

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 504 093**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2011 E 11706813 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2542604**

54 Título: **Adhesivo termoplástico que presenta grupos iónicos**

30 Prioridad:

05.03.2010 DE 102010002622

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

08.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÖLLER, THOMAS;
LACK, MELANIE;
KRLEJOVA, ANDREA y
DAVIS, RIJU**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 504 093 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 termoplástico que presenta grupos iónicos

5 La invención se refiere a adhesivos termoplásticos que pueden reticularse mediante radiación con buena adherencia a base de poliuretanos reactivos, que pueden usarse por ejemplo para la adhesión de láminas sobre distintos sustratos.

10 Generalmente se conocen adhesivos de curado mediante radiación. A este respecto se reticular por ejemplo adhesivos que pueden fluir, con frecuencia poco viscosos mediante polimerización por radicales o catiónica y se producen adhesivos por contacto o capas sólidas adheridas. Los polímeros deben adaptarse a las superficies de sustrato para garantizar una buena adherencia.

15 Un campo de aplicación son adhesivos para la adhesión de etiquetas de plástico sobre envases, por ejemplo botellas o latas. Para garantizar una buena adherencia sobre el sustrato se usan con frecuencia etiquetas contraíbles en forma de cartucho. Se conocen máquinas y procedimientos para aplicar tales etiquetas circundantes sobre objetos simétricos en rotación. A este respecto se fabrican estas etiquetas mediante adhesión. A este respecto se aplican en la mayoría de los casos capas de adhesivo delgadas.

20 Los adhesivos termoplásticos de curado mediante radiación se conocen por ejemplo por el documento DE 4041753 A1 o el documento WO 02/34858. En éstos se describen masas de revestimiento que pueden polimerizarse en dos etapas a base de uretano que se solidifican mediante un contenido en grupos acrilato que pueden polimerizarse mediante UV en el contexto de una primera etapa de curado, y en una segunda etapa posterior se realiza una reticulación irreversible por medio de grupos isocianato. Para la reducción de la viscosidad se añaden al adhesivo
25 acrilatos monofuncionales como diluyentes reactivos. Sin embargo, los adhesivos que contienen isocianato pueden ser saludablemente cuestionables.

30 En el documento EP 1262502 se describe un polímero lineal que presenta una cadena principal de poliéster, en un extremo de cadena contiene un doble enlace insaturado, en el otro extremo un alcohol añadido mediante reacción. No se describe allí ningún adhesivo que lleve los grupos iniciadores añadidos mediante reacción al polímero base.

35 En el documento DE 102007015801 se describen adhesivos que pueden usarse como adhesivo para la adhesión de etiquetas. A este respecto también prepolímeros que pueden reticularse mediante radiación, que se preparan a base de prepolímeros de poliéter o poliéster-poliuretano. Se describen sólo polioles habituales, no se describe una estructura específica de cadenas poliméricas que presentan grupos aniónicos o catiónicos.

40 Se conocen adhesivos de reticulación mediante UV también a partir del documento WO 2005/105857. Allí se describen productos de reacción de un poliésterdiol, un poliéterpoliol junto con un acrilato con funcionalidad OH que se hacen reaccionar con poliisocianatos. Estos prepolímeros se mezclan entonces con acrilatos monoméricos e iniciadores y se usan como adhesivo reactivo.

45 Los adhesivos que pueden reticularse mediante radiación conocidos tienen sin embargo el inconveniente de que puede mejorarse la adherencia a sustratos de plástico. Cuando actúan sobre el punto adherido regularmente distintas influencias ambientales, por ejemplo en caso de una exposición en puntos accesibles a las condiciones atmosféricas diurnas, puede mejorarse aún la adhesión. Además es habitual para la adhesión de etiquetas aplicar el adhesivo únicamente en capa delgada. Una reticulación también en capa gruesa con buena fuerza de adhesión y adhesión elástica con frecuencia no puede conseguirse.

50 Por tanto es objetivo de la presente invención un adhesivo que pueda curarse mediante radiación, en el que la adhesión tras la reticulación permita una carga permanente también con sollicitación térmica variable y que se caracterice por una buena adherencia a superficies de plástico. Además, el adhesivo debe poder aplicarse y reticularse también en capa más gruesa.

55 El objetivo se soluciona mediante la facilitación de un adhesivo termoplástico de reticulación mediante radiación de acuerdo con las reivindicaciones. A este respecto se facilita un adhesivo termoplástico que puede reticularse mediante radiación, que contiene más del 30 % en peso con respecto al adhesivo termoplástico al menos de un polímero de poliuretano que presenta al menos un grupo reactivo que puede polimerizarse mediante radiación, preparado mediante reacción a) de un prepolímero de PU reactivo con dos o tres grupos NCO por molécula así como al menos un grupo carboxilo o un grupo amino terciario preparado a partir de - i) una mezcla de al menos un poliol di- o trifuncional seleccionado de poliéterpolioles o poliésterpolioles con una masa molar entre 200 y 5000 g/mol junto con un componente diol que presenta adicionalmente aún un grupo carboxilo o un grupo amino terciario, que se ha hecho reaccionar con - ii) un exceso al menos de un di- o triisocianato con un peso molecular por debajo de 500 g/mol, b) del 20 % al 98 % en mol al menos de un compuesto de bajo peso molecular (B) que contiene un doble enlace que puede polimerizarse por radicales y un grupo que reacciona con un grupo NCO, y c) del 0 % al 50 % en mol al menos de un compuesto (C) que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos NCO, pero ningún grupo que puede polimerizarse en condiciones radicalarias, con un peso molecular de 32 a 5000 g/mol y d) del 2 %
60
65

al 50 % en mol al menos de un fotoiniciador radicalario (D) que presenta un grupo OH primario o secundario, refiriéndose las indicaciones a los grupos NCO del prepolímero de PU y la suma de B, C, D debe resultar el 100 % en mol, así como eventualmente otros coadyuvantes.

- 5 Otro objeto de la invención es el uso de tales adhesivos termoplásticos con grupos funcionales que pueden reticularse mediante radiación para la adhesión de láminas sobre bases minerales. Otro objeto de la invención es el uso de tales adhesivos termoplásticos para la adhesión sobre superficies de plástico.

