



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 536 096**

⑮ Int. Cl.:

C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/46 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2008 E 08857649 (1)**

⑰ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2218759**

⑭ Título: **Adhesivo para laminado**

⑯ Prioridad:

03.12.2007 JP 2007312542

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2015

⑮ Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105-7117, JP

⑯ Inventor/es:

IMAI, AKIHIRO;
OSAKI, TAKESHI y
SASANO, SHIGETOSHI

⑯ Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 536 096 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 para laminado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un adhesivo de laminación como se define en las reivindicaciones adjuntas y, más particularmente, la presente invención se refiere a un adhesivo de laminación usado adecuadamente para laminar láminas compuestas que se usan en un entorno exterior y un entorno similar de las mismas.

10 **Técnica anterior**

Las láminas compuestas se fabrican laminando una pluralidad de materiales laminares usando un adhesivo: los materiales laminares se seleccionan de diversas películas de plástico, hojas metálicas tales como hojas de aluminio, películas depositadas con metal, películas depositadas con sílice y similares.

Para el adhesivo usado para laminar las láminas compuestas, se ha usado ampliamente un adhesivo de poliuretano de tipo de dos componentes en el que se mezclan un componente de poliisocianato y un componente de poliol, debido a su rendimiento de adhesión superior.

20 Como tal adhesivo de poliuretano de tipo de dos componentes, por ejemplo, se ha propuesto una composición adhesiva de laminación de curado de dos componentes en la que se usa un componente de poliol como componente principal y se usa un componente de poliisocianato como agente de curado (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1 a continuación).

25 Se usan láminas compuestas para láminas de exterior que se usan en un entorno exterior, por ejemplo mantas de picnic, tiendas de campaña, invernaderos de plástico, láminas para cerramiento de porches, impermeables, paraguas, capuchas, tela impermeable, fundas para cubrir automóviles, fundas para cubrir materiales de construcción y lámina posterior para baterías solares.

30 El Documento de Patente 2 pretende obtener una composición adhesiva que tenga una larga vida útil y pueda dar un producto unido con excelente durabilidad y adhesividad mezclando un poliuretano poliol específico con un disolvente orgánico sin hidrógeno activo, un aducto especificado, un compuesto de organoestaño y acetilacetona. Esta composición de adhesivo comprende un poliuretano poliol obtenido haciendo reaccionar un diisocianato con un poliol polimérico que tiene al menos dos grupos hidroxilo primarios en la molécula y seleccionado de un poliéster obtenido haciendo reaccionar un alkanodiol C6-10 con un ácido dicarboxílico, o su derivado esterificable, un poliéster, etc.

40 Documento de Patente 1: Publicación de Patente no Examinada Japonesa Nº 2003-129024

Documento de Patente 2: Publicación de Patente no Examinada Japonesa Nº H06-100851.

Divulgación de la invención

45 **Problema que debe resolver la invención**

50 Sin embargo, cuando la composición adhesiva de laminación de curado de dos componentes descrita en el Documento de Patente 1 anterior se usa para una lámina compuesta usada en un entorno exterior (en lo que sigue, denominada lámina compuesta de exterior), ocurre un problema de amarilleo del adhesivo con el paso del tiempo debido a la radiación solar ultravioleta, o de deslaminación provocada por deterioro del adhesivo por agua de lluvia, calor por irradiación solar y rayos ultravioleta.

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo de laminación que suprima el amarilleo con el paso del tiempo; que tenga una excelente durabilidad bajo el agua de lluvia, calor por irradiación solar y rayos ultravioleta; e incluso ocasione un excelente rendimiento de adhesión.

55 Medios para resolver el problema

El adhesivo de laminación de la presente invención comprende

- 60 un componente de poliisocianato (A) que no contiene un derivado de diisocianato de isoforona, y un componente de poliol (B),
 en el que el componente de poliisocianato (A) contiene un poliisocianato (A1) que no contiene un anillo aromático, y
 el componente de poliol (B) contiene un macropoliol (B1) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano,
 dicho macropoliol (B1) es un poliuretano poliol (B1-1') obtenido por reacción de un poliol cristalino (B1-1a') que

no contiene un anillo aromático y es cristalino a la temperatura normal con un poliisocianato (B-1-1b) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano; y en el que el poliol cristalino (B1-1a') contiene un policarbonato diol cristalino que es cristalino a la temperatura normal.

5 Adicionalmente, en el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que la concentración del anillo de ciclohexano respecto al contenido de sólidos del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) sea en total de 2,5 mmol/g o menor.

10 Adicionalmente, en el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que el policarbonato diol cristalino que es cristalino a la temperatura normal tenga un peso molecular promedio en número de 1000 o menor.

