 6000 g/mol, con preferencia entre 80 y 4000 g/mol y con preferencia especial entre 100 y 2000 g/mol.

Si se emplea el compuesto (D), entonces dentro de la composición de adhesivo con propiedades barrera, reticulable por radiación, según la invención estará presente en una cantidad que puede llegar hasta el 80 % en peso, pero que con preferencia se sitúa por debajo, por ejemplo en el 40 % en peso, en el 30 % en peso o en torno al 20 % en peso. El empleo de cantidades menores es también posible, por lo cual la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, reticulable por radiación, puede contener también el compuesto (D) solamente en una cantidad del 10 % en peso o una cantidad comprendida entre el 0,5 y el 8 % en peso.

Las composiciones de adhesivos con propiedades barrera de la invención son adhesivos muy reactivos que reticulan en varios pasos.

En un primer paso se somete el adhesivo por radiación a una primera reacción rápida de reticulación, de modo que permita una manipulación sin problemas de los objetos o materiales pegados. En un segundo paso de reticulación, el adhesivo reticula por completo hasta que alcanza la resistencia mecánica final deseada. Este procedimiento básico se ha descrito por ejemplo en el documento DE 40 41 753 A1.

La irradiación del primer paso puede realizarse por radiación UV, radiación electrónica, luz visible e incluso por radiación IR. En el caso de la radiación electrónica y UV, las propiedades deseadas del productos se ajustan mediante la dosis de radiación emitida, en el caso de la radiación IR a través de la temperatura del producto y el tiempo de permanencia. El curso de la reticulación fotoquímica puede analizarse por espectroscopía IR (intensidad y

relación de las bandas C=C y C=O).

En el contexto de la invención es preferida la radiación de luz UV o la radiación electrónica.

5 En el caso, en el que la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, reticulable por radiación, tenga que polimerizarse por radiación UV, dicha composición de adhesivo deberá contener por lo menos un fotoiniciador (E).

10 Se emplea con preferencia un fotoiniciador (E), que se capaz de recibir la radiación de la luz de una longitud de onda comprendida entre 215 y 480 nm e iniciar una polimerización por radicales de los dobles enlaces insaturados olefínicos. En el contexto de la presente invención son idóneos para emplearse como fotoiniciadores (E) en principio todos los fotoiniciadores comerciales, que sean compatibles con el ligante de la invención, es decir, que den lugar a mezclas homogéneas por lo menos en gran medida.

15 Son por ejemplo apropiados todas las sustancias fragmentadoras de Norrish de tipo I. Los ejemplos de ello son la benzofenona, la alcanforquinona, el Quantacure (fabricante: International Bio-Synthetics), Kayacure MBP (fabricante: Nippon Kayaku), Esacure BO (fabricante: Fratelli Lamberti), Trigonal 14 (fabricante: Akzo), los fotoiniciadores de la gama Irgacure<sup>®</sup>, Darocure<sup>®</sup> o Speedcure<sup>®</sup> (fabricante: Ciba-Geigy), Darocure<sup>®</sup> 1173 y/o Fi-4 (fabricante: Eastman). Son especialmente indicados entre ellos el Irgacure<sup>®</sup>651, Irgacure<sup>®</sup> 369, Irgacure<sup>®</sup> 184, Irgacure<sup>®</sup> 907, Irgacure<sup>®</sup>  
20 1850, Irgacure<sup>®</sup> 1173 (Darocure<sup>®</sup> 1173), Irgacure<sup>®</sup> 1116, Speedcure<sup>®</sup> EDB, Speedcure<sup>®</sup> ITX, Irgacure<sup>®</sup> 784 o Irgacure<sup>®</sup> 2959 o las mezclas de dos o más de los mismos. Es también apropiado el óxido de la 2,4,6-trimetilbencenodifenilfosfina (Lucirin TPO, fabricante: BASF AG), que puede utilizarse también en forma de mezcla con uno o con varios de los fotoiniciadores recién mencionados.

25 La composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención contiene el fotoiniciador (E) en una cantidad comprendida entre el 0 y el 15 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 10 % en peso, con preferencia especial entre el 1 y el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición de adhesivo.

30 La composición de adhesivo puede contener eventualmente aditivos (F), que totalizan como máximo un 50 % del peso del ligante total.

Entre los aditivos (F) que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención cabe mencionar por ejemplo a los plastificantes, los estabilizadores, los antioxidantes, los colorantes o las cargas de relleno.

35 Como plastificantes (F1) se emplean por ejemplo los plastificantes basados en el ácido ftálico, en especial los ftalatos de dialquilo, siendo preferidos los plastificantes ftalatos que son el resultado de la esterificación con un alcohol que tenga de 6 a 14 átomos de carbono. Son especialmente preferidos el ftalato de di-isonilo y el ftalato de di-iso-tridecilo.

40 Son también apropiados como plastificantes los plastificantes benzoato, por ejemplo el benzoato de sucrosa, el dibenzoato de dietilenglicol y/o el benzoato de dietilenglicol, en el que se han esterificado del 50 al 95 % de los grupos hidroxilo presentes, los plastificantes fosfato, por ejemplo el fosfato de t-butilfenildifenilo, los polietilenglicoles y sus derivados, por ejemplo el difeniléter del poli(etilenglicol), los derivados de resinas líquidas, por ejemplo el éster metílico de resina hidrogenada, los aceites vegetales y animales, por ejemplo los ésteres de glicerina de ácidos  
45 grasos y sus productos de polimerización.

En el contexto de la invención cabe mencionar los estabilizadores y antioxidantes que pueden utilizarse como aditivos (F2), por ejemplo los fenoles, los fenoles impedidos estéricamente de peso molecular elevado (M<sub>n</sub>), los fenoles polifuncionales, los fenoles o las aminas azufrados y fosforados. En el contexto de la invención, los fenoles que pueden emplearse como aditivos son por ejemplo la hidroquinona, el monometiléter de la hidroquinona, la 2,3-(di-tert-butil)hidroquinona, el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benzeno; el butilhidroxitolueno (BHT), el tetrakis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrita; el 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo; el 4,4-metileno-bis(2,6-di-tert-butil-fenol); el 4,4-tiobis(6-tert-butil-o-cresol); el 2,6-di-tert-butilfenol; el 2,6-di-tert-butil-n-metilfenol; la 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5-triazina; el 3,5-di-  
55 tert-butil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octadecilo; el 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo; y hexa[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato] de sorbita, así como la p-hidroxidifenilamina, la N,N'-difenilendiamina o la fenotiazina.

60 Como aditivos, el ligante con propiedades barrera de la invención, que puede reticularse por radiación, puede contener compuestos (F3) que mejoran la resistencia antioxidante, en especial de las uniones pegadas, frente a la atmósfera húmeda. Son productos (F3) típicos por ejemplo los comonomeros de etileno-acrilamida o los derivados de fósforo. En el contexto de la invención se emplean con preferencia los derivados de fósforo que se han descrito en el documento WO 99/64529 (de la página 7, renglón 14 a la página 9, renglón 5), por ejemplo el fosfato de 2-metacriloiloletilo, el fosfato de bis-(2-metacriloxiloxietilo) o mezclas de los mismos. Pueden utilizarse también

compuestos que tengan grupos ácido carboxílico. Los compuestos de este tipo se ha descrito por ejemplo en los documentos WO 01/16244 (de la página 7, renglón 7 a la página 8, renglón 31) o WO 00/29456 (de la página 11, renglón 15 a la página 12, renglón 2). Son productos comerciales apropiados por ejemplo los suministrados por UCB-Chemicals, B-1620 Drogenbos, Bélgica, dentro de la gama de productos "Ebecryl", p.ej. el Ebecryl 168 o el Ebecryl 170.

Otros aditivos (F4) pueden incorporarse a los ligantes de propiedades barrera de la invención, reticulables por radiación, con el fin de variar determinadas propiedades. Entre ellos cabe mencionar por ejemplo los colorantes, por ejemplo el dióxido de titanio, las cargas de relleno, como el talco, la arcilla y similares.