10 El adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención está compuesto esencialmente de un polímero de PU que presenta de manera terminal dobles enlaces reactivos que pueden reticularse mediante radiación. Además, el polímero de PU contiene iniciadores unidos químicamente. La estructura de polímero debe contener además grupos iónicos o grupos que pueden convertirse en grupos iónicos. En otra forma de realización, el prepolímero de PU contiene adicionalmente extremos de cadena polimérica libres, que no pueden reticularse. El polímero de PU se prepara a partir de un prepolímero de poliuretano reactivo frente a NCO.

15 El prepolímero de poliuretano A) como base para las otras reacciones se prepara mediante reacción de componentes diol y/o componentes triol con compuestos de di- o tri-isocianato. A este respecto se seleccionan las proporciones de cantidad de modo que se obtienen prepolímeros con funcionalidad NCO de manera terminal. Como componente adicional deben estar contenidos compuestos de diol que presentan adicionalmente aún un grupo amino terciario o un grupo ácido carboxílico o sulfónico. En particular, los prepolímeros de PU deben ser lineales, es decir se preparan predominantemente de dioles y diisocianatos. Es posible un uso adicional de proporciones bajas de polioles trifuncionales o isocianatos. Los polioles y poliisocianatos que pueden usarse en la síntesis de los prepolímeros se conocen por el experto.

25 A este respecto se trata de los di- o triisocianatos monoméricos conocidos para aplicación de adhesivo. Los ejemplos de poliisocianatos monoméricos adecuados son 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-, 2,4- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), alofanatos del MDI, xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetandiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetandiisocianato, 4,4'-dibencilendiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-tri-metilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-di-isocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), dicitlohexilmetandiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilendiisocianato, éster de bis-isocianatoetilo de ácido ftálico, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, ácido graso dimérico-diisocianato. Son especialmente adecuados los isocianatos alifáticos tales como hexametilendiisocianato, undecan-, dodecametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexan-2,3,3-trimetilhexametileno, 1,3- o 1,4-ciclohexandiisocianato, 1,3- o 1,4-tetrametilxililendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4-dicitlohexilmetandiisocianato, éster de lisina-diisocianato o tetrametilxililendiisocianato (TMXDI).

40 Como isocianatos trifuncionales son adecuados poliisocianatos que se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino. Los isocianatos adecuados para la preparación de trímeros son los diisocianatos mencionados ya anteriormente, prefiriéndose especialmente los productos de trimerización de HDI, TMXDI o IPDI.

45 En una forma de realización especial pueden estar contenidos también poliisocianatos con estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxatiazindiona y/o oxadiazintriona. Se prefieren prepolímeros de PU a base de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos o de oligómeros a base de HDI, IPDI y/o 2,4'- o 4,4'-diisocianatodicitlohexilmetano.

50 Como polioles di-funcionales o tri-funcionales pueden seleccionarse los polioles conocidos con un peso molecular de hasta 20000 g/mol. Éstos deben seleccionarse por ejemplo a base de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliacrilatos o poliamidas, debiendo presentar estos polímeros adicionalmente grupos OH. Se prefieren polioles que presentan grupos OH terminales.

55 Los poliésteres adecuados en el contexto de la presente invención como polioli para la preparación del prepolímero de PU pueden obtenerse mediante policondensación de componentes ácido y alcohol, en particular mediante policondensación de un ácido policarboxílico o de una mezcla de dos o más ácidos policarboxílicos y un polioli o una mezcla de dos o más polioles. Como ácido policarboxílico son adecuados aquellos con un cuerpo base alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico. Eventualmente pueden usarse en lugar de los ácidos carboxílicos libres también sus anhídridos de ácido o sus ésteres con monoalcoholes C₁₋₅ para la policondensación.

60 Como dioles para la reacción con los ácidos policarboxílicos pueden usarse una multiplicidad de polioles. Por ejemplo son adecuados polioles alifáticos con 2 a 4 grupos OH primarios o secundarios por molécula y de 2 a 20 átomos de C. Igualmente pueden usarse de manera proporcional alcoholes con funcionalidad superior. Otros poliésteroles pueden prepararse a base de policaprolactonas. Los procedimientos para la preparación de tales poliésterpolioles son conocidos por el experto y estos productos pueden obtenerse comercialmente. Una forma de

realización especial de la invención usa en la síntesis del prepolímero de PU poliésterdioles, que adicionalmente contienen aún grupos carboxilo. Tales poliésteres pueden obtenerse por ejemplo mediante el uso de bajas proporciones de ácidos tricarbóxicos en la síntesis.

5 Además pueden usarse como poliol poliéterpolioles. Los poliéterpolioles se obtienen preferentemente mediante reacción de polioles de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de dos a cuatro átomos de C. Son adecuados por ejemplo los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol o los butanodiolos isoméricos con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Son adecuados también productos de reacción de alcoholes polifuncionales tales como glicerina, trimetiloletano o
10 trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar con los óxidos de alquileo mencionados para dar poliéterpolioles. Puede tratarse de polímeros estadísticos o de copolímeros de bloque. Son especialmente adecuados los poliéterpolioles que pueden obtenerse a partir de las reacciones mencionadas con un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 20.000 g/mol, preferentemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 6.000 g/mol.

15 Otros polioles adecuados pueden prepararse a base de poliacrilatos. A este respecto se trata de polímeros preparados mediante polimerización de poli(ésteres (met)acrílicos). Eventualmente pueden estar contenidos también otros monómeros que pueden copolimerizarse en proporciones bajas. Los acrilatos de acuerdo con la invención deben presentar dos grupos OH. Éstos pueden estar presentes preferentemente de manera terminal en el polímero.
20 El experto conoce tales poli(met)acrilatos con funcionalidad OH.

Otra clase adecuada de polioles son poliolefinas con funcionalidad OH. El experto conoce las poliolefinas y pueden generarse en muchas masas moleculares. Tales poliolefinas a base de etileno, propileno o α -olefinas de cadena superior como homopolímero o copolímero pueden funcionalizarse o bien mediante copolimerización de monómeros
25 que contienen grupos funcionales o mediante reacciones de injerto. Otra posibilidad consiste en que estos polímeros base se dotan posteriormente de grupos con funcionalidad OH por ejemplo mediante oxidación. En otra forma de realización, las poliolefinas presentan adicionalmente grupos COOH. Estos pueden introducirse mediante reacción en los polímeros por ejemplo mediante copolimerización o mediante injerto con anhídrido maleico.

30 Los polioles adecuados de acuerdo con la invención para la preparación de los prepolímeros de PU deben presentar un peso molecular entre 200 y 20000 g/mol. En particular, el peso molecular debe ser inferior a 12000 g/mol. En el caso de poliéterpolioles, el peso molecular debe ser en particular entre 400 y 12000 g/mol. En el caso de poliésterpolioles, el peso molecular debe ser preferentemente entre 600 y 2500 g/mol (peso molecular promediado en número, M_n , tal como puede determinarse mediante CPG, patrón de poliestireno). En particular son adecuados poliéterpolioles, poliésterpolioles lineales o mezclas de los mismos.
35

De acuerdo con la invención es necesario que junto con los polioles anteriormente mencionados se usen otros compuestos de bajo peso molecular dos grupos que reaccionan con isocianatos, que adicionalmente contienen al menos un grupo iónico o un grupo que puede convertirse en grupos iónicos. A este respecto puede tratarse de
40 compuestos que presentan un peso molecular de aproximadamente 90 a 1000 g/mol, en particular por debajo de 500 g/mol. Preferentemente deben estar contenidos dos grupos OH. Otra forma de realización contiene dos grupos NRH. En formas de realización menos preferentes pueden estar contenidos también grupos SH. Es ventajoso cuando se trata de grupos primarios por ejemplo grupos OH.

45 Como grupo iónico o grupo que puede convertirse en un grupo iónico son adecuados preferentemente grupos amino terciario o grupos carboxilo, ácido fosfónico, ácido fosfórico o ácido sulfónico. Pueden encontrarse de uno a tres grupos, preferentemente un grupo, en particular un grupo carboxilo. Los ejemplos de tales compuestos son ácidos hidroxialcanocarboxílicos, tales como ácido hidroxiacético, ácido 2- o 3-hidroxiopropanoico, ácido mandélico, ácido 2-, 3- o 4-hidroxiбутаноico, ácido hidroxisobutanoico, ácido hidroxipentanoico, ácido hidroxisopentanoico, ácido
50 hidroxihexanoico, ácido hidroxidodecanoico, ácido hidroxipentadecanoico, ácido hidroxihexadecanoico o ácido ricínico. Además son posibles ácidos dihidroxialcanocarboxílicos, tales como ácido dimetilolpropiónico (DMPA). DMPA se prefiere especialmente. Además son posibles ácidos carboxílicos con dos grupos OH fenólicos, tales como ácido dihidroxibenzoico o ácidos dihidroxidi-carboxílicos, tal como ácido tartárico. Además son posibles ácidos sulfónicos, tales como ácido 3-aminopropanosulfónico, ácido N-3-(2-aminoetil)-aminopropil-sulfónico, ácido 2,5-dihidroxi-bencenosulfónico, ácido 4,5-dihidroxi-1,3-bencendisulfónico o sus sales, ácidos fosfónicos, tales como ácido 3-aminopropanofosfónico, ácido 1-hidroxi-etilidendifosfónico o ácido N-(2-hidroxi-etil)-iminobis-(metilfosfónico). Además son posibles alquildialcanolaminas, tales como alquildimetanolaminas, alquildietanolaminas, alquildipropilaminas. Los ejemplos son N-metildietanolamina, N-metildipropilamina, N-(2,3-dihidroxipropil)-piperidina. Preferentemente se usan N-alquil-dialcanolaminas o en particular ácidos dihidroxicarboxílicos. Existe únicamente un tipo de un grupo iónico, preferentemente se hace reaccionar sólo un compuesto. Mediante la elección de los compuestos y las condiciones de reacción se garantiza que esencialmente reaccionan sólo los grupos OH o grupos NHR con los isocianatos.
60

La cantidad de los grupos iónicos adicionales se selecciona de modo que en el prepolímero obtenido están contenidos de 0,05 a 1 mmol/g, preferentemente de 0,07 a 0,7 mmol/g, de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,5 mmol/g de grupos ácido o amino terciario. Una forma de realización de la invención opera de modo que en la
65

síntesis de los prepolímeros se hacen reaccionar los compuestos que contienen grupos iónicos en mezcla con los polioles. Otra forma de realización prepara en primer lugar prepolímeros que se hacen reaccionar a continuación en otras etapas de reacción con los compuestos difuncionales con grupo ácido o amino adicional y se alargan en su cadena.

5 Preferentemente se preparan prepolímeros a partir de los poliisocianatos y polioles mencionados a base de poliéterdioles y/o poliésterdioles. En particular deben usarse mezclas de dos tipos de polioliol en la síntesis. Una forma de realización contiene grupos amino terciario en la cadena, otra forma de realización preferente grupos carboxilo. Los prepolímeros de PU reactivos producidos A) son reactivos frente a NCO y llevan 3 o preferentemente 2 grupos isocianato.

10 La reacción de los polioles con los poliisocianatos puede realizarse por ejemplo en presencia de disolventes, preferentemente se trabaja sin embargo en forma libre de disolvente. Para la aceleración de la reacción se eleva habitualmente la temperatura, por ejemplo entre 30 °C y 130 °C, preferentemente de 35 °C a 100 °C, en particular de 40 °C a 80 °C. Eventualmente pueden añadirse a la mezcla de reacción catalizadores habituales en la química de poliuretano para la aceleración de la reacción. Se prefiere la adición de dilaurato de dibutilestano, dineodecanoato de dimetilestano o diazabiciclooctano (DABCO). A este respecto, la cantidad debe ascender a de aproximadamente el 0,001 % en peso a aproximadamente el 0,1 % en peso del prepolímero.

20 En otra reacción se hacen reaccionar los grupos NCO de manera proporcional con compuestos B) que llevan un grupo funcional que puede reaccionar con isocianatos y como grupo funcional adicional presenta un doble enlace que puede reticularse mediante polimerización por radicales. Éstos tienen habitualmente un peso molecular inferior a 1500 g/mol.

25 Los ejemplos de tales compuestos son ésteres de ácidos carboxílicos α - β -insaturados con alcoholes de bajo peso molecular en particular alifáticos que llevan en el resto alquilo aún otro grupo OH. Los ejemplos de tales ácidos carboxílicos con ácidos acrílicos, ácido metacrílico, ácidos crotonícos, ácido itacónico, semiésteres de ácido fumárico y ácido maleico. Los correspondientes ésteres que llevan grupos OH de ácido (met)acrílico son por ejemplo 2-hidroxiethyl(met)acrilamida, (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, (met)acrilato de 2-hidroxiisopropilo, (met)acrilato de 3-hidroxiisopropilo, 3-hidroxiisopropil(met)acrilamida, N-hidroxiethyl(met)acrilamida, productos de reacción de éteres o ésteres de glicidilo con ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo productos de reacción de ésteres glicidílicos de ácido versático con ácido acrílico o metacrílico, aductos de óxido de etileno o óxido de propileno en ácido (met)acrílico, productos de reacción de hidroxilacrilatos con ϵ -caprolactona o productos de transesterificación parcial de polialcoholes, tales como pentaeritritol, glicerina o trimetilolpropano, con ácido (met)acrílico.

35 La cantidad del compuesto con funcionalidad OH con dobles enlaces que pueden polimerizarse por radicales se selecciona de modo que se usan del 20 % al 98 % en mol, en particular del 22 % al 90 % en mol, preferentemente del 25 % al 85 % en mol con respecto a los grupos NCO del prepolímero de PU. Una forma de realización preferente usa una mezcla de ésteres de metacrilato y acrilato, constituyendo en particular la proporción de acrilatos al menos el 20 % en mol, en particular al menos el 25 % en mol de la mezcla.

40 Además es posible que el prepolímero de PU reactivo con NCO se haga reaccionar con al menos un compuesto C) que presenta al menos un grupo reactivo con isocianatos, además no tiene ningún otro grupo que pueda polimerizarse en condiciones radicalarias. Los ejemplos de tales grupos reactivos con isocianatos son grupos OH, SH o NHR. Estos compuestos C) deben presentar un peso molecular entre 32 y 10000 g/mol, en particular entre 40 y 4000 g/mol.

50 Los compuestos monofuncionales adecuados son por ejemplo alcoholes con 1 a 36 átomos de C, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol y homólogos superiores, así como los correspondientes tiocompuestos, por ejemplo con un peso molecular entre 40 y 1000 g/mol. Además pueden usarse también polímeros con funcionalidad monohidroxilo o monoamino con un peso molecular inferior a 10000 g/mol, en particular de 1000 y 4000 g/mol. También son posibles mezclas de componentes de bajo peso molecular y poliméricos. En particular, el grupo funcional debe ser un grupo OH.

55 También son adecuados compuestos con funcionalidad superior. Los ejemplos de ello son dioles, trioles o polioles, preferentemente dioles o trioles, en particular dioles. Los compuestos adecuados son por ejemplo polioles con 2 a 44 átomos de C, por ejemplo etilenglicol, propanodiol, butanodiol y homólogos superiores, así como los correspondientes tiocompuestos. Las cantidades de estos polioles se seleccionan en esta forma de realización de modo que existe un exceso molar adecuado de esta funcionalidad reactiva con respecto a los grupos NCO. Puede realizarse un alargamiento de la cadena de los prepolímeros de NCO, sin embargo preferentemente debe hacerse reaccionar sólo un grupo OH, y se obtienen grupos OH libres. A este respecto, el peso molecular de este compuesto con funcionalidad superior C) debe ascender a hasta 10000 g/mol, en particular de 200 a hasta 3000 g/mol. Pueden usarse también polímeros de SH o NH. La cantidad del componente C) debe ascender a del 0 % al 50 % en mol, en particular del 2 % al 35 % en mol.

65

Como parte constituyente adicional necesaria añadida mediante reacción al prepolímero se usa un fotoiniciador (D) que con irradiación con luz de una longitud de onda de aproximadamente 215 nm a aproximadamente 480 nm para ello puede iniciar una polimerización radicalaria de dobles enlaces olefínicamente insaturados. En el contexto de la presente invención son adecuados básicamente todos los fotoiniciadores habituales en el comercio que son compatibles con el adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención.

Por ejemplo éstos son todas las sustancias de fragmentación de Norrish tipo I y de Norrish tipo II. Los ejemplos de ello son fotoiniciadores de la serie Kayacure (fabricante Nippon Kayaku), Trigonal 14 (fabricante: Akzo), fotoiniciadores de la serie Irgacure[®], Darocure[®] (fabricante: Ciba-Geigy), serie Speedcure[®] (fabricante Lambson), serie Esacure (fabricante: Fratelli Lamberti) o Fi-4 (fabricante Eastman).

De estos iniciadores se seleccionan de acuerdo con la invención aquéllos que tienen al menos un grupo OH reactivo con grupos NCO, por ejemplo un grupo OH primario o secundario, en particular un grupo OH alifático. A este respecto, este grupo OH debe reaccionar con una parte de los grupos NCO del prepolímero de PU y debe encontrarse unido al polímero. La cantidad de los iniciadores reactivos debe ascender al menos al 1 % en mol con respecto a los grupos NCO del prepolímero de PU, en particular entre el 4 % y el 50 % en mol, preferentemente entre el 10 % y el 30 % en mol.

El iniciador seleccionado se añade en el contexto de la síntesis de polímero, debiendo resultar entonces la suma de los componentes B, C, D el 100 % en mol con respecto a los grupos NCO del prepolímero de PU. El experto conoce los procedimientos de reacción para la reacción de los prepolímeros de PU reactivos. A este respecto puede tener lugar una reacción en mezcla, o las partes constituyentes se hacen reaccionar sucesivamente. Tras la reacción se obtienen polímeros de PU estadísticamente funcionalizados.

