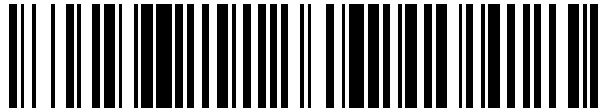


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 643**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/71** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C09J 175/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010 E 10719334 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2440594**

54 Título: **Adhesivo monocomponente de laminación con reticulación de silano**

30 Prioridad:

**10.06.2009 DE 102009026900**

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

**21.11.2013**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**GENTSCHEV, PAVEL;  
KINZELMANN, HANS-GEORG y  
STRÜMPF, SVENJA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 430 643 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

Adhesivo monocomponente de laminación con reticulación de silano

- 5 La invención se refiere a un adhesivo basado en poliuretanos para el pegado de sustratos planos, que puede reticular por sus grupos silano hidrolizables. La invención se refiere además a la utilización de este adhesivo como adhesivo de laminación (contracolado, doblado) de láminas de varias capas.
- 10 Los adhesivos de 1 componente transparentes, que reticulan por NCO, como productos de reacción de isocianatos y polioles ya son conocidos por la patente EP 0464483. Se emplean para ello isocianatos, que llevan grupos urea. Estos grupos urea dan lugar a una unión fuerte por puentes de hidrógeno y, por lo tanto, en la mayoría de casos confieren una viscosidad elevada al polímero. Además, los isocianatos monómeros durante la producción del polímero conducen a un contenido residual de isocianatos monómeros, que son nocivos para la salud, dicho contenido residual tiene que contrarrestarse con la adopción de medidas adicionales.
- 15 Se conoce también la patente US 5990257. En ella se describe un procedimiento de obtención de poliuretanos que llevan grupos sililo, dichos isocianatos se utilizan en una cantidad inferior a la de los polioles. Entonces, los grupos OH en exceso se hacen reaccionar con los isocianatosilanos para formar los prepolímeros provistos de grupos sililo.
- 20 Los polímeros tienen un peso molecular superior a 12000 g/mol. La viscosidad es superior a 57 Pa.s. Como utilización se describe el uso como masilla de estanqueidad, que después de la reticulación tendrá una adherencia baja.
- 25 Por la patente DE 10237271 se conocen masas poliméricas que contienen polímeros terminados en grupos alcoxisilano. Estos tienen un período prolongado de formación de piel. Como ventaja se proporciona una aceleración de la reacción con cantidades considerables de catalizadores, pero la piel que se forma no puede adherirse a una superficie metálica. Como catalizador se describen compuestos de estaño, que son nocivos para la salud. En esta solicitud no se describen materiales apropiados para el uso de adhesivos de laminación.
- 30 También es conocida la patente EP 1674546. En ella se describen composiciones reticulables por la humedad, que se obtienen a partir de poliuretanos dotados de grupos NCO y que reaccionan con silanos provistos de sustituyentes nucleófilos. Se describe la reacción rápida de estos adhesivos con la humedad. Los adhesivos se emplean como adhesivos de fusión, es decir, a temperatura ambiente son sólidos y solamente pueden aplicarse con aportación de calor.
- 35 En el documento EP 1 995261 A1 se describen prepolímeros provistos de grupos alcoxisilano, basados en poliesterpolioles de baja viscosidad, un procedimiento para su obtención y su utilización como ligantes para adhesivos, imprimaciones y materiales de recubrimiento (pinturas). En el ejemplo 1 de EP 1 995261 A1 se describe la fabricación del adhesivo: en un vaso de precipitados con tapa, agitador, termómetro y tubo para la entrada de nitrógeno, que se hace burbujear a través de la mezcla, se introducen 2197 g de poliesterdiol A (peso molecular: 1130 g/mol), 0,6 g de dilaurato de dibutil-estaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y se calienta la mezcla a 60°C. A continuación se añaden por goteo durante tres horas 814 g del isocianatopropiltrimetoxisilano (Genlosil GF40, Wacker AG, Burghausen) y se continúa la agitación, hasta que por valoración deja de detectarse la presencia de grupos NCO. El prepolímero de poliuretano provisto de grupos terminales alcoxisililo resultante tiene una viscosidad de 6450 mPas a 23°C. No se emplea ningún disolvente orgánico. No se publica la temperatura de transición vítrea del adhesivo reticulado.
- 40 45 En el documento EP 1 674 546 A1 se describen prepolímeros provistos de grupos alcoxisilano, basados en poliesterpolioles. En el ejemplo 1 de EP 1 674 546 A1 se describe la fabricación del adhesivo: en vaso de precipitados se introducen 790,34 g del poliesterdiol A (peso molecular: 3740 g/mol) y 109,5 g de 4,4'-MDI. A continuación se añaden por goteo 148,46 g del N-(3-trimetoxisililpropil)aspartato de dietilo y se continúa la agitación, hasta que por valoración deja de detectarse la presencia de grupos NCO. No se emplea ningún disolvente orgánico. No se publica la temperatura de transición vítrea del adhesivo reticulado.
- 50 En el documento DE 102 37 271 A1 se describen prepolímeros dotados de grupos alcoxisilano, basados en polioles. En el ejemplo 3 de DE 102 37 271 A1 se describe la fabricación del prepolímero: se hace reaccionar el polipropilenglicol con un isocianatometil-trimetoxisilano. El prepolímero de poliuretano resultante, provisto de grupos terminales alcoxisililo, tiene una viscosidad de 8500 mPas sin indicar la temperatura, en la que se realiza la medición. No se emplea ningún disolvente orgánico. No se publica la temperatura de transición vítrea del adhesivo reticulado.
- 55 60 Las composiciones del estado de la técnica tienen diversos inconvenientes. Los adhesivos que llevan grupos isocianato suelen tener objeciones desde el punto de vista de higiene laboral. Además, el almacenaje deberá realizarse siempre en condiciones estrictamente anhidras. Otros adhesivos para laminado (doblado) suelen presentar una mala adherencia inicial sobre diversos sustratos. Otro inconveniente es la fragilidad de tales adhesivos, que los convierte en menos indicados para envases flexibles. Los adhesivos de fusión necesitan una temperatura de aplicación elevada, con lo cual pueden dañarse las láminas de sustrato.
- 65

El objetivo de la presente invención es, pues, desarrollar un adhesivo de baja viscosidad a temperatura ambiente, que pueda aplicarse en capas finas sobre grandes superficies del sustrato. Deberá tener una buena adherencia al sustrato y una generación rápida de la unión pegada. Después de la reticulación, la capa del adhesivo no deberá  
5 contener sustancias fisiológicamente nocivas, por ejemplo no deberá contener aminas aromáticas primarias. Por otro lado, el adhesivo deberá ser estable, incluso en presencia de humedad.

El objeto de la invención se alcanza con un adhesivo de laminación de 1 componente, reticulable, que contiene del 25 al 80 % en peso de prepolímeros poliéster, prepolímeros poliéter y/o prepolímeros poliuretano, que tengan por lo  
10 menos dos grupos silano reticulables, del 75 al 20 % en peso de disolventes orgánicos de un punto de ebullición de hasta 130°C, del 0 al 15 % en peso de aditivos, dicho prepolímero tiene un peso molecular de 2000 bis 30000 g/mol, la viscosidad del adhesivo se sitúa entre 50 y 20000 mPas (según norma DIN ISO 2555), medida entre 15 y 45°C, y el adhesivo reticulado tiene una temperatura de transición vítrea de -15 a 30°C.

15 Los poliésteres idóneos para la fabricación de los prepolímeros de la invención son los ya conocidos poliesterpolioles, por ejemplo en forma de poliesterpolioles o poliuretanopolioles, que por lo menos en dos posiciones han reaccionado con compuestos silano, que contienen un grupo reactivo con la estructura del polímero y además por lo menos un grupo silano reticulable. Los poliesterpolioles deben tener en especial por lo menos dos grupos OH.

20 Los poliesterpolioles idóneos se pueden obtener por ejemplo por policondensación. Pueden condensarse por ejemplo los alcoholes difuncionales y/o trifuncionales de bajo peso molecular con un exceso de ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos tricarboxílicos. En lugar de ácidos policarboxílicos libres pueden utilizarse también sus correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o sus correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos para la reacción con  
25 alcoholes que tienen con preferencia de 1 a 3 átomos de C. Son ácidos dicarboxílicos idóneos por ejemplo el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico y sus homólogos superiores de hasta 16 átomos de C, también los ácidos dicarboxílicos insaturados, por ejemplo el ácido maleico o el ácido fumárico, los ácidos grasos dímeros o los ácidos grasos trímeros o los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en especial los isómeros del ácido ftálico, por ejemplo el ácido ftálico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico, los anhídridos, por ejemplo el anhídrido terehidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido glutárico, el anhídrido maleico o las  
30 mezclas de dos o más de tales ácidos. Como ácidos tricarboxílicos que pueden añadirse también en parte son apropiados por ejemplo el ácido cítrico o el ácido trimelítico. Las cantidades se eligen de tal manera que se obtengan poliesterpolioles con grupos funciones OH en posición terminal. En una forma preferida de ejecución estarán presentes mezclas de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos. Para la obtención de tales poliesterpolioles son adecuados en especial los alcoholes alifáticos. Pertenecen a los alcoholes alifáticos apropiados por ejemplo el etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos superiores y sus isómeros, el 1,4-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

35 Son también apropiados los alcoholes con un número elevado de grupos funcionales, por ejemplo la glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, neopentilglicol y los éteres oligómeros de las sustancias mencionadas consigo mismas o en forma de mezcla de dos o más de los éteres mencionados entre sí.

40 Los polioles apropiados para la obtención de los poliésteres son también productos de reacción de alcoholes polifuncionales de peso molecular bajo con óxidos de alquileo, también llamados poliéteres. Los óxidos de alquileo tienen con preferencia de 2 a 4 átomos de C. Son apropiados por ejemplo los productos de reacción del etilenglicol, propilenglicol, los isómeros del butanodiol, hexanodiol o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con el óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o las mezclas de dos o más de los mismos. Para formar los polieterpolioles son también apropiados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, como la glicerina, el trimetilolpropano, la pentaeritrita o los alcoholes de azúcar o las mezclas de dos o más de los mismos con los llama-  
45 dos óxidos de alquileo. Dichos polieterpolioles deberán tener un peso molecular comprendido entre 400 y 2000 g/mol.

50 Son también apropiados los poliesterpolioles, que se generan por reacción de alcoholes de bajo peso molecular, en especial de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con lactonas, en especial la caprolactona. Entre ellos son apropiados también como alcoholes el 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

55 Pueden utilizarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Se entiende por polioles oleoquímicos aquellos polioles basados en aceites y grasas naturales, p.ej. los productos de reacción de sustancias grasas epoxidadas con alcoholes mono-, di- o polifuncionales o con ésteres de glicerina de ácidos grasos de cadena larga, que por lo menos en parte están sustituidos por grupos hidroxilo. Tales poliesterpolioles pueden obtenerse por ejemplo por abertura total del anillo de los triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contenga ácidos grasos por lo menos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o varios alcoholes que tengan de 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados triglicéridos para formar los alquilesterpolioles, que tengan 1 a 12 átomos  
60

de C en el resto alquilo. Otros polioles apropiados son los policarbonatopolioles y los dioles dímeros (empresa henkel) así como el aceite de ricino y sus derivados.

5 Ya son conocidos los procedimientos para la obtención de tales poliésteres provistos de grupos funcionales OH. En algunos casos, dichos poliesterpolioles son productos comerciales.

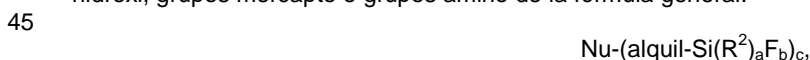
10 Otro grupo de polioles apropiados como estructura del polímero son los polieterpolioles. Como polieterpolioles son idóneos los ya conocidos productos de reacción de dioles o trioles, por ejemplo el etilenglicol, propilenglicol-1,2 o -1,3, butilenglicol-1,4 o -1,3, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, con óxidos de alquileo, por ejemplo el óxido de propileno, óxido de butileno. Estos polioles pueden tener dos o tres grupos OH. Los polioles de este tipo son productos comerciales.

15 El peso molecular de los polioles deberá situarse entre 400 y 30000 g/mol (peso molecular numérico,  $M_N$ , que puede determinarse por cromatografía de infiltración a través de gel, GPC), en el caso de los poliesterpolioles o poliuretapolioles en especial entre 2000 y 20000 g/mol, en el caso de los polieterpolioles en especial entre 400 y 10000 g/mol. Deberá utilizarse con preferencia por lo menos un 50 % de prepolímeros basados en poliesterpolioles, en especial los basados exclusivamente en poliesterpolioles, con preferencia especial en poliesterdioles que tengan grupos OH terminales.

20 En una forma de ejecución, a partir de los poliester- y/o polieterpolioles antes descritos pueden obtenerse los prepolímeros provistos de grupos NCO por reacción con un exceso de diisocianatos. Para ello, los polioles en forma líquida o fundida, que eventualmente contienen disolventes, se hacen reaccionar con los diisocianatos. Esto puede favorecerse si se realiza a temperatura elevada, también es conocida la adición de pequeñas cantidades de catalizadores. Con la elección de los isocianatos y su cantidad puede asegurarse que en la mezcla reaccionante estén presentes solamente pequeñas cantidades de diisocianatos libres sin reaccionar. Eventualmente es también posible separar por destilación los isocianatos monómeros en exceso. Los expertos ya conocen semejantes procedimientos. De este modo el poliéster podrá contener solamente grupos NCO terminales, o bien se formarán prepolímeros de poliuretano con grupos NCO reactivos gracias al incremento del peso molecular. Estos prepolímeros de poliuretano son apropiados para la síntesis de los prepolímeros provistos de grupos silano que se utilizarán con arreglo a la presente invención.

35 Como isocianatos son adecuados en especial los diisocianatos alifáticos o aromáticos ya conocidos, por ejemplo el diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetanodiisocianato o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) así como las mezclas de sus isómeros, el diisocianato de ciclohexilo (CHDI), diisocianato de hexahidroxilileno (HXDI), diisocianato de m-xilileno (XDI), diisocianato de naftaleno (NDI) o diisocianato de bitoluileno (TODI). La cantidad se elige de tal manera que se obtenga un prepolímero provisto de grupos NCO terminales.

40 En una forma de ejecución de la invención, estos productos de reacción dotados de grupos NCO se hacen reaccionar seguidamente con silanos, que aparte de un grupo nucleófilo contienen grupos silano hidrolizables. Como silanos apropiados se utilizan los silanos con grupos funcionales orgánicos, por ejemplo silanos provistos de grupos hidroxilo, grupos mercapto o grupos amino de la fórmula general:



en la que Nu = NH, NH<sub>2</sub>, SH, OH;

alquilo = alquilo C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, lineal o ramificado o cicloalquilo;

50 R<sup>2</sup> = metilo, etilo, propilo, butilo;

a = el número 0, 1, 2;

F = -Cl, -O-C(=O)R<sup>1</sup>, -OR<sup>1</sup>, -OH;

b = el número 1, 2, 3;

55 R<sup>1</sup> = resto hidrocarburo de 1 a 20 átomos de C;

c = el número 1, 2.

60 Los grupos silano deberán contener por lo menos un resto hidrolizable, con preferencia dos o tres restos hidrolizables. Son idóneos en especial los alcoholes de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o los ácidos carboxílicos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> o los grupos OH. Estos restos pueden estar presentes sobre el átomo de silicio ya sea de modo exclusivo, ya sea mezclados. Sobre el átomo de silicio pueden estar presentes además 0, 1 ó 2 grupos alquilo, en especial grupos metilo, etilo, propilo o butilo. Son idóneos en especial los tri- o dialcoxisilanos provistos de grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

65 Son ejemplos de silanos dotados de grupos funcionales mercapto el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o los correspondientes compuestos alquildimetoxi o alquildietoxi. Son ejemplos de silanos provistos de grupos funcionales amino el 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMO), 3-aminopropiltriethoxisilano

(AMEO), 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, bis-(triethoxisililpropil)-amina, bis-(trimetoxisililpropil)-amina, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminobutil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropilalcoxidietoxisilano, 3-glicidiloximetiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltriethoxisilano, 2-glicidioxetiltrimetoxisilano, o las mezclas de los mismos así como los compuestos correspondientes, que en lugar del grupo propilo en cuestión llevan otros grupos alquilo. En una forma preferida de ejecución, para la reacción con los prepolímeros de isocianato se emplean aminosilanos, en especial silanos con grupos funcionales en posición  $\alpha$ , con preferencia especial  $\alpha$ -aminosilanos. Pueden utilizarse también mezclas de varios silanos.

La cantidad de los compuestos silano que deben intervenir en la reacción se elegirá de tal manera que todos los grupos isocianato del prepolímero puedan reaccionar con un grupo nucleófilo del compuesto silano. Es posible utilizar un pequeño exceso de silanos nucleófilos. De este modo puede asegurarse que no quedarán grupos isocianato libres en los prepolímeros terminados en grupos silano. Deberá evitar emplear un gran exceso de silanos con el fin de mantener pequeño el contenido de compuestos amino de peso molecular bajo.

En otra forma de ejecución de la invención se hacen reaccionar los poliésteres y/o poliéteres provistos de grupos funcionales OH, descritos previamente como armazón del polímero, con silanos de la fórmula indicada anteriormente, con la condición de que Nu sea un grupo isocianato. En tal caso, el compuesto contiene grupos hidrolizables y un grupo isocianato. Son ejemplos de tales silanos el isocianato de trimetoxisililpropilo, isocianato de trimetoxisililpentilo, isocianato de trimetoxisililbutilo, y los correspondientes compuestos trietoxi o tripropoxi. Son también adecuados los correspondientes compuestos isocianato de dialcoxialquilsililo.

La cantidad de los compuestos isocianato-silano se elegirá de tal manera que la cantidad molar de grupos isocianato equivalga a la cantidad molar de los grupos OH del polímero dotado de grupos funcionales hidroxilo. En este caso se obtienen también prepolímeros provistos de grupos funcionales silano. En otra forma de ejecución se eligen como armazón del polímero los polímeros indicados anteriormente, de tal manera que contengan grupos funcionales que puedan reaccionar con los compuestos silano que además llevan un grupo epoxi o un grupo anhídrido. De este modo mediante los grupos éster o los grupos glicidiléter se unen los polímeros, en especial los polioles, con los grupos silano hidrolizables.

Los prepolímeros idóneos según la invención han de tener grupos silano reticulables. El número de los grupos silano hidrolizables por molécula deberá ser por lo menos de dos o más. En una forma especial de ejecución, los grupos silano ocuparán una posición terminal en la cadena del polímero. Los prepolímeros estarán con preferencia libres de grupos NCO.

Los productos de reacción apropiados según la invención son los prepolímeros que contienen grupos silano. La mayoría de estos prepolímeros tienen por lo menos dos, con preferencia varios grupos uretano. La temperatura de transición vítrea de los productos de reacción en la forma sin disolventes deberá situarse entre  $-40$  y  $0^{\circ}\text{C}$ , en especial entre  $-35^{\circ}\text{C}$  y  $-10^{\circ}\text{C}$  (medida por DSC). La temperatura de transición vítrea puede influirse (variarse) con la cantidad de las porciones aromáticas del armazón polimérico o isocianato. Se ha constatado que son especialmente apropiados los prepolímeros reactivos con silano, que se han obtenido a partir de isocianatos aromáticos. Son ejemplos de ello el TDI, NDI, 4,4-MDI, 2,4-MDI, mXDI o TMXDI.

Con los prepolímeros provistos de grupos funcionales silano descritos antes pueden formularse los adhesivos de laminación (doblado). Es posible que estos adhesivos de laminación contengan ingredientes adicionales, por ejemplo disolventes, plastificantes, catalizadores, estabilizadores, adherentes, e incluso, en las formas de ejecución menos preferidas, pigmentos y cargas de relleno.