Los ligantes de propiedades barrera de la invención, reticulables por radiación, pueden contener eventualmente pequeñas cantidades de polímeros termoplásticos no reactivos (F5), por ejemplo los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-ácido acrílico, etileno-metacrilato y etileno-acrilato de n-butilo, que confieren eventualmente al ligante una mayor flexibilidad, resistencia mecánica y tenacidad. Es también posible añadir determinados polímeros hidrófilos (F6), por ejemplo el alcohol polivinílico, la hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polivinilmetiléter, poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona, polietiloxazolina, almidones o ésteres de celulosa, en especial los acetatos que tengan un grado de sustitución inferior a 2,5, que permiten incrementar por ejemplo la humectabilidad del ligante de la invención.

La composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención contiene con preferencia

I) como componente (A) del 5 al 98 % en peso, con preferencia del 20 al 97,5 % en peso, con preferencia especial del 40 al 95 % en peso de un compuesto que tiene por lo menos un grupo NCO y por lo menos un grupo funcional reactivo reticulable por radiación,

II) como componente (B) del 2 al 30 % en peso, con preferencia del 2,5 al 20 % en peso, con preferencia especial del 5 al 15 % en peso de una carga de relleno nanométrica,

III) como componente (C) del 0 al 90 % en peso, con preferencia del 5 al 60 % en peso de un compuesto que tenga por lo menos dos grupos funcionales que tengan por lo menos un átomo de hidrógeno ácido,

IV) como componente (D) del 0 al 80 % en peso, con preferencia 0,5 al 40 % en peso de un compuesto libre de grupos NCO, que tenga por lo menos un grupo funcional o con preferencia dos o más grupos funcionales reactivos reticulables por radiación,

V) como componente (E) del 0 al 15 % en peso, con preferencia del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia especial del 1 al 5 % en peso de un fotoiniciador,

VI) como componente (F) del 0 al 50 % en peso de aditivos, elegido entre el grupo formado por los plastificantes, los estabilizadores, los antioxidantes, los colorantes o las cargas de relleno; la suma de los componentes mencionados totaliza el 100 % en peso.

En una forma especial de ejecución de la invención, la composición de adhesivo con propiedades está formada por

I) del 15 al 95 % en peso del componente (A) como producto de la reacción de un prepolímero de poliuretano de bajo contenido de monómeros, que posee grupos NCO libres, con por lo menos un hidroxiacrilato elegido entre el grupo formado por el (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, el (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, el (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, el (met)acrilato de 6-hidroxi-hexilo,

dicho prepolímero de poliuretano que tiene un contenido bajo de monómeros es el producto de adición de

a) por lo menos un poliisocianato del grupo IPDI, MDI y TDI y

b) por lo menos un polioliol de un peso molecular comprendido entre 150 g/mol y 2000 g/mol.

El prepolímero de poliuretano que tiene un contenido bajo de monómeros contiene menos del 0,5 % en peso, con preferencia menos del 0,3 y con preferencia especial menos del 0,1 % en peso de poliisocianatos libres del grupo formado por el IPDI, MDI y TDI, porcentajes referidos al peso total del prepolímero de PU.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la invención, la composición de adhesivo contiene del 3 al 10 % en peso de por lo menos un poliisocianato trifuncional.

La composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, reticulable por radiación, en función de las exigencias planteadas, puede contener además hasta el 60 % en peso de un disolvente inerte.

Como disolventes pueden utilizarse fundamentalmente todos los disolventes ya conocidos de los expertos, en especial los ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Son ejemplos de tales disolventes el cloruro de metileno, el tricloroetileno, el tolueno, xileno, el acetato de butilo, el acetato de amilo, el acetato de isobutilo, la metilisobutilcetona, el acetato de metoxibutilo, el ciclohexano, la ciclohexanona, el diclorobenceno, la dietilcetona, la diisobutilcetona, el dioxano, el acetato de etilo, el monobutyleteracetato del etilenglicol, el monoetilacetato del etilenglicol, el acetato de 2-etilhexilo, el diacetato de

glicol, el heptano, el hexano, el acetato de isobutilo, el isooctano, el acetato de isopropilo, la metiletilcetona, el tetrahidrofurano o el tetracloroetileno o las mezclas de dos o más de dichos disolventes.

5 La fabricación de la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, reticulable por radiación, puede realizarse por la técnicas que los expertos ya conocen, dirigidas la fabricación de mezclas de polímeros.

10 Es preferido un procedimiento de fabricación de la composición de adhesivo de la invención, en el que se dispersa la carga de relleno nanométrica como componente (B) en el componente (C) y/o el componente (D), y la o las dispersiones así preparadas se mezclan con el componente (A).

15 Es especialmente preferido un procedimiento, en el que se dispersa la carga de relleno nanométrica como componente (B) en el componente (D), como componente (D) se elige un compuesto (D1) que sea fluido a temperatura ambiente, en especial como compuesto (D1) se elige un éster del ácido acrílico o metacrílico que sea líquido a temperatura ambiente.

20 Las composiciones de adhesivos con propiedades barrera de la invención, que pueden reticularse por radiación, son apropiadas para el pegado de los materiales más variados. Entre estos materiales cabe mencionar por ejemplo la madera, los metales, el vidrio, las fibras vegetales, la piedra, el papel, la celulosa hidratada, los plásticos, por ejemplo el poliestireno, el polietileno, el polipropileno, el poli(tereftalato de etileno), el poli(cloruro de vinilo), los copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, los copolímeros de acetato de vinilo y olefinas, las poliamidas o las láminas metálicas, por ejemplo las láminas de aluminio, de plomo o de cobre.

25 Con la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, que puede reticularse por radiación, se aportan adhesivos dotados de propiedades barrera, que son apropiados con preferencia para la fabricación de láminas mixtas.

Para ello se doblan o se laminan (se pegan una encima de la otra) con el adhesivo varias láminas de plástico o varias bandas de papel.

30 Las láminas de plástico pueden estar formadas por cualquier plástico habitual empleado para la fabricación de láminas, por ejemplo por polietileno, polipropileno, en especial el polipropileno fabricado por estiramiento mono- o biaxial (BOPP, OPP), poliéster, en especial poli(tereftalato de etileno) (PET), PVC, poliamida o poliiimida. Dichas láminas de plástico o bandas de papel pueden estar también barnizadas o impresas. Las composiciones de adhesivos con propiedades barrera de la invención, que pueden reticularse por radiación, pueden recubrirse por cualquier procedimiento habitual de deposición de recubrimientos sobre los sustratos a pegar, por ejemplo por pulverización, por extensión a rasqueta, con calandras de 3 ó 4 rodillos en el caso de la aplicación de un adhesivo sin disolventes o calandras de 2 rodillos en el caso de aplicar un adhesivo que contenga disolventes.

40 Por su baja viscosidad, el adhesivo es apropiado en especial para el pegado de láminas de plástico sensibles a la temperatura, por ejemplo de láminas de poliolefinas, en especial de láminas de poliolefinas de polietileno o de polipropileno. Si se comparan con láminas similares del estado de la técnica, las láminas de esta invención poseen mejor módulo E y mejor resistencia química.

45 Por su bajo contenido de poliisocianato monómero, eventualmente después de la reticulación en pocas horas, la lámina mixta cumple las exigencias correspondientes de la BGW o de la EEC y por ello es idónea con preferencia para la fabricación de láminas mixtas flexibles, que se emplean en el sector de envasado alimentario.

50 Otro objeto de la presente invención es, pues, también un procedimiento de fabricación de láminas mixtas, que pueden obtenerse por el pegado de la superficie total o parcial de por lo menos dos láminas de plástico iguales o distintas, empleando la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, que puede reticularse por radiación.

55 La aplicación de la composición de adhesivo sobre las láminas a pegar puede realizarse con las máquinas empleadas habitualmente para estos fines, por ejemplo con las máquinas convencionales de laminar (doblar).

60 Es especialmente indicada la aplicación de presente la composición de adhesivo en estado líquido sobre una lámina que tiene que pegarse para formar un laminado, por ejemplo una lámina de plástico, de metal o de papel. La viscosidad des adhesivo se elige de tal manera que en las temperaturas típicas de procesado se sitúe en una viscosidad comprendida entre 1 000 mPas y 5 000 mPas (medida en el viscosímetro digital Brookfield RVT DV-II, varilla 27). Las temperaturas típicas de procesado se sitúan por ejemplo entre 25 y 70°C para la fabricación de láminas flexibles de envasado (flexible packaging), entre 70 y 80°C para el doblado de láminas muy brillantes y entre 80 y 130°C para las aplicaciones del sector textil.

65 Se inicia la reticulación (condensación) térmica de la lámina recubierta con la composición de adhesivo con propiedades barrera de la invención, reticulable por radiación, provista de disolvente o libre de disolvente, en el túnel

de secado a una temperatura entre 40 y 120°C y después se dobla por lo menos con una segunda lámina, eventualmente con presión y después se expone a la radiación, o bien se expone a la radiación y después se dobla.

5 El ligante con propiedades barrera de la invención, reticulable por radiación, aumenta su peso molecular gracias a la radiación y a la reacción de reticulación concomitante, por ello gana en cohesión y posee una superficie pegajosa. Si la radiación es de luz UV, entonces el ligante empleado según la invención deberá contener como componente (E) por lo menos un fotoiniciador.

10 El procedimiento descrito puede repetirse varias veces, de modo que puedan fabricarse láminas mixtas formadas por más de dos láminas pegadas.

15 El procedimiento de la invención puede llevarse a la práctica en atmósfera de gas inerte, es decir, en presencia de gases inertes, por ejemplo nitrógeno. Pero puede realizarse también sin problemas y también con ventaja en la atmósfera normal, que es la que existe normalmente en todas las naves de producción.

20 Otro objeto de la invención es una lámina mixta fabricada con arreglo al procedimiento de la invención y empleando la composición de adhesivo de la invención. La lámina mixta es idónea en especial para actuar como lámina barrera en el envasado, en especial el envasado de alimentos, bebidas y medicamentos. En la práctica del envasado alimentario se habla de láminas barrera cuando la permeabilidad al oxígeno  $Q$  ( $O_2$ ) se sitúa en  $< 100 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{día} \times \text{bar})$  y la permeabilidad al vapor de agua  $Q$  ( $H_2O$ ) se sitúa en  $< 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \times \text{día})$  a 23°C y un 85 % de humedad relativa (Delventhal, Verpackungs-Rundschau 3, páginas 19-23, 1991).

25 La lámina mixta fabricada por el procedimiento de la invención posee propiedades barrera, en especial frente al  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , vapor de agua y aromas.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo con propiedades barrera, que contiene
- 5 a) como componente (A) un compuesto provisto por lo menos de un grupo NCO y por lo menos de un grupo funcional reactivo reticulable por radiación  
b) como componente (B) una carga de relleno nanométrica.
2. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene además:
- 10 c) como componente (C) un compuesto provisto por lo menos de dos grupos funcionales, en cada caso por lo menos con un átomo de hidrógeno ácido  
y/o  
d) como componente (D) un compuesto libre de grupos NCO, provisto por lo menos de un grupo y con preferencia de dos o más grupos funcionales reactivos reticulables por radiación.
- 15 3. Composición de adhesivo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque a 70°C tiene una viscosidad comprendida entre 100 mPa.s y 26 000 mPa.s (medida con un viscosímetro digital Brookfield RVT DV-II, varilla 27).
- 20 4. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque el componente (A) es el producto de reacción de por lo menos un poliisocianato con por lo menos un (met)acrilato de la fórmula general:
- $$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2-\text{Y} \text{ (I)}$$
- 25 en la que:  
Y significa un grupo reactivo con los grupos NCO, con preferencia un grupo OH, COOH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>3</sup>;  
R<sup>1</sup> significa H, CH<sub>3</sub>;  
R<sup>2</sup> significa un grupo alquileo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 21 átomos de carbono, que está sustituido por grupos funcionales, por ejemplo grupos fenoxi o acetoxi; con preferencia de 2 a 6 átomos de carbono, en especial un grupo etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno o un grupo óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; con preferencia un grupo óxido de etileno y/u óxido de propileno, con preferencia especial un grupo óxido de etileno con 2-10 unidades óxido de etileno y/o un grupo óxido de propileno con 1-7 unidades óxido de propileno;  
R<sup>3</sup> significa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado, lineal o ramificado; un resto cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>.
- 30 5. Composición de adhesivo según la reivindicación 4, caracterizada porque el poliisocianato es un poliisocianato monómero elegido entre el grupo formado por el diisocianato de 1,5-naftileno, el diisocianato de 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), el 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), el hexano-1,6-diisocianato (HDI), el tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI, TDI o IPDI; y los prepolímeros de poliuretano terminados en grupos NCO; así como las mezclas de los mismos.
- 40 6. Composición de adhesivo según la reivindicación 5, caracterizada porque el poliisocianato es un prepolímero de poliuretano terminado en grupos NCO que contiene menos del 0,5 % en peso de poliisocianato libre elegido entre el grupo formado por el IPDI, MDI, TDI, porcentaje referido al peso total del prepolímero de PU.
- 45 7. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque la carga de relleno nanométrica se elige entre el grupo formado por: los óxidos, nitruros, halogenuros, sulfuros, carburos, telururos, selenuros de los grupos principales de segundo a cuarto, de los elementos de transición y de los lantánidos.
- 50 8. Composición de adhesivo según la reivindicación 7, caracterizada porque la carga de relleno nanométrica se elige entre el grupo formado por: la bayerita, gibbsita, diáspora, bentonita, hidrotalcita, caolinita, mica, boehmita, vermiculita o sus mezclas, el silicato magnésico, silicato de aluminio, montmorillonita, saponita, beidellita, nontronita, hectorita, stevensita, vermiculita, haloisita y sus análogos sintéticos, la modificación de cuarto del dióxido de silicio, el óxido magnésico, el óxido de aluminio, el fluoruro magnésico, el sulfuro de cadmio, el sulfuro de cinc, el selenuro de cadmio.
- 55 9. Composición de adhesivo según una de las reivindicaciones de 1 a 8, que contiene
- 60 I) como componente (A) del 5 al 98 % en peso, con preferencia del 20 al 97,5 % en peso, con preferencia especial del 40 al 95 % en peso de un compuesto que tiene por lo menos un grupo NCO y por lo menos un grupo funcional reactivo reticulable por radiación,  
II) como componente (B) del 2 al 30 % en peso, con preferencia del 2,5 al 20 % en peso, con preferencia especial del 5 al 15 % en peso de una carga de relleno nanométrica,
- 65

- 5 III) como componente (C) del 0 al 90 % en peso, con preferencia del 5 al 60 % en peso de un compuesto que tenga por lo menos dos grupos funcionales que tengan por lo menos un átomo de hidrógeno ácido,  
IV) como componente (D) del 0 al 80 % en peso, con preferencia 0,5 al 40 % en peso de un compuesto libre de grupos NCO, que tenga por lo menos un grupo funcional o con preferencia dos o más grupos funcionales reactivos reticulables por radiación,  
V) como componente (E) del 0 al 15 % en peso, con preferencia del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia especial del 1 al 5 % en peso de un fotoiniciador,  
VI) como componente (F) del 0 al 50 % en peso de aditivos, elegido entre el grupo formado por los plastificantes, los estabilizadores, los antioxidantes, los colorantes o las cargas de relleno;  
10 la suma de los componentes mencionados totaliza el 100 % en peso.
- 15 10. Procedimiento de fabricación de una composición de adhesivo según una de las reivindicaciones de 2 a 9, caracterizado porque se dispersa la carga de relleno nanométrica como componente (B) en el componente (C) y/o en el componente (D) y se mezcla la o las dispersiones resultantes con el componente (A).
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se dispersa la carga de relleno nanométrica como componente (B) en el componente (D), eligiendo como componente (D) un compuesto (D1) que sea fluido a temperatura ambiente, eligiendo en especial como compuesto (D1) un éster de ácido acrílico o metacrílico que sea fluido a temperatura ambiente.
- 25 12. Uso de la composición de adhesivo según una de las reivindicaciones de 1 a 9 como adhesivo de 1 componente (1C) o como adhesivo de 2 componentes (2C) reticulables por radiación, en especial como adhesivo de doblado (laminado) de 1C o de 2C.
- 30 13. Procedimiento de fabricación de láminas mixtas, formadas por lo menos por dos láminas de plástico iguales o diferentes, caracterizado porque se emplea una composición de adhesivo según una de las reivindicaciones de 1 a 9.
- 35 14. Lámina mixta, que puede fabricarse por el procedimiento según la reivindicación 13.
15. Lámina mixta según la reivindicación 14 que tiene propiedades barrera, en especial propiedades barrera frente al CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapor de agua y aromas.
16. Uso de una lámina mixta según la reivindicación 14 ó 15 para el envasado de alimentos, bebidas o medicamentos.