El polímero de PU debe presentar un peso molecular inferior a 200.000 g/mol, en particular entre 1000 y 100.000 g/mol, preferentemente entre 2000 y 50.000 g/mol, en particular por debajo de 20.000 g/mol. El polímero de PU debe estar esencialmente libre de grupos isocianato, es decir tras la reacción de conversión deben estar contenidas tan sólo trazas de grupos NCO que no han reaccionado. La cantidad debe ascender a por debajo del 0,1 % (con respecto al prepolímero), de manera especialmente preferente inferior al 0,05 %.

Adicionalmente, el adhesivo termoplástico puede contener aún proporciones de diluyentes reactivos. Como diluyente reactivo son adecuados especialmente aquellos compuestos que presentan uno o varios grupos reactivos funcionales que pueden polimerizarse mediante irradiación con luz UV o con chorros de electrones.

En particular son adecuados ésteres de acrilato o metacrilato difuncionales o con funcionalidad superior. Tales ésteres de acrilato o metacrilato comprenden por ejemplo ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con polioles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos o ésteres de acrilato de poliéteralcoholes. Ciertos compuestos igualmente adecuados son por ejemplo los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico de los monoalcoholes C₄₋₂₀ aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos, lineales o ramificados o de correspondientes éteralcoholes. Los ejemplos de tales compuestos son acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo/decilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de bencilo o acrilato de 2-metoxipropilo, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como ésteres de (met)-acrilato del sorbitol y otros alcoholes de azúcar. Estos ésteres de (met)acrilato de dioles alifáticos o cicloalifáticos pueden modificarse eventualmente con un éster alifático o un óxido de alquileo. Los acrilatos modificados mediante un éster alifático comprenden por ejemplo hidroxipivalato-di-(met)acrilato de neopentilglicol, hidroxipivalato-di-(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con caprolactona y similares. Los compuestos de acrilato modificados con óxido de alquileo comprenden por ejemplo di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de etileno, di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de propileno, di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de etileno o di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de propileno, (met)acrilatos modificados con neopentilglicol, di(met)acrilatos de trimetilolpropano, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de polipropilenglicol y similares. Los monómeros de acrilato trifuncionales y con funcionalidad superior comprenden por ejemplo tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri- y tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona, tetra-(met)acrilato de pentaeritritol, tris[(met)acriloxietil]isocianurato, tris[(met)acriloxietil]isocianuratos modificados con caprolactona o tetra(met)acrilato de trimetilolpropano o mezclas de dos o más de los mismos.

Como diluyente reactivo son adecuados en particular ésteres (met)acrílicos, que contienen de tres a seis grupos (met)acrilato. La cantidad puede ascender a del 0 % al 10 % en peso, en particular más del 0,1 % en peso, preferentemente del 2 % al 5 % en peso. Estas sustancias elevan la cohesión de este adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención.

A los coadyuvantes y aditivos que pueden usarse adicionalmente en el contexto de la presente invención en el adhesivo termoplástico pertenecen por ejemplo plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, agentes adhesivos, resinas, polímeros, colorantes o cargas.

En una forma de realización, el adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención contiene al menos una resina de pegajosidad. La resina produce una pegajosidad adicional. Pueden usarse básicamente todas las resinas que sean compatibles con el adhesivo termoplástico, es decir forman una mezcla ampliamente homogénea.

5 A este respecto se trata en particular de resinas que tienen un punto de reblandecimiento de 70 °C a 140 °C (método de anillo y bola, norma DIN 52011). Éstas son por ejemplo resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, así como versiones modificadas o hidrogenadas de las mismas. Los ejemplos de ello son resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos o alicíclicos y sus derivados hidrogenados. Otras resinas que pueden usarse en el contexto de la invención son por ejemplo alcohol hidroabietílico y sus ésteres, en particular ésteres con ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico y ácido ftálico; resinas naturales modificadas tales como ácidos resínicos de resina balsámica, resina de tall-oil o resina de raíz, por ejemplo resina balsámica parcial o completamente saponificada; ésteres alquílicos de colofonio parcialmente hidrogenado eventualmente con puntos de reblandecimiento bajos tales como por ejemplo éster metílico, de dietilenglicol, de glicerina y de pentaeritritol; resinas terpénicas, en particular terpolímeros o copolímeros de terpeno, tal como estireno-terpenos, α -metil-estireno-terpenos, resinas terpénicas modificadas con fenol así como derivados hidrogenados de las mismas; copolímeros de ácido acrílico, preferentemente copolímeros de estireno-ácido acrílico y resinas a base de resinas de hidrocarburos funcionales. Las resinas tienen en general un peso molecular bajo. Pueden ser químicamente inertes, o llevan aún grupos funcionales, tales como dobles enlaces o grupos OH. La resina puede usarse en una cantidad del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 10 % al 40 % en peso con respecto al adhesivo termoplástico.

Los adhesivos de acuerdo con la invención pueden contener eventualmente también aún proporciones de agentes adhesivos. A este respecto se trata por ejemplo de compuestos de silano que presentan restos que pueden hidrolizarse, por ejemplo grupos alcoxilo, acetoxilo, halógeno, así como un sustituyente orgánico que pueden llevar también otro grupo funcional. Los ejemplos de ello son silanos con funcionalidad hidroxilo, con funcionalidad (met)acriloxilo, con funcionalidad mercapto, con funcionalidad amino o con funcionalidad epoxi, tales como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrialcoxisilano, 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano, 3-aminopropiltrialcoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrialcoxisilano, o sus análogos de alquidialcoxilo, en particular grupos metoxilo o etoxilo.

30 Como plastificantes se usan por ejemplo aceites blancos minerales medicinales, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburos parafínicos, ftalatos, adipatos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, poliisopreno hidrogenado y/o oligómeros de polibutadieno, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados. Como estabilizadores o antioxidantes que pueden usarse pueden seleccionarse fenoles, fenoles estéricamente impedidos de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles que contienen azufre y fósforo o aminas. Como pigmentos pueden seleccionarse por ejemplo dióxido de titanio, talco, arcilla y similares. Eventualmente pueden añadirse ceras al adhesivo termoplástico. A este respecto la cantidad se mide de modo que no se influya negativamente en la adhesión. La cera puede ser de origen natural o sintético.