15 Adicionalmente, en el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que el macropoliol (B1) sea un poliuretano poliol (B1-1') obtenido por reacción de un policarbonato diol cristalino que tiene un peso molecular promedio en número de 500 o menor, no contenga un anillo aromático y sea cristalino a la temperatura normal, con un poliisocianato (B1-1b) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano.

20 Adicionalmente, el adhesivo de laminación de la presente invención se usa preferentemente para laminar láminas compuestas de exterior.

20 **Efectos de la invención**

El adhesivo de laminación de la presente invención produce un rendimiento de adhesión excelente a la vez que suprime el amarilleo con el paso del tiempo debido a radiación solar ultravioleta y suprime el deterioro por agua de lluvia, calor por irradiación solar y rayos ultravioleta, de manera que se evita la aparición de deslaminación. Por lo tanto, el adhesivo de laminación de la presente invención es adecuado para laminar láminas compuestas de exterior.

Realización de la invención

30 Un adhesivo de laminación de la presente invención es un adhesivo de poliuretano de tipo de dos componentes, y contiene un componente de poliisocianato (A) y un componente de poliol (B).

35 En la presente invención, el componente de poliisocianato (A) contiene un poliisocianato (A1) que no contiene un anillo aromático, es decir, un poliisocianato alicíclico, poliisocianato alifático y/o derivados de los mismos, y el componente de poliisocianato (A) no contiene un derivado de diisocianato de isoforona.

40 Los ejemplos del poliisocianato alicíclico incluyen diisocianato alicíclico tal como diisocianato de 1,3-ciclopenteno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1,3-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-d ciclohexilmetano o mezclas de los mismos ($H_{12}MDI$), diisocianato de metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de metil-2,6-ciclohexano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano o mezclas de los mismos (H_6XDI) y diisocianato de norbornano (NBDI).

45 Los ejemplos del poliisocianato alifático incluyen diisocianato alifático tal como diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de pentametileno, 1,2-, 2,3- o 1,3-butilendiisocianato y diisocianato de 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametileno.

50 Los ejemplos de los derivados del poliisocianato alicíclico y el poliisocianato alifático incluyen multímeros (dímeros, trímeros, pentámeros, septámeros, etc.) del poliisocianato (A1) descrito anteriormente (es decir, poliisocianato alicíclico y/o poliisocianato alifático); una sustancia modificada con biuret del poliisocianato (A1) descrito anteriormente (por ejemplo, poliisocianato modificado con biuret producido por reacción del poliisocianato (A1) descrito anteriormente con agua); una sustancia modificada con alofanato del poliisocianato (A1) (por ejemplo, poliisocianatos modificados con alofanato producidos por reacción del poliisocianato (A1) descrito anteriormente con un monoalcohol polihídrico (descrito posteriormente)); una sustancia modificada con poliol del poliisocianato (A1) (por ejemplo, poliisocianatos modificados con poliol producidos por reacción del poliisocianato (A1) con alcohol polihídrico (descrito posteriormente)); una sustancia modificada con urea del poliisocianato (A1) (por ejemplo, poliisocianato modificado con urea producido por reacción del poliisocianato (A1) y diamina); oxadiazintriona (por ejemplo, oxadiazintrionas producidas por reacción del poliisocianato (A1) y dióxido de carbono); y una sustancia modificada con carbodiimida del poliisocianato (A1) (poliisocianatos modificados con carbodiimida producidos por una reacción de descarboxilación y condensación del poliisocianato (A1)).

60 Los ejemplos preferibles del poliisocianato que no contiene un anillo aromático incluyen $H_{12}MDI$, H_6XDI , NBDI, HDI, y derivados de los mismos.

65 En la presente invención, el componente de poliol (B) contiene un macropoliol (B1) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano, macropoliol (B1) que es un poliuretano poliol (B1-1') obtenido por reacción de un poliol cristalino (B1-1a') que no contiene un anillo aromático y es cristalino a la temperatura normal con un poliisocianato (B1-1b) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano

y en el que el poliol cristalino (B1-1a') contiene un policarbonato diol cristalino que es cristalino a la temperatura normal.

5 El poliol cristalino (B1-1a') (policarbonato poliol cristalino) se refiere a un poliol que no está en estado líquido (líquido o fluido) a la temperatura normal sino que está en estado sólido a la temperatura normal.

10 El policarbonato poliol descrito anteriormente puede obtenerse, por ejemplo, permitiendo que fosgeno, dialquil carbonato, dialil carbonato, o alquilen carbonato reaccionen usando el alcohol polihídrico descrito anteriormente como un iniciador, por ejemplo, en presencia o ausencia de un catalizador.

15 Los ejemplos del policarbonato poliol cristalino que no contienen un anillo aromático incluyen policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol con un peso molecular promedio en número de 400 o mayor.

20 Cuando el poliