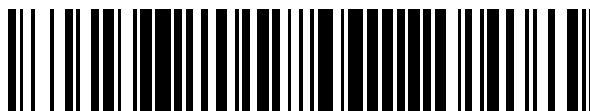


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 817**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010** **E 10722327 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014** **EP 2448989**

54 Título: **Adhesivo de revestimiento de 2 componentes**

30 Prioridad:

30.06.2009 DE 102009027329

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

30.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EICHELMANN, HOLGER y
HÖLTGEN, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 527 817 T3

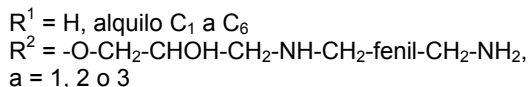
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 de revestimiento de 2 componentes

- 5 La invención se refiere a un aglutinante de 2 componentes a base de un componente epóxido y un componente amina, que presentan una alta proporción de partes constituyentes aromáticas. La invención se refiere además a un adhesivo de revestimiento de 2 componentes y un agente de revestimiento de 2 componentes que contienen este sistema de aglutinante.
- 10 Se conoce el documento US 7282543. Éste describe una composición de base acuosa que contiene una resina poliepoxídica, que presenta al menos un grupo amino terciario, presentando el grupo amino uno o dos sustituyentes que llevan respectivamente un grupo epóxido. Como agente reticulador se describen compuestos de poliamino acuosos.
- 15 Se conoce el documento EP 1086 190. Éste describe un sistema reactivo para sustratos de lámina, que comprende una resina epoxídica a base de bisfenol A, F, resorcina o polioles alifáticos con grupos epóxido, así como un agente reticulador a base de compuestos que presentan un grupo amino o carboxilo. No se describen agentes reticuladores que contienen grupos aromáticos.
- 20 Se conoce el documento DE 4128487. Éste describe dispersiones epoxídicas que pueden reticularse por medio de agentes endurecedores de amina. A este respecto se describen los aglutinantes epoxídicos como productos de reacción de polioles aromáticos y poliepóxidos. No se describen poliepóxidos que contienen amina, de ese modo no se describen aminas con núcleos aromáticos y grupos amino primarios.
- 25 Además se conoce el documento EP 1219656. Éste reivindica una composición de revestimiento con propiedades de barrera de gases, en la que un componente es una resina epoxídica que presenta al menos una unidad de epoxiamina y es un derivado de mXDA, y el agente endurecedor es un compuesto, mediante reacción de XDA con ácido monocarboxílico así como compuestos polifuncionales que forman después un grupo amida.
- 30 Además se conoce el documento EP 1437393. Éste reivindica un adhesivo con un componente de resina epoxídica y un agente endurecedor para estas resinas epoxídicas, presentando la resina epoxídica al menos un 40 % de estructuras de XDA.
- 35 Además se da a conocer en el documento EP 0 797 608 una composición de revestimiento de 2 componentes con propiedades de barrera que comprende un componente poliepoxídico y un agente endurecedor poliamínico. Como agente endurecedor puede usarse un aducto de amina de xililendiamina y diglicidiléter de resorcinol.
- 40 En los agentes de revestimiento de 2 componentes del estado de la técnica se usan generalmente mXDA o pXDA como agente reticulador. A este respecto se trata de aminas primarias aromáticas. Tales aminas pueden migrar en distintas condiciones ambiente a los materiales de lámina. Debido a ello, tales aminas en adhesivos que pueden entrar en contacto en el producto adhesivo con alimentos, deben estar contenidas a ser posible en cantidades reducidas.
- 45 Otro inconveniente de los sistemas descritos anteriormente es la alta viscosidad del adhesivo mezclado, de modo que con frecuencia es problemática una aplicación en capa delgada. Para diluir la mezcla de reacción se sabe que pueden añadirse disolventes orgánicos. Sin embargo tales disolventes orgánicos deben separarse de la capa antes de la adhesión o antes de un procesamiento posterior. Esta etapa de procedimiento adicional es costosa, además es necesario por motivos de higiene en el trabajo que se separen por filtración con succión tales disolventes y se destruyan.
- 50 El objetivo de la presente invención es debido a ello poner a disposición una composición de 2 componentes que esté compuesta de una resina epoxídica y de productos de reacción de amina de baja viscosidad. Otro objeto de la invención son adhesivos de revestimiento de 2 componentes o agentes de revestimiento de 2 componentes, a base de la composición de 2 componentes. Otro objeto de la invención es el uso de tales agentes de revestimiento para la fabricación de láminas revestidas que presentan únicamente una baja permeabilidad para sustancias gaseosas o que pueden difundirse, por ejemplo para oxígeno o sustancias aromáticas. Otro objetivo de la invención es la facilitación de adhesivos o agentes de revestimiento a partir de los correspondientes aglutinantes que presentan sin adición de disolventes una baja viscosidad de procesamiento.
- 55
- 60 La invención se soluciona mediante una composición de 2 componentes que está constituida por un componente A que contiene un polímero con un peso molecular promediado en número M_N , tal como puede determinarse por medio de CPG, de 250 a 5000 g/mol, que presenta al menos 2 grupos epóxido por molécula, y un componente B que contiene un compuesto de fórmula (I)
- 65 (I) $R^1\text{-fenil-}(-O-R^2)_a$