Además pueden usarse adicionalmente fotosensibilizadores. Mediante el uso de fotosensibilizadores es posible extender la absorción de iniciadores de fotopolimerización a longitudes de onda más cortas y/o más largas y de esta manera acelerar la reticulación. La radiación de determinada longitud de onda absorbida por los mismos se transmite como energía al iniciador de fotopolimerización. Los fotosensibilizadores que pueden usarse en el contexto de la invención son por ejemplo acetofenona, tioxantanos, benzofenona y fluoresceína y sus derivados.

Eventualmente pueden encontrarse en los adhesivos de acuerdo con la invención proporciones de polímeros termoplásticos, por ejemplo puede tratarse de polímeros con un peso molecular mayor de 1000 g/mol. Éstos no contienen grupos reactivos, en otra forma de realización éstos polímeros pueden presentar grupos vinílicamente insaturados. Están contenidos por ejemplo polímeros del grupo de los poliacrilatos, polimetacrilatos y sus copolímeros, copolímeros de etileno-acrilato de n-butilo, copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polivinil-metiléter, polivinilpirrolidona, polietiloxazolininas, poliamidas, almidón o ésteres de celulosa, poliolefinas amorfas, por ejemplo polipropileno-homopolímeros, copolímeros de propileno-buteno, copolímeros de propileno-hexeno y en particular copolímeros de poli-alfa-olefina amorfa (APAO), que se preparan mediante catálisis de metaloceno.

Estas partes constituyentes poliméricas adicionales pueden estar contenidas del 0 % al 30 % en peso, en particular del 2 % al 25 % en peso en el adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención. El peso molecular asciende en general a por encima de 1000, preferentemente por encima de 10000 g/mol. El experto conoce la elección y las propiedades de los polímeros termoplásticos. En total, la suma de las partes constituyentes de adhesivo debe resultar el 100 %.

Los adhesivos termoplásticos mencionados anteriormente están libres de disolvente y pueden prepararse de manera conocida. Éstos son especialmente adecuados para el uso de acuerdo con la invención para la adhesión de sustratos de plástico.

Las formas de realización preferentes comprenden una selección de partes constituyentes adicionales, tales como

- adhesivos termoplásticos, en los que el adhesivo termoplástico está esencialmente libre de grupos isocianato,
- adhesivos termoplásticos, en los que se introduce mediante reacción N-metil- o N-etil-dietanolamina o ácido dimetilolpropiónico o ácido tartárico,
- 5 - adhesivos termoplásticos, en los que están contenidos adicionalmente polímeros a base de poliésteres, poliéteres, poliamidas o poliolefinas con grupos vinílicos, que no contienen grupos uretano,
- adhesivos termoplásticos, en los que están contenidos adicionalmente coadyuvantes, tales como resinas, estabilizadores, plastificantes así como otros fotoiniciadores,
- adhesivos termoplásticos, en los que el adhesivo termoplástico está libre de pigmentos o cargas,
- 10 - adhesivos termoplásticos, en los que la viscosidad a temperatura de aplicación asciende a de 2000 a 20000 mPas, en particular medida a 130 °C.
- adhesivos termoplásticos que contienen adicionalmente del 0,1 % al 10 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de trifuncionales a hexafuncionales. Estas formas de realización pueden encontrarse individualmente o también de manera combinada.

15 Los adhesivos termoplásticos que pueden reticularse mediante radiación de acuerdo con la invención son adecuados en particular para la adhesión de sustratos en forma de lámina con sustratos de vidrio, metal, tejido, cerámica o plástico. Los sustratos en forma de lámina pueden comprender a este respecto etiquetas, láminas, cintas de plástico, superficies de tejido o materiales similares. Los materiales de soporte de los sustratos de lámina son habitualmente delgados, flexibles y eventualmente también elásticos. A este respecto, puede tratarse por ejemplo de
20 láminas de materiales sintéticos termoplásticos tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo) o celofán.

En el uso de los adhesivos termoplásticos adecuados de acuerdo con la invención se aplican éstos en estado fundido sobre el material de soporte, en la etapa de procedimiento posterior se reticulan mediante radiación. Para un
25 procesamiento sin problemas, los adhesivos termoplásticos de acuerdo con la invención deberían presentar antes de la irradiación una viscosidad correspondientemente baja, a 130 °C ésta debe ascender habitualmente a de 500 mPas a 100000 mPas, en particular hasta 5000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield DV 2+ , husillo 27, a temperatura indicada, según la norma EN ISO 2555).

30 Los adhesivos termoplásticos de acuerdo con la invención presentan la viscosidad baja necesaria a temperaturas de procesamiento bajas, tal como se desea por ejemplo en el uso sobre sustratos sensibles a la temperatura. Las temperaturas de procesamiento se encuentran en el intervalo de 50 °C a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 70 °C a 130 °C. El procesamiento se realiza en máquinas en sí conocidas.

35 Tras la aplicación del adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención se irradia el adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención con una dosis suficiente de UV o chorros de electrones, con ello se reticula la capa de adhesivo y presenta una estabilidad mecánica y cohesión suficientes. A este respecto, la dosis de UV con respecto a la proporción de UV-C asciende a más de 10 mJ/cm², en particular más de 20 mJ/cm², preferentemente más de 30 mJ/cm².

40 Mediante la cantidad de extremos de cadena no reactivos puede verse influida la pegajosidad. Mediante la cantidad de los grupos insaturados se ve influida la cohesión del adhesivo reticulado. Esto puede reforzarse mediante la adición de diluyentes reactivos polifuncionales.