Como plastificantes pueden utilizarse por ejemplo aceites blancos medicinales, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburos parafínicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o de polibutadieno hidrogenados, ftalatos, adipatos, benzoatos, aceites vegetales o animales y sus derivados. Los estabilizadores o antioxidantes utilizables pueden elegirse entre fenoles, fenoles impedidos estéricamente de peso molecular elevado, fenoles polifuncionales, fenoles provistos de azufre o fósforo o aminas. Un adhesivo de la invención puede contener también pigmentos o cargas de relleno. Las cantidades deberán situarse entre el 0 y el 5 % en peso. El adhesivo será con preferencia transparente. Por ello, las cargas de relleno adecuadas serán nanométricas. Pueden utilizarse también cargas de relleno que tengan un índice de refracción apropiado en el adhesivo, de modo que se obtenga un adhesivo transparente o ligeramente opaco (turbio).

Es posible añadir además al adhesivo compuestos silano como adherentes. Como adherentes pueden añadirse los

silanos mencionados previamente o con preferencia los silanos provistos de grupos funcionales orgánicos, por ejemplo los silanos con grupos funcionales (met)acriloxi, epoxi o silanos con sustituyentes no reactivos. En una forma preferida de ejecución se añaden al adhesivo del 0,1 al 3 % en peso de tales silanos. Son ejemplos de ello el 3-acriloxipropiltrialcoxisilano o el 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano; los silanos con grupos funcionales epoxi, por ejemplo el 3-glicidiloximetiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltriethoxisilano, 2-glicidioxietiltrimetoxisilano; el viniltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano o los correspondientes derivados di- o tri-alcoxi. Estos pueden incorporarse eventualmente al almacén del polímero.

Como aditivo adicional eventualmente presente en el adhesivo adecuado de la invención cabe mencionar también a los catalizadores. Como catalizadores pueden utilizarse todos los compuestos ya conocidos que pueden catalizar (acelerar) la descomposición hidrolítica de los grupos hidrolizables de los compuestos silano y también la posterior condensación de los grupos Si-OH para formar los grupos siloxano. Son ejemplos de ello los titanatos, por ejemplo el titanato de tetrabutilo, el tetraacetilacetato de titanio; los compuestos de bismuto, por ejemplo el tris-2-etilhexanoato de bismuto; los carboxilatos de estaño, por ejemplo el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), el diacetato de dibutil-estaño, los óxidos de estaño, por ejemplo el óxido de dibutil-estaño o el óxido de dioctil-estaño; los compuestos orgánicos de aluminio, por ejemplo el trisacetilacetato de aluminio; los compuestos quelato, por ejemplo el tetraacetilacetato de circonio; los compuestos amino o sus sales con ácidos carboxílicos, por ejemplo la octilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dibutilamina, monoetanolamina, di- o trietanolamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, dietiltriamina, trietilendiamina, guanidina, morfolina, N-metilmorfolina y 1,8-diazabicyclo(5.4.0)-undeceno-7 (DBU), los compuestos silano provistos de grupos amino. El catalizador o las mezclas se utilizan en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación. Son preferidos del 0,05 al 4 % en peso, con preferencia especial del 0,2 al 3 % en peso de catalizador. Es preferido que el adhesivo no contenga catalizadores de estaño. Se evitarán también en especial otros catalizadores que contengan metales pesados. En una forma especial de ejecución, el adhesivo de la invención contiene aminas volátiles, en especial aquellas que pueden evaporarse a temperaturas inferiores a 45°C.

Los adhesivos contienen también disolventes según la invención. Se trata de los disolventes habituales, que pueden evaporarse a temperaturas inferiores a 130°C, en especial aquellos que tienen un punto de ebullición inferior a 100°C. Los disolventes pueden elegirse entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, cetonas y alcoholes. En especial deberán estar presentes los alcoholes, por lo menos en parte. Pueden ser por ejemplo los monoalcoholes de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> ya conocidos. Una forma preferida de ejecución contiene como disolvente el propanol y/o el etanol. Los disolventes sirven para reducir y ajustar la viscosidad. La porción de disolvente puede variar dentro de amplios márgenes, por ejemplo entre el 20 y el 75 % del peso del adhesivo. Ya es conocido el método para ajustar al adhesivo para que tenga una forma de suministro de viscosidad elevada, que antes de la aplicación podrá diluirse con más disolvente para ajustarlo a la viscosidad adecuada. Es posible añadir los alcoholes durante la misma fabricación o bien posteriormente, antes de la aplicación. Es posible en especial que el adhesivo de la invención tenga hasta un 66 % de los alcoholes mencionados previamente dentro de la suma de todos los disolventes. Se ha demostrado que es conveniente que el adhesivo de la invención contenga por lo menos un 5 % en peso de alcohol.