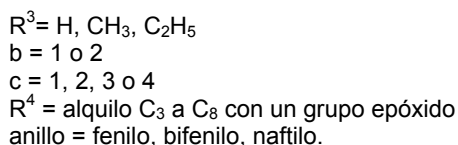
con



en la que la proporción de epóxido/amina, calculada como grupos NH, de los componentes A y B asciende a entre 0,75 : 1 y 1,25 : 1, caracterizada por que el componente A contiene un compuesto de fórmula (II):



con



Una parte constituyente de la composición de aglutinante de 2 componentes de acuerdo con la invención está constituida por el componente A, un polímero a base de poliésteres, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliolefinas o poliepóxidos aromáticos. Es necesario de acuerdo con la invención que estos polímeros presenten al menos dos grupos epóxido por molécula. A este respecto pueden incorporarse los grupos epóxido a través de módulos con funcionalidad epóxido directamente en la síntesis de polímero, como alternativa es posible que en un polímero que presente dobles enlaces se conviertan éstos en grupos epóxido. Otra posibilidad consiste en hacer reaccionar polímeros con grupos OH o con grupos isocianato con compuestos de epóxido de bajo peso molecular, que presentan adicionalmente aún un grupo reactivo con el grupo OH o el grupo isocianato.

Una clase de polímeros básicos adecuados son poliolefinas con funcionalidad OH.

El experto conoce poliolefinas y éstas pueden obtenerse en muchas masas moleculares. Tales poliolefinas a base de etileno, propileno o α -olefinas de cadena superior como homo- o copolímero pueden funcionalizarse o bien mediante copolimerización de monómeros que contienen grupos funcionales o mediante reacciones de injerto. Otra posibilidad consiste en que estos polímeros básicos se dotan de grupos OH posteriormente por ejemplo mediante oxidación.

Por ejemplo, como otro grupo de polímeros básicos para la preparación del componente (A) pueden seleccionarse del grupo de (co)polímeros de olefina, tales como caucho de etileno-acrilato, caucho de butilo; caucho natural; copolímeros de estireno, de manera individual o en mezcla, tratándose en el caso de los copolímeros de copolímeros de injerto o de bloque estadísticos, alternantes.

Otros ejemplos de polímeros básicos son también elastómeros termoplásticos (TPE), que se conocen en sí. Por esto se entiende por ejemplo cauchos termoplásticos. De acuerdo con la invención, tales elastómeros termoplásticos se seleccionan en particular del grupo de los polímeros de bloque de estireno, por ejemplo copolímeros de estireno-dieno (SBS, SIS) copolímeros de estireno-etileno/butileno (SEBS) o copolímeros de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS, SEP).

Otros polímeros olefínicos que son adecuados como polímeros básicos para la preparación del componente (A) son por ejemplo homo- o copolímeros del 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2-metil-1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-ciclopentadieno y otros monómeros que pueden copolimerizarse.

Los polímeros básicos olefínicos mencionados anteriormente pueden contener varios dobles enlaces insaturados. Éstos pueden estar contenidos en la cadena principal polimérica y/o están contenidos en cadenas laterales. En particular deben estar contenidos grupos funcionales vinílicos. Estos dobles enlaces pueden hacerse reaccionar según procedimientos conocidos, de modo que los polímeros básicos presenten grupos epóxido. Los polímeros que contienen grupos epóxido así obtenidos son adecuados como componente (A) en el contexto de la invención. Otros polímeros básicos adecuados con estructura de poliolefina pueden contener grupos funcionales, por ejemplo grupos OH. Éstos pueden hacerse reaccionar entonces según procedimientos conocidos con compuestos bifuncionales, debiendo presentar estos compuestos un grupo epóxido. Se obtienen polímeros adecuados para el componente (A) con grupos epóxido.

Otra clase de polímeros básicos adecuados son poliésterpolioles. Éstos 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 poliol o una mezcla de dos o más polioles. Como ácido policarboxílico son adecuados aquéllos con un cuerpo básico 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 C_{1-5} para la policondensación.

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 proporcionalmente alcoholes de funcionalidad superior. Además pueden usarse como componente diol poliéterpolioles. Los poliéterpolioles se obtienen preferentemente mediante reacción de polioles de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, por ejemplo los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol o los butanodiolos isoméricos con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. El experto conoce procedimientos para la preparación de tales poliésterpolioles y estos productos pueden obtenerse comercialmente.

Otra clase de polímeros básicos contiene una estructura principal de poliamida. Las poliamidas son productos de reacción de diaminas con ácidos di- o policarboxílicos. Mediante síntesis dirigida es posible introducir grupos OH terminales en poliamidas.

Otra clase de polímeros básicos son polioles a base de acrilatos. A este respecto se trata de polímeros preparados mediante polimerización de ésteres de ácido (met)acrílico, tales como éster de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido crotónico o de ácido maleico. Preferentemente se polimerizan ésteres alquílicos C_1 a C_{15} habituales del ácido (met)acrílico.