45 Una forma de uso preferente de los adhesivos termoplásticos de acuerdo con la invención es el revestimiento de láminas, cintas o etiquetas autoadhesivas compuestas de láminas de plástico con una capa de adhesivo. A este respecto se revisten cintas o láminas, por ejemplo a base de poliolefinas o poliésteres, con el adhesivo termoplástico adecuado de acuerdo con la invención y éste se reticula mediante radiación. Se obtiene en este caso mediante
50 elección de un correspondiente adhesivo una capa adhesiva por contacto permanentemente. Después pueden confeccionarse estos materiales. De esta manera pueden prepararse entonces láminas, etiquetas y cintas de pegajosidad permanente. Las superficies autoadhesivas así obtenidas pueden cubrirse eventualmente por láminas de soporte revestidas de manera antiadhesiva que se separa en un uso posterior.

Otra forma de realización usa el adhesivo de acuerdo con la invención para la adhesión de láminas en la industria de
55 la construcción. A este respecto es necesario aplicar la capa de adhesivo en grosores de capa más altos. Ésta puede ascender a de 50 a 500 µm. También en este espesor puede detectarse una reticulación mediante la radiación. Se obtienen revestimientos autoadhesivos con alta fuerza adhesiva. Por ejemplo pueden fabricarse así láminas autoadhesivas para el revestimiento de techos.

60 Las formas de realización preferentes de los procedimientos de aplicación comprende

- el uso de tales adhesivos termoplásticos para la adhesión de láminas de PE, PP, PVC, poliéster o poliamida,
- el uso de los adhesivos termoplásticos de acuerdo con la invención para la adhesión sobre sustratos de plásticos no polares, tales como polietileno, polipropileno, teflón,
- 65 - los sustratos de lámina revestidos por un lado que presentan una capa adhesiva por contacto de uno de los adhesivos de acuerdo con la invención,

- el uso para la adhesión solapante de sustratos de lámina, estando dotados éstos en la superficie adhesiva en los dos lados de sustratos enfrentados de una capa de adhesivo.

5 Los adhesivos termoplásticos libres de disolventes de acuerdo con la invención dan como resultado tras la reticulación una capa de adhesivo autoadhesiva. Esta es estable al almacenamiento y puede adherirse posteriormente. A este respecto presenta una alta fuerza de adhesión. La red producida está estructurada de manera uniforme y proporciona adhesión y cohesión mejoradas a este respecto a lo largo de un intervalo de temperatura amplio. Además es ventajoso que mediante los iniciadores añadidos mediante reacción químicamente éstos no pueden migrar o no pueden separarse en el adhesivo. Los adhesivos pueden usarse también en capa gruesa y dan como resultado una adhesión estable de manera cohesiva.

El objeto de la invención se explicará en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (comparación):

15 Aparatos: matraz de cuatro cuellos de 1 l con agitador; detector de temperatura; conexión de N₂; baño de aceite de altura regulable; bomba de vacío con trampa de enfriamiento rellena con nitrógeno.

Mezcla de reacción:

20	1.) PPG 1000	200,00 g	polipropilenglicol (índice OH = 101)
	2.) PEG 600	50,5 g	polietilenglicol (índice OH = 50)
	3.) Irganox B225	1,0 g	
	4.) IPDI	77,6 g	(isoforondiisocianato)
	5.) DBTL	0,03 g	catalizador de Sn
	6.) BHT	0,3 g	
	7.) acrilato de 2-hidroxietilo	11,3 g	
	8.) alcohol alifático	15,5 g	(peso molecular 268 g/mol, monohidroxilado)
	9.) Irgacure 2959	8,7 g	

Realización de ensayo:

25 Se dispusieron 1, 2, 3 y se calentaron hasta aproximadamente 120 °C. A continuación se aplicó vacío y se drenó a < 10 mbar durante 1 h y a continuación se aireó con nitrógeno. La temperatura se redujo hasta 99 °C, se añadió 4 y entonces se homogeneizó durante 10 min. A continuación se añadió 5. La temperatura se eleva. Tras 45 min se determinó el índice de NCO (aproximadamente el 2,47 %). Después se aireó con aire seco.

30 Se añade 6, se homogeneiza, entonces 7 y se agita a 100 °C. Se añadieron 8 y 9 y tras 1 hora se determinaron el índice de NCO y la viscosidad.

Viscosidad en masa fundida 500 mPas a 120 °C; tras almacenamiento de 48 horas a 120 °C la viscosidad ascendía a 460 mPas; NCO = 0,025 %.

35 Ensayo de desprendimiento (norma ASTM D 1876): 2,3 N

Ejemplo 2:

Aparatos: como en el ejemplo 1

40	1) PPG 1000	200,00 g	(índice de OH = 101)
	2) PPG 600	50,5 g	(índice de OH = 50)
	3) Irganox B225	1,0 g	(estabilizador)
	4) IPDI	105,5 g	(isoforondiisocianato)
	5) DBTL	0,03 g	
	6) BHT	0,4 g	
	7) acrilato de 2-hidroxietilo	10,1 g	
	8) alcohol alifático	8,0 g	(peso molecular 268 g/mol, monohidroxilado)
	9) Irgacure 2959	14,2 g	
	10) ácido dimetilolpropiónico	15,0 g	

Realización de ensayo:

45 Se dispusieron 1, 2, 3, 10 y se calentaron hasta aproximadamente 120 °C. A continuación se aplicó vacío y se drenó a < 10 mbar durante 1 h y a continuación se aireó con nitrógeno. La temperatura se redujo hasta 92 °C, se añadió 4 y entonces se homogeneizó durante 10 min. A continuación se añadió 5, la temperatura se eleva. Tras 60 min se determinó el índice de NCO (aproximadamente el 2,0%). Después se aireó con aire seco.

ES 2 504 093 T3

Se añadió 6, se homogeneizó, entonces 7 y se agitó a 100 °C. Tras 30 min se añadieron 8 y 9 y tras 1 hora se determinó el índice de NCO y la viscosidad. Viscosidad en masa fundida 1500 mPas a 120 °C; tras almacenamiento de 48 horas a 120 °C la viscosidad ascendía a 1850 mPas; NCO = 0,03 %.