Los disolventes empleados según la invención no tienen que ser anhidros. Ya es conocido que, en el caso de los adhesivos provistos de grupos isocianato, los componentes y también los disolventes tienen que ser anhidros, para evitar la reacción prematura del agua con los grupos isocianato. Pero se ha puesto de manifiesto que en la composición de la invención los adhesivos pueden contener hasta un 8 % de agua. La cantidad de agua deberá situarse con preferencia entre el 0,1 y el 5 % en peso, en especial por encima del 0,3 % en peso. La cantidad de agua deberá elegirse de manera que siga conservándose una solución homogénea del adhesivo. No deberá producirse la separación de las fases.

La viscosidad de los adhesivos de laminación deberá ser baja en la temperatura de aplicación. Esta temperatura puede situarse hasta en 45°C, en especial hasta 35°C. La viscosidad de los adhesivos de laminación apropiados deberá situarse entre 50 y 20000 mPas, medida entre 15 y 45°C, con preferencia entre 100 y 5000 mPas (medida con el viscosímetro Brookfield, con arreglo a la norma ISO 2555). Para la aplicación se suele diluir el adhesivo con un disolvente. Con ello la viscosidad se situará aprox. entre 50 mPas y 800 mPas (entre 20 y 48°C). Las mediciones realizadas antes de la aplicación técnica deberán situarse entre 12 y 28 segundos (copa Ford de 4 mm, norma ASTM D 1200). El contenido de sólidos de la forma de aplicación se situará con preferencia entre el 15 y el 60 %, con preferencia especial entre el 30 y el 50 % en peso. Dado que es necesario un proceso ulterior, los adhesivos deberán reticular con rapidez y generar una cohesión y adhesión suficientes. Según la invención es posible la reticulación del adhesivo aplicado incluso cuando el sustrato a pegar presenta una humedad baja. Esto se facilita con la porción de agua que contiene el adhesivo.

Los adhesivos de la invención son estables al almacenaje. Pueden almacenarse durante un período prolongado de tiempo sin reticulación previa, incluso en las formas que contienen agua. Es habitual almacenar las formas que tienen un bajo contenido de disolventes. En una forma de ejecución es posible calentar antes de la aplicación los adhesivos de laminación que llevan un contenido reducido de disolventes y después aplicarlos. En otra forma de

ejecución se diluye el adhesivo antes de la aplicación hasta una viscosidad baja y seguidamente se aplica. Otro objeto de la invención consiste en la utilización de adhesivos provistos de grupos funcionales silano reticulables de la invención para la fabricación de láminas multicapa. Como materiales para la fabricación de las láminas multicapa pueden utilizarse las láminas flexibles ya conocidas, por ejemplo las láminas de polímeros, láminas de papel, láminas metálicas o láminas tratadas superficialmente. Se trata en tales casos de sustratos de termoplásticos en forma de láminas, por ejemplo poliolefinas de tipo polietileno (PE) o polipropileno (PP, CPP, OPP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), poliésteres de tipo PET, poliamida, polímeros orgánicos como el celofán; otros sustratos posibles son también las láminas metálicas o el papel. Dichos materiales de las láminas pueden haberse modificado, p.ej. modificando los polímeros con grupos funcionales, con recubrimientos metálicos o de óxidos, o las láminas pueden contener otros componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes o capas espumadas. Las láminas pueden ser coloreadas, impresas, incoloras o transparentes.

En la utilización de la invención se pegan entre sí con el adhesivo de 1 componente apropiado de la invención dos o más láminas iguales o, en especial, diferentes. En una forma de ejecución de la invención, una lámina puede estar ya impresa en color antes de la aplicación del adhesivo de laminado. Sobre la lámina eventualmente ya pretratada se aplica seguidamente el adhesivo líquido de la invención. Esto puede realizarse por procedimientos de impresión ya conocidos, p.ej. con rodillos reticulados o con rodillos lisos; el adhesivo puede proyectarse desde boquillas pulverizadoras o bien puede aplicarse con boquillas planas. El procedimiento de aplicación deberá elegirse en función de la viscosidad del adhesivo.

Con la elección de los adhesivos de laminación de 1 componente, reticulables, de la invención, es posible conseguir una viscosidad baja para la aplicación. Para ello, el adhesivo idóneo de la invención presentará una viscosidad baja, con lo cual será posible una aplicación en forma de grosores finos de capa, comprendidos entre 1 y 25  $\mu\text{m}$ , en especial entre 2 y 15  $\mu\text{m}$ .

La fabricación de la lámina multicapa se realiza por ensamblado de una lámina recubierta con el adhesivo y una segunda lámina. Es posible también en pegado de dos láminas recubiertas, pero es menos preferido. El pegado puede realizarse aplicando presión y una temperatura elevada. Eventualmente pueden pegarse varias láminas entre sí. Los expertos ya conocen estos procedimientos de laminación.

El adhesivo de la invención puede utilizarse en especial como adhesivo de laminación (doblado, contracolado). Se aplica una capa fina del adhesivo sobre una lámina. Inmediatamente después se evaporan los disolventes que contiene, a continuación se coloca la segunda lámina sobre la capa de adhesivo y se aplica una presión para el prensado. Con la composición de la invención es posible utilizar como disolventes alcoholes de peso molecular bajo, por ejemplo metanol, etanol o propanol, estos disolventes son menos críticos según la legislación alimentaria que otros disolventes. Gracias al procedimiento de la invención puede reducirse la cantidad de otros disolventes o incluso evitarse.

Gracias a la elección de la reticulación preferida a través de los grupos alcoxilano es posible reticular rápidamente el adhesivo. De este modo la reacción no genera burbujear, que son inevitables en el caso de los adhesivos basados en sistemas muy reactivos de isocianato. Los adhesivos de la invención tienen la ventaja de que los disolventes necesarios no tienen que secarse. De este modo se simplifica el procedimiento de producción, de almacenaje y de aplicación de los adhesivos de la invención. Otra ventaja del adhesivo de laminación de la invención estriba en la buena flexibilidad. Se ha constatado que adhesivo de la invención tiene una  $T_g$  predeterminada, que permite conseguir después de la reticulación una lámina multicapa pegada flexible.

La  $T_g$  del adhesivo reticulado deberá situarse entre  $-15$  y  $+30^\circ\text{C}$ , en especial entre  $-10$  y  $+20^\circ\text{C}$ . Como estado reticulado sin disolventes deberá considerarse una muestra del adhesivo completo de menos de 0,5 g, que se haya calentado con una velocidad de  $10^\circ\text{K}$  por minuto de 0 a  $200^\circ\text{C}$ . A continuación puede determinarse la  $T_g$  del material reticulado por calorimetría DSC. Es también objeto de la invención una lámina multicapa que se ha pegado con un adhesivo de laminación apropiado de la invención, pudiendo emplearse como sustratos las láminas de plástico ya conocidas, por ejemplo las láminas de polipropileno, polietileno, poliéster, PVC, poliamida y otras. Sobre esta lámina se genera una capa continua del adhesivo de la invención, que inmediatamente después de la aplicación se pega con una segunda lámina, igual o diferente. Aparte de las láminas de dos capas es también posible generar una lámina multicapa con pasos adicionales de transformación. En una forma de ejecución de la invención se pegan láminas traslúcidas, para ello es conveniente que el adhesivo de la invención sea también traslúcido y no coloreado.

En estas láminas multicapa pueden estar presentes también otras capas, por ejemplo de papel, películas metálicas u otras capas barrera. Estas láminas multicapa pueden seguir procesándose rápidamente después del pegado, porque existe una adherencia inicial elevada y una reticulación rápida. Se puede prescindir de un almacenado costoso, esperando que se produzca la reticulación o las reacciones secundarias.

El adhesivo de la invención genera una buena adherencia entre las distintas capas. Después de la reticulación es en especial transparente, es decir, incoloro y traslúcido, por ejemplo en grosores de capa de hasta 0,5 mm. No presenta burbuja ni zonas defectuosas en la capa del adhesivo. Por ello es especialmente indicado como adhesivo de lamina-

ción para el pegado de sustratos flexibles de tipo lámina.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1 Poliéster

Se fabrica un poliéster de ácido adípico y ácido isoftálico con etilenglicol. El poliéster tiene un peso molecular aprox. de 2000 g/mol. El índice de OH es aprox. de 58, el índice de acidez es menor que 2. La  $T_g$  es aprox. de  $-30^\circ\text{C}$ .

#### 10 Ejemplo 2 Poliéster

Se fabrica un poliéster de ácido adípico, ácido isoftálico, ácido azelaico y ácido ftálico con dietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol. El poliéster tiene un peso molecular de 5100 g/mol. El índice de OH del poliéster es aprox. de 22. La  $T_g$  es aprox. de  $-24^\circ\text{C}$ .

#### 15 Ejemplo 3 Poliéster

Se fabrica un poliéster de ácido sebáico y ácido isoftálico con neopentilglicol. El poliéster tiene un peso molecular aprox. de 2000 g/mol. El índice de OH es aprox. de 60, el índice de acidez es menor que 2.

#### 20 Ejemplo 4

Se disuelven 57 partes del poliéster 3 en 33 partes de acetato de etilo y se hacen reaccionar con 6,5 partes de TDI. Después se añaden 3,0 partes de la bis(3-trietoxisililpropil)amina. El adhesivo resultante tiene un contenido de sólidos del 65 %. La viscosidad es de 5400 mPas ( $20^\circ\text{C}$ ). Una probeta reticulada del adhesivo tiene una temperatura de transición vítrea de  $1^\circ\text{C}$ .

#### 25 Ejemplo 5

Se disuelven 51,5 partes del poliéster 1 en 38,5 partes de acetato de etilo y después se hacen reaccionar con 6 partes de TDI 80. A continuación se añaden 4,3 partes de la bis(3-trietoxisililpropil)amina. El producto resultante tiene un contenido de sólidos del 62 %. No contiene más grupos isocianato. La viscosidad es aprox. de 1400 mPas ( $20^\circ\text{C}$ ). La  $T_g$  (del producto reticulado) es de  $-2^\circ\text{C}$ .

#### 35 Ejemplo 6

Se disuelven 63,0 partes del poliéster 2 en 30,0 partes de acetato de etilo y después se hacen reaccionar con 3,45 partes de TDI 100 y 4,15 partes de la bis(3-trietoxisililpropil)amina. El producto resultante tiene un contenido de sólidos del 70 %. No contiene más grupos isocianato. La viscosidad es aprox. de 7750 mPas ( $20^\circ\text{C}$ ). La  $T_g$  (del producto reticulado) es de  $+4^\circ\text{C}$ .

#### 40 Ejemplo 7

Se disuelven 61,2 partes del poliéster 2 en 34,5 partes de acetato de etilo y después se hacen reaccionar con 5,0 partes de TDI 100 y 1,4 partes del N-ciclohexilaminometildietoxisilano. El producto resultante tiene un contenido de sólidos del 65 %. No contiene más grupos isocianato. La viscosidad es aprox. de 6700 mPas ( $20^\circ\text{C}$ ).

### Pegado

50 Se diluyen los adhesivos con 20 partes de EtOH (+ 5% de agua). Con ello, la viscosidad se sitúa por debajo de 800 mPas ( $20^\circ\text{C}$ ). Se recubren láminas basadas en PE con los adhesivos de los ejemplos de 4 a 7 de la invención mediante una rasqueta. El grosor de capa es de 5  $\mu\text{m}$ . De igual manera se recubre otra lámina con un grosor de capa de 10  $\mu\text{m}$ . La superficie recubierta se calienta a  $30^\circ\text{C}$  durante aprox. 1 min para que se ventile. A continuación se coloca sobre la lámina recubierta una segunda lámina de OPP y se comprimen una contra la otra mediante un rodillo. Pasadas 12 horas se determina la unión pegada de los dos sustratos de tipo lámina. En todos los casos se pone de manifiesto que existe una buena adherencia entre ellos.



**REIVINDICACIONES**

1. Adhesivo de laminación de 1 componente, reticulable, que contiene:
- 5 a) del 25 al 80 % en peso de prepolímeros poliéster, prepolímeros poliéter y/o prepolímeros poliuretano, que tengan por lo menos dos grupos silano reticulables,  
 b) del 75 al 20 % en peso de disolventes orgánicos de un punto de ebullición de hasta 130°C,  
 c) del 0 al 15 % en peso de aditivos,  
 dicho prepolímero tiene un peso molecular de 2000 bis 30000 g/mol, la viscosidad del adhesivo se sitúa entre 50 y  
 10 20000 mPas (según norma DIN ISO 2555), medida entre 15 y 45°C, y el adhesivo reticulado tiene una temperatura de transición vítrea de -15 a 30°C (medida por DSC).
2. Adhesivo de 1 componente según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea por lo menos un prepolímero poliéster o un prepolímero poliuretano, obtenido a partir de poliesterpolioles que contienen por lo menos dos  
 15 grupos OH, y tiene un peso molecular de 400 a 20000 g/mol.
3. Adhesivo de 1 componente según la reivindicación 2, caracterizado porque el prepolímero poliéster se obtiene a partir de poliesterpolioles por reacción con un exceso molar de diisocianatos para generar un prepolímero de poliéster-NCO, a continuación se hacen reaccionar todos los grupos NCO del prepolímero-NCO con alquil-alcoxisilanos  
 20 provistos de sustituyentes nucleófilos.
4. Adhesivo de 1 componente según la reivindicación 2, caracterizado porque el prepolímero se obtiene a partir de poliesterpolioles que se hacen reaccionar con alquil-alcoxisilanos sustituidos por NCO.
- 25 5. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque se emplea un prepolímero de poliéter obtenido a partir de polieterpolioles por reacción con diisocianatos para generar un prepolímeros provisto de grupos NCO y posterior reacción parcial o exclusivamente con alquil-alcoxisilanos sustituidos por grupos nucleófilos.
- 30 6. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el adhesivo contiene por lo menos un 50 % de prepolímeros basados en poliesterpolioles, porcentaje referido a la cantidad total de los prepolímeros.
- 35 7. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque para la obtención de los prepolímeros se utilizan aminosilanos, en especial alfa-aminosilanos.
8. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el prepolímero contiene grupos trialcoxisilano, en especial grupos trietoxisilano.
- 40 9. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el adhesivo contiene hasta un 50 % en peso de alcoholes y/o del 0,1 al 8 % en peso de agua, porcentajes referidos al peso del adhesivo.
- 45 10. Adhesivo de 1 componente una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aditivos se eligen entre catalizadores, estabilizadores, adherentes, pigmentos y cargas de relleno.
11. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el adhesivo no contiene catalizadores de estaño, en especial no contiene catalizadores de metales pesados.
- 50 12. Adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el adhesivo contiene aminas volátiles.
13. Uso del adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones de 1 a 12 para el pegado de sustratos flexibles de tipo lámina.
- 55 14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque como sustratos de tipo lámina se pegan láminas de polímeros, láminas de papel, láminas metálicas y láminas tratadas superficialmente, en especial para la fabricación de láminas multicapa en la industria del envase y embalaje.