A este respecto pueden estar contenidos también monómeros que llevan grupos OH. Eventualmente pueden estar contenidos también otros monómeros que pueden copolimerizarse. Otros poli(met)acrilatos adecuados deben presentar al menos dos grupos OH. Éstos pueden encontrarse preferentemente de manera terminal en el polímero. El experto conoce tales poli(met)acrilatos con funcionalidad OH. Éstos pueden funcionalizarse entonces según procedimientos conocidos para dar grupos epóxido. Otro modo de trabajo da como resultado directamente polímeros de acrilato con grupos epóxido. A este respecto se polimerizan monómeros que contienen grupos glicídilo. El experto conoce procedimientos de polimerización adecuados.

El grupo OH de los polímeros básicos puede hacerse reaccionar según procedimientos conocidos con compuestos de bajo molecular que contienen un grupo epóxido así como un grupo que reacciona con el grupo OH. Ciertos ejemplos de tales grupos son grupos NCO, halógenos, anhídridos o ésteres. Tras la reacción se obtienen polímeros que presentan grupos epóxido y son adecuados como componente A.

Otra clase de polímeros básicos adecuados son poliuretanos. Éstos pueden prepararse mediante reacción de polioles, en particular dioles y/o trioles con compuestos de di- o tri-isocianato. A este respecto se seleccionan las proporciones de cantidad de modo que se obtengan prepolímeros con funcionalidad NCO de manera terminal. En particular, los polímeros deben ser lineales, es decir se preparan predominantemente a partir de dioles y diisocianatos. Es posible un uso adicional de proporciones bajas de monómeros trifuncionales.

El experto conoce los polioles y poliisocianatos que pueden usarse en la síntesis de los polímeros de PU. Se trata a este respecto de los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos monoméricos conocidos para la aplicación en adhesivo, en particular se usan di- o triisocianatos. También pueden usarse oligómeros conocidos, tales como biurets o isocianuratos. Éstos se hacen reaccionar por ejemplo con aquellos polioles que se conocen también como polioli para la síntesis de poliésteres, en particular con dioles.

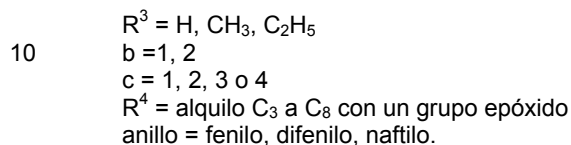
El experto conoce igualmente procedimientos para la preparación de los prepolímeros de PU. La cantidad de los isocianatos se selecciona a este respecto en el exceso estequiométrico de modo que se obtengan prepolímeros de PU con funcionalidad NCO. Mediante la elección de la proporción de NCO:OH puede evitarse una acumulación de peso molecular durante la síntesis. Igualmente puede reducirse mediante elección de isocianatos asimétricos la proporción de monómeros residuales que no han reaccionado en el prepolímero. Otro tipo de preparación separa por destilación un exceso de isocianatos que no han reaccionado de la mezcla de reacción. A continuación pueden hacerse reaccionar los grupos isocianato con alcoholes que contienen grupos epóxido.

Como polímeros con grupos epóxido son adecuadas preferentemente las resinas poliepoxídicas conocidas, que llevan al menos dos grupos epóxido por molécula. El peso equivalente de epóxido de estos poliepóxidos puede seleccionarse en amplios límites, por ejemplo entre 50 g/mol y 1000 g/mol de epóxido. Los poliepóxidos pueden ser básicamente compuestos poliepoxídicos saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los poliglicidiléteres conocidos, que se preparan mediante reacción de epiclorhidrina con un polifenol en presencia de álcalis. Los polifenoles adecuados para ello son por ejemplo resorcinol, brenzcatequina, hidroquinona, bisfenol A (bis-(4-hidroxi-fenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano o 1,5-hidroxi-naftaleno. Es también posible hacer reaccionar correspondientes compuestos amino para dar resinas epoxídicas. Igualmente pueden hacerse reaccionar compuestos aromáticos de hidroxialquilo o aminoalquilo. En particular se usan resinas epoxídicas que pueden fluir a temperatura ambiente, que por regla general tienen un peso equivalente de epóxido de 50 a aproximadamente 300 g/mol de epóxido.

En una forma de realización especialmente preferente, en el caso del componente A se trata de compuestos epoxídicos de fórmula (II) que presentan un núcleo aromático.



con



15 Este núcleo aromático puede comprender por ejemplo unidades de fenilo, difenilo, naftilo, que pueden llevar eventualmente también sustituyentes alquilo. Preferentemente es $b = 2$ y $c = 2$ o 3 . En particular se trata de módulos que no están sustituidos en la posición para con los restos funcionales. Los ejemplos adecuados para tales módulos aromáticos son fenilos 1,3 sustituidos, bifenilos 2,2' o 2,4' sustituidos, estructuras de metilendifenilo 2,4' sustituidas. En particular son adecuados derivados sustituidos con grupos epóxido de la m-xililendiamina, del m-xililendiisocianato o de resorcinol.

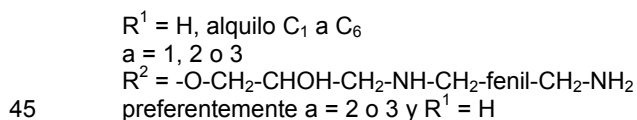
20 Los compuestos poliepoxídicos adecuados de acuerdo con la invención del componente A deben presentar de 2 a 10 grupos epóxido, en particular 2, 4 o 6 por molécula. Una forma de realización especial del compuesto poliepoxídico presenta los grupos epóxido en el extremo de la cadena o como extremo de cadena lateral de un compuesto. Los compuestos poliepoxídicos pueden encontrarse de manera individual o como mezcla con distintas estructuras.

25 Para obtener propiedades de aplicación adecuadas, tales como viscosidad o cohesión, el peso molecular (peso molecular promediado en número, M_N , tal como puede determinarse por medio de CPG) debe ascender a entre 200 y 5000 g/mol, preferentemente de 250 a 5000 g/mol, en particular de 250 a 2500 g/mol. A este respecto se prefieren para adhesivos libres de disolventes más bien pesos moleculares bajos, para sistemas que contienen disolventes pueden seleccionarse también pesos moleculares más altos.

30 Como segundo componente B que reticula con el componente A, el sistema de aglutinante de acuerdo con la invención contiene compuestos aromáticos que deben presentar grupos amino primarios. A este respecto se trata de compuestos de fórmula



40 con



Estos compuestos pueden prepararse por ejemplo a partir de glicidiléteres aromáticos que se hacen reaccionar con un exceso de di-aminoalquil-benceno. Como di- o triepóxidos con núcleos aromáticos son adecuados en particular los productos de reacción de brencatequina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, floroglucina, 2,4-hidroxi-tolueno, eventualmente también 1,3- o 1,5- o 1,6-dinaftol. Éstos pueden hacerse reaccionar con por ejemplo epiclorhidrina o compuestos análogos para dar compuestos sustituidos con di- o tri-epóxido. Como diamina aromática para la reacción posterior es adecuada en particular la xililendiamina (XDA) como componente amino, en particular la mXDA.

55 La proporción de cantidad de grupos amino de la diamina, tal como XDA, con respecto a los grupos glicidilo debe seleccionarse de modo que esté presente un exceso de grupos amino y se haga reaccionar todos los grupos epóxido. Se produce por tanto un componente B libre de epóxido. En una forma de realización debe ascender la proporción de epóxido/NH a de 0,9 : 4 a 1,1 : 4 (calculada como grupos NH ácidos de H). Otra forma de realización selecciona la cantidad de los grupos epóxido con respecto a la cantidad de la funcionalidad NH de modo que exista un exceso de XDA que no ha reaccionado. En este caso, el componente B es una mezcla de XDA y un compuesto de fórmula (I). A este respecto deben seleccionarse los materiales de partida de modo que esté contenido como máximo el 50 % en peso con respecto al componente A de diamina que no ha reaccionado. Otra forma de realización selecciona las proporciones de cantidad para la preparación del componente B de modo que a este respecto se produzca una acumulación de peso molecular. A este respecto, la proporción de epóxido/NH puede ascender por ejemplo a de 1,1 : 4 a 1,6 : 4.

a reacción para la preparación del componente agente endurecedor B adecuado de acuerdo con la invención se conoce. A este respecto se mezclan los compuestos di- o tri-epoxídicos adecuados junto con la correspondiente cantidad de la XDA, en particular mXDA, y eventualmente se hacen reaccionar con calentamiento ligero. Esto puede realizarse eventualmente también en disolventes. Éstos pueden separarse tras la reacción en caso necesario mediante destilación.

Los compuestos adecuados como componente B de acuerdo con la invención presentan grupos amino primarios. Además contienen grupos amino secundarios así como adicionalmente grupos OH. El peso molecular de estos compuestos puede ascender a entre aproximadamente 450 y 2500 g/mol, en particular hasta aproximadamente 1500 g/mol.

A partir de las resinas epoxídicas adecuadas como componente A y los compuestos poliamínicos del componente B pueden prepararse composiciones de 2 componentes de acuerdo con la invención. A este respecto se mezclan los dos componentes en el estado líquido, debiendo ser aproximadamente equimolar la proporción de grupos amino (como grupo NH) con respecto a grupos epóxido. En particular, la proporción asciende a de aproximadamente 0,75 : 1 a 1,25 : 1, en particular de 0,95 : 1 a 1,05:1, para evitar un exceso de grupos amino que no han reaccionado. Los dos componentes se almacenan por separado y se mezclan antes del procesamiento. Después se reticulan las partes constituyentes.

A partir de las composiciones descritas anteriormente pueden prepararse adhesivos de revestimiento de 2 componentes. En estos adhesivos de revestimiento es conveniente que estén contenidas partes constituyentes adicionales, tales como por ejemplo disolventes, plastificantes, catalizadores, estabilizadores, agentes adherentes, pigmentos o cargas.

En una forma de realización, el adhesivo adecuado de acuerdo con la invención contiene al menos una resina que se vuelve pegajosa. La resina produce una pegajosidad adicional. Pueden usarse básicamente todas las resinas que sean compatibles, es decir formen una mezcla en gran parte homogénea. Pueden ser por ejemplo resinas de hidrocarburo aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, así como versiones modificadas o hidrogenadas de las mismas. Las resinas tienen en general un peso molecular bajo inferior a 1500 g/mol, en particular inferior a 1000 g/mol. La resina puede usarse en una cantidad del 0 % al 50 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso con respecto al adhesivo.

Además pueden estar contenidos también plastificantes, tales como por ejemplo aceites blancos, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburos parafínicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o polibutadieno hidrogenados, ftalatos, adipatos, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados. En particular son adecuados aquellos plastificantes que sean inofensivos en materia de la legislación alimentaria.

Como estabilizadores o antioxidantes que pueden usarse eventualmente son adecuados fenoles, fenoles estéricamente impedidos de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles que contienen azufre y fosforo o aminas.

Es posible añadir al adhesivo adicionalmente compuestos de silano como agentes adherentes. Como agentes adherentes pueden añadirse los silanos organofuncionales conocidos, tales como silanos con funcionalidad (met)acriloxilo, con funcionalidad epóxido, con funcionalidad amino o sustituidos de manera no reactiva. Los ejemplos de esto son viniltrialcoxisilano, alquiltrialcoxisilano, tetraalcoxisilanos, 3-acriloxipropil-trialcoxisilano, 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxi-metiltriethoxisilano, 2-glicidiloxietiltrimetoxisilano, o correspondientes derivados de dialcoxilo, siendo adecuados preferentemente grupos butoxilo, propoxilo, en particular metoxilo o etoxilo. En una forma de realización preferente se añaden al adhesivo del 0,1 % al 5 % en peso de silanos de este tipo. A este respecto es conveniente dependiendo de la elección del silano mezclar éste únicamente en un componente. Con ello puede impedirse una reacción anticipada y una reducción de la estabilidad en almacenamiento.

Como aditivo eventualmente presente de manera adicional puede contener un adhesivo de acuerdo con la invención también catalizadores. Como catalizadores pueden usarse todos los compuestos conocidos que pueden catalizar la reacción de grupo amino y grupo epóxido. Los ejemplos de esto son titanatos, tales como titanato de tetrabutilo o tetraacetilacetato de titanio; compuestos de bismuto, tales como tris-2-etilhexanoato de bismuto; carboxilatos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño o dietilhexanoato de dibutilestaño; óxidos de estaño tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; compuestos de organoaluminio tales como trisacetilacetato de aluminio; compuestos quelato tales como tetraacetilacetato de zirconio; compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos, tales como octilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dibutilamina, monoetanolamina, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, trietilendiamina, guanidina, morfina, N-metilmorfina y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU), agentes adherentes de silano con grupos amino. El catalizador se usa en una cantidad del 0,01 % a aproximadamente el 5 % en peso con respecto al peso total del

adhesivo, preferentemente del 0,05 % al 1 % en peso, de manera especialmente preferente más del 0,1 % en peso de catalizador.

Una forma de realización especial de la invención usa para los agentes de revestimiento aún pigmentos. A este respecto se trata de pigmentos finamente divididos, por ejemplo con un tamaño de partícula $< 5 \mu\text{m}$. Una forma de realización de la invención trabaja con pigmentos en forma de plaquitas que pueden dispersarse en un componente del aglutinante. Éstos se encuentran según esto en forma finamente distribuida, es decir los pigmentos o las cargas están dispersados en forma de plaquitas, por tanto presentan únicamente un espesor bajo. El experto conoce tales pigmentos, por ejemplo silicatos estratificados de distinta composición. Otro modo de trabajo usa nanopartículas. Éstas tienen habitualmente un tamaño de partícula $< 500 \text{ nm}$, en particular inferior a 100 nm . En el caso de tales nanopigmentos puede tratarse por ejemplo de aquéllos a base de TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 u óxidos u oxihidratos similares. El experto conoce tales pigmentos. Éste puede seleccionarlos según puntos de vista habituales y puede dispersarlos finamente por medio de procedimientos conocidos en uno o los dos componentes de aglutinante.

De acuerdo con la invención, los adhesivos pueden contener también disolventes. A este respecto se trata de los disolventes habituales que pueden evaporar a temperaturas de hasta 120°C . Los disolventes pueden seleccionarse del grupo de los hidrocarburos alifáticos, de los hidrocarburos aromáticos, cetonas, en particular alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_4$ o también agua. En una forma de realización preferente, el adhesivo de 2 componentes está libre de disolventes.

Dado que los adhesivos son adecuados en particular para el revestimiento de superficies grandes, éstos deben presentar a temperatura de aplicación de aproximadamente 20°C a 90°C una baja viscosidad. La viscosidad de los adhesivos de revestimiento de acuerdo con la invención, medida inmediatamente tras el mezclado de las partes constituyentes, debe ascender a entre 200 y 5000 mPas a temperatura de aplicación, preferentemente de 300 a 3000 mPas (a de 20°C a 60°C , viscosímetro Brookfield, de acuerdo con la norma EN ISO 2555).

Como materiales de lámina para la fabricación de láminas de múltiples capas pueden usarse las láminas flexibles conocidas. A este respecto se trata de sustratos de plásticos termoplásticos en forma de lámina, por ejemplo poliolefinas, tales como polietileno (PE) o polipropileno (PP, CPP, OPP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), poliésteres, tales como PET, poliamida, polímeros orgánicos, tales como celofán, también son posibles láminas de metal o papel como sustratos. A este respecto, los materiales de lámina también pueden estar modificados, por ejemplo mediante modificación de los polímeros con grupos funcionales, o pueden estar contenidos componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes o capas espumadas en la lámina. Puede tratarse de láminas coloreadas, impresas, sin color o transparentes.

En los adhesivos de revestimiento de 2 componentes pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos conocidos al componente A o al componente B, en tanto que éstos no reaccionen con los aditivos. Pueden estar contenidos disolventes, sin embargo una forma de realización especial de la invención trabaja sin disolventes. A este respecto puede garantizarse en particular mediante la elección del componente A y del componente B que a temperatura ambiente tal como 25°C se obtiene una mezcla de baja viscosidad del componente A y B.

El adhesivo de acuerdo con la invención puede usarse en particular como adhesivo de revestimiento. A este respecto se aplican los adhesivos en capa delgada sobre una lámina. Inmediatamente después deben evaporarse los disolventes eventualmente contenidos, después se aplica una segunda lámina sobre la capa de adhesivo y se comprime con presión. Mediante la elección de acuerdo con la invención con baja viscosidad pueden evitarse también disolventes.

Una forma de realización especial de la invención consiste en la facilitación de un adhesivo de 2 componentes solubles en agua. A este respecto es ventajoso cuando los componentes presentan un elevado número de grupos polares para presentar una solubilidad en agua o miscibilidad con agua mejorada. En este caso es ventajoso adicionalmente usar como otras partes constituyentes emulsionantes o coadyuvantes de dispersión. Éstos favorecen también en bajas cantidades la capacidad de dispersión de los componentes en agua. A este respecto deben añadirse mezclando los emulsionantes en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso con respecto a la composición. Tras el mezclado de los dos componentes y la reticulación se forma una red. Ésta ya no es soluble en agua, sin embargo presenta no obstante buenas propiedades de barrera.

Otra forma de realización de la invención usa las composiciones de 2 componentes para agentes de revestimiento de 2 componentes. Estos agentes de revestimiento pueden contener en principio las mismas partes constituyentes que se han descrito para los adhesivos de revestimiento. Sin embargo en la elección ha de prestarse atención a que los agentes de revestimiento tras la reticulación presentan una superficie lisa, no pegajosa. Una buena adherencia debe existir únicamente al sustrato sobre el que se aplica el agente de revestimiento en forma líquida.

El experto conoce tales partes constituyentes que deben usarse únicamente en baja cantidad en la fabricación de superficies no pegajosas o han de evitarse. Los ejemplos de tales partes constituyentes son bajas cantidades de plastificantes, bajas cantidades de resinas que se vuelven pegajosas o aglutinantes con baja temperatura de transición vítrea.

Igualmente es objeto de la invención una lámina de múltiples capas que está adherida con un adhesivo de revestimiento adecuado de acuerdo con la invención, a este respecto pueden usarse como sustratos las láminas de plástico conocidas, por ejemplo de polipropileno, polietileno, poliéster, PVC, poliamida u otros. Sobre esta lámina se genera con un adhesivo de acuerdo con la invención una capa continua, que inmediatamente tras la aplicación se adhiere con una segunda lámina igual o distinta. Adicionalmente a las láminas de dos capas es posible igualmente generar con otras etapas de trabajo una lámina de múltiples capas. Una forma de realización de acuerdo con la invención trabaja con láminas transparentes, para lo cual es conveniente cuando el adhesivo de acuerdo con la invención es igualmente transparente y no cambia de color. En estas láminas de múltiples capas pueden estar contenidas también otras láminas no de plástico, por ejemplo papel o láminas de metal.

Una propiedad especialmente ventajosa de las capas de adhesivo de acuerdo con la invención es una elevada acción de barrera de la capa. Se ha mostrado que las sustancias aromáticas pueden atravesar peor tales láminas de múltiples capas que las láminas adheridas de manera convencional. También ha de determinarse una estabilidad mejorada contra la difusión de gases, por ejemplo oxígeno o vapor de agua.

El adhesivo de acuerdo con la invención muestra una buena adherencia entre las distintas capas. Éste no muestra burbujas o defectos en la capa de adhesivo.

Otro objeto de la invención es el uso de la composición de acuerdo con la invención para la fabricación de revestimientos sobre sustratos de material compuesto flexibles. A este respecto pueden estar contenidos los aditivos y coadyuvantes indicados anteriormente en el agente de revestimiento. Los agentes de revestimiento son líquidos o pueden aplicarse de manera que pueden fluir mediante calentamiento hasta 90 °C. Estos revestimientos son flexibles tras la reticulación y pueden usarse debido a ello especialmente para láminas de múltiples capas flexibles. Una forma de realización preferente aplica los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención a una temperatura de aplicación entre 20 °C y 60 °C. A este respecto, la viscosidad medida a esta temperatura debe ascender a de 200 a 3000 mPas, en particular hasta 1500 mPas.

Tras la reticulación se obtienen capas sólidas no pegajosas en la superficie. Tales láminas pueden procesarse posteriormente entonces de manera conocida, o bien se aplican capas de revestimiento adicionales o se confeccionan.

Los aglutinantes adecuados pueden procesarse posteriormente de manera y modo sencillos para dar agentes de revestimiento de 2 componentes o adhesivos de 2 componentes. Con el uso de estos adhesivos o agentes de revestimiento sobre sustratos de lámina se obtienen láminas de material compuesto que presentan altas propiedades de barrera. Las propiedades de barrera pueden relacionarse a distintas partes constituyentes, por ejemplo puede evitarse la difusión de oxígeno. Otra forma de realización reduce la difusión de agua. Además es posible reducir la difusión de sustancias aromáticas.

Las láminas de material compuesto fabricadas de acuerdo con la invención presentan una alta flexibilidad. Éstas pueden realizarse de manera transparente, es decir éstas contienen únicamente nanopartículas como cargas o no contienen cargas, sin embargo puede tratarse también de capas coloreadas o pigmentadas. La adherencia a los distintos materiales de sustrato es buena. También con carga mecánica de los materiales compuestos, por ejemplo de las láminas adheridas, no puede observarse ninguna separación entre superficies adheridas. A partir de los materiales compuestos de acuerdo con la invención pueden fabricarse por ejemplo envases. Mediante la acción de barrera son adecuados tales envases para objetos sensibles, por ejemplo para alimentos o artículos farmacéuticos.

Ejemplo 1

Adhesivo, de acuerdo con la invención

Componente A: tetraglicidil-m-xililendiamina
Peso equivalente de epóxido aproximadamente 102 g/mol de epóxido

Componente B: m-resorcinol-diglicidiléter se hace reaccionar con m-xililendiamina en la proporción molar de 1 : 3 (peso equivalente de amina aproximadamente 55 g/mol de NH).

Se prepara un adhesivo a partir de 1,5 partes de A así como 1,0 parte de B. Los componentes se mezclan a 40 °C y se aplican también a esta temperatura. Una reticulación puede determinarse tras 60 minutos.

Ejemplo 2

Se prepara un sistema de aglutinante de manera análoga al ejemplo 1. A éste se añade, contenido en el componente B, un 0,5 % de DBTL como catalizador.

El adhesivo de 2 componentes (B. 1 y B. 2) tiene tras el mezclado una viscosidad de 1000 mPas a 40 °C.

Otros ensayos

Parte constituyente de adición	Cantidad en % en peso	Ejemplo
Acetato de etilo	30	n.º 3
Etanol	15	n.º 4
Resina de colofonio	5	n.º 5
Acetato de etilo	5	
Aminosilano AMMO	1,5	n.º 6
Estabilizador UV	1	n.º 7

- 5 Se introducen distintos aditivos en el adhesivo según el ejemplo 1. Las cantidades indicadas se refieren a toda la mezcla de adhesivo de 2 componentes. Se añaden mezclando resina, estabilizador, agente adherente en el componente B, los disolventes según B. 3 y 4 se añaden en igual proporción a los dos componentes.

Ensayo comparativo 8

- 10 Se mezcla un adhesivo de revestimiento de poliuretano habitual en el comercio de la empresa Henkel (nombre comercial UR 7782 con UR 6083). A este respecto, un componente está compuesto de un aglutinante de poliéster que contiene OH, peso molecular aproximadamente 2200 g/mol y el componente reticulador está compuesto de prepolímeros de isocianato aromáticos a base de productos de reacción de TDI. Los dos componentes se mezclan en la proporción de NCO : OH de aproximadamente 1 : 1 y se usan como adhesivo de revestimiento.

- 15 Se adhieren entre sí las siguientes láminas:

- 20 PET (poli(tereftalato de etileno)) (aproximadamente 12 µm)
 PE (polietileno)
 OPP (polipropileno orientado)
 OPA (poliamida orientada)
 SiOx-PET (poli(tereftalato de etileno) revestido con siloxano)

- 25 A partir de los adhesivos 1, 2 y 8 se aplican capas delgadas del adhesivo sobre los sustratos de lámina con un aparato de revestimiento de laboratorio (2 g/m²) e inmediatamente después se adhieren con una segunda lámina. Tras almacenamiento durante 48 horas a TA (25 °C) se determina la permeabilidad.

Tabla (permeabilidad al O₂)

Lámina	Adhesivo B.1 Condición 1	B.1 Condición 2	B.2 Condición 1	Comparación B.8 Condición 1	Comparación B.8 Condición 2
PET/EP	23,7	24,5	24	115	102
OH/OH	47,5	51	45,5	145	135
OPP/PE	33	30	31	160	145
PE/PET-SiOx	11,8	10	11	19	15
OPA/PE	15	14	13	60	45
condición 1: medida = OTR con humedad del aire relativa al 50 %, presión normal permeabilidad al O ₂ [cm ³ /m ² · 24 h · 100 kPa] condición 2: medida = OTR con humedad del aire relativa al 0 %, presión normal permeabilidad al O ₂ [cm ³ /m ² · 24 h · 100 kPa] (permeabilidad al O ₂ según la norma DIN 53380)					

- 30 La acción de barrera del adhesivo de acuerdo con la invención es mejor que la de adhesivos de PU.

Tabla (adherencia)

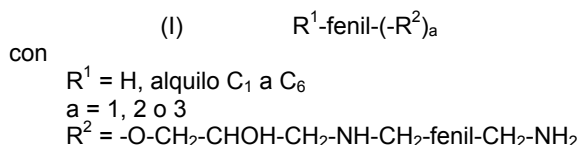
Lámina	B.1	B.2	Comparación B.8
OPP/OPP	2,1	2,0	1,8
OPP/PE	2,3	2,2	1,7
OPA/PE	1,9	2,5	1,9
PET/PE	2,6	2,3	1,9

- 35 Medida: adherencia Instron, 2 d de reticulación a TA [N/15 mm]
 Según la norma DIN 53504
 Las adhesiones de prueba se preparan tal como se ha indicado anteriormente.
 De manera análoga se preparan también láminas de OPP/OPP adheridas de los ejemplos 3, 4, 5, 6 y se someten a prueba para determinar la adherencia.
 La adherencia es mejor que la del adhesivo comparativo.

40

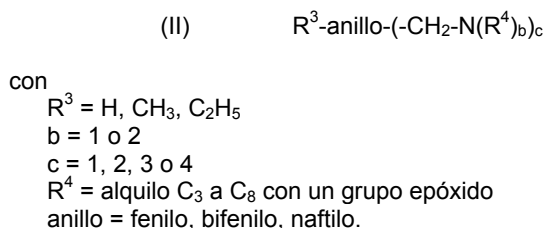
REIVINDICACIONES

1. Composición de 2 componentes que está constituida por un componente A que contiene un polímero con un peso molecular promediado en número M_N , tal como puede determinarse por medio de CPG, de 250 a 5000 g/mol, que presenta al menos 2 grupos epóxido por molécula, un componente B que contiene un compuesto de fórmula (I)



en la que la proporción de epóxido/NH, calculada como grupos NH, de los componentes A a B asciende a entre 0,75 : 1 y 1,25 : 1,

caracterizada por que el componente A contiene un compuesto de fórmula (II):



2. Composición de 2 componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero A se selecciona de poli(met)acrilatos, poliolefinas, polibutadienos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos o resinas poliepoxídicas aromáticas.

3. Composición de 2 componentes según la reivindicación 2, caracterizada por que el compuesto (II) presenta un anillo de fenilo, con $R^3 = H$, $R^4 =$ alquilo C_3 a C_5 con grupo epóxido terminal y $b = 2$ y $c = 2$ o 3 .

4. Composición de 2 componentes según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el componente B contiene adicionalmente hasta el 50 % en peso de mXDA.

5. Composición de 2 componentes según la reivindicación 4, caracterizada por que el componente B se prepara como producto de reacción de epóxidos aromáticos que contienen un anillo aromático y dos o tres sustituyentes de glicidiléter con mXDA con una proporción de grupo epóxido : grupos NH de 0,5 : 4 a 1,6 : 4, en particular de 0,9 a 1,1 : 4.

6. Composición de 2 componentes según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el componente A es un polímero epoxídico a base de una xililendiamina y el componente B contiene al menos el 50 % de una poliamina que es un producto de reacción de xililendiamina con resorcinol, pirogalol, floroglucina o hidroxihidroquinona que contienen grupos epóxido.

7. Composición de 2 componentes según una de las reivindicaciones anteriores que contiene adicionalmente catalizadores, disolventes, agua, plastificantes, agentes adherentes, resinas, agentes de neutralización, emulsionantes, estabilizadores y/o pigmentos.

8. Composición de 2 componentes según la reivindicación 7, caracterizada por que el adhesivo contiene alcoholes C_1 a C_4 o agua como disolvente o está libre de disolventes orgánicos.

9. Composición de 2 componentes según una de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizada por que como agente adherente está contenido del 0,1 % al 5 % en peso de silanos con 1, 2, 3 o 4 grupos que pueden hidrolizarse, en particular aminosilanos o epoxisilanos.

10. Uso de una composición de 2 componentes según una de las reivindicaciones 7 a 9 como adhesivo para el revestimiento de láminas y papel.

11. Uso de una composición de 2 componentes según una de las reivindicaciones 1 a 6 como agente de revestimiento para láminas flexibles.

12. Uso según una de las reivindicaciones 10 y 11 como revestimiento con propiedades de barrera.

13. Uso según una de las reivindicaciones 10 a 12 como revestimiento para envases para alimentos.