5 Ejemplo 3:

Aparatos: como en el ejemplo 1

1.) PPG 1000	205 g	(índice de OH = 101)
2) PPG 600	51,0 g	(índice de OH = 50)
3) Irganox B225	1,0 g	
4) IPDI	110,5 g	(isoforondiisocianato)
5) DBTL	0,02 g	
6) BHT	0,4 g	
7) acrilato de 2-hidroxietilo	1,6 g	
8) alcohol alifático	2,2 g	(peso molecular 268 g/mol, monohidroxilado)
9) Irgacure 2959	1,2 g	
10) N-metildietanolamina	15,5 g	

10 Realización de ensayo:

Se dispusieron 1, 2, 3, 10, y se calentaron hasta aproximadamente 120 °C. A continuación se aplicó vacío y se drenó a < 10 mbar durante 1 h y a continuación se aireó con nitrógeno. La temperatura se redujo hasta 92 °C, se añadió 4 y entonces se homogeneizó durante 10 min. A continuación se añadió 5, la temperatura se eleva. Tras 60 min se determina el índice de NCO (aproximadamente el 0,3 %). Después se aireó con aire seco.

Se añadió 6, se homogeneizó, entonces 7 y se agitó a 100 °C. Tras 30 min se añadieron 8 y 9 y tras 1 hora se determinó el índice de NCO y la viscosidad. Viscosidad en masa fundida 1600 mPas a 120 °C; tras almacenamiento de 48 horas a 120 °C la viscosidad ascendía a 1850 mPas; NCO = 0,0 %.

Una lámina de PET (50 µm) se revistió con los adhesivos y después se irradió (lámpara UV, Loctite UVALOC 1000, cámara de curado, dosis UV-I 90 mJ/cm²).

El grosor de capa del adhesivo ascendía a 50 µm.

Las muestras se pegaron sobre probetas sólidas de los sustratos indicados con arrollamiento definido. Tras 24 horas se midió la muestra.

Ensayo 1 (comparación)	V 2	V 3	Sustrato
0,8	2,0	0,9	adherencia en bucle [N] PET con PET
1900	> 6950	>2600	resistencia al cizallamiento sobre acero [min]
6,56	18,5	13,5	ensayo de desprendimiento sobre acero a 180 ° [N]
1,2	4,5	0,9	adherencia en bucle sobre vidrio
0,9	3,8	1,1	sobre PVC
0,04	0,11	0,09	sobre PTFE
0,4	1,3	0,6	sobre PS
> 2520	> 4100	>2580	ensayo de cizallamiento sobre PA6 [min]

30 Se determina la adherencia en bucle (*loop tack*) según método de ensayo FINAT 9.

Se determina la resistencia al cizallamiento según método de ensayo FINAT 8.

35 Se determina el valor de desprendimiento a 180 ° según método de ensayo FINAT 1.

Se muestra que las adhesiones con los adhesivos de acuerdo con la invención son mejores que un adhesivo comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivos termoplásticos que pueden reticularse mediante radiación, que contienen más del 30 % en peso con respecto al adhesivo termoplástico al menos de un polímero de poliuretano que contiene al menos un grupo reactivo que puede polimerizarse mediante radiación, preparado mediante reacción
- 5 a) de un prepolímero de PU reactivo (A) con dos o tres grupos NCO por molécula así como al menos un grupo carboxilo o un grupo amino terciario, preparado a partir de
- 10 i) una mezcla de al menos un poliol di- o trifuncional seleccionado de poliéterpolioles o poliésterpolioles con un peso molecular entre 200 y 5000 g/mol junto con un componente diol que presenta adicionalmente aún un grupo carboxilo o un grupo amino terciario, que se ha hecho reaccionar con
- ii) un exceso al menos de un di- o triisocianato con un peso molecular por debajo de 500 g/mol,
- 15 b) del 20 % al 98 % en mol al menos de un compuesto de bajo peso molecular (B) que contiene un doble enlace que puede polimerizarse por radicales y un grupo que reacciona con un grupo NCO y
- c) del 0 % al 50 % en mol al menos de un compuesto (C) que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos NCO, pero ningún grupo que puede polimerizarse en condiciones radicalarias, con un peso molecular de 32 a 5000 g/mol y
- 20 d) del 2 % al 50 % en mol al menos de un fotoiniciador radicalario (D) que presenta un grupo OH primario o secundario,
- refiriéndose las indicaciones a los grupos NCO del prepolímero de PU y debiendo resultar la suma de B, C, D el 100 % en mol,
- 25 así como eventualmente otros coadyuvantes.
2. Adhesivo termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que como isocianatos (a ii) se usan isocianatos alifáticos.
- 30 3. Adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el compuesto de bajo peso molecular B) presenta un peso molecular por debajo de 1500 g/mol, en particular usándose ésteres con funcionalidad OH del ácido (met)acrílico.
- 35 4. Adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como compuesto (C) se usa del 2 % al 35 % en mol de alcoholes mono- o difuncionales.
5. Adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como componente diol están contenidos N-alkil-di-alcanolaminas o ácidos dihidroxicarboxílicos.
- 40 6. Adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se usan del 4 % al 40 % en mol de fotoiniciadores radicalarios (D) que presentan un grupo OH primario.
7. Adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el prepolímero de PU que puede reticularse mediante radiación contiene de 0,05 a 1 mmol/g de grupos COOH o grupos amino terciario.
- 45 8. Adhesivos termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados por que adicionalmente están contenidos del 0,1 % al 10 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de trifuncionales a hexafuncionales.
- 50 9. Adhesivos termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados por que adicionalmente están contenidos polímeros a base de poliésteres, poliéteres, poliamidas o poliolefinas con grupos vinílicos, que no contienen grupos uretano.
10. Adhesivo termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la viscosidad a temperatura de aplicación asciende a de 2000 a 20000 mPas, en particular medida a 130 °C.
- 55 11. Uso de adhesivos termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de capas de adhesivo por contacto sobre láminas de plástico.
- 60 12. Uso según la reivindicación 11 para la adhesión de láminas de PE, PP, PVC, poliéster o poliamida.
13. Uso según la reivindicación 11 para la adhesión de sustratos de lámina sobre bases minerales o sobre sustratos de plástico.
- 65 14. Uso según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que el adhesivo termoplástico se aplica en un espesor de capa de hasta 500 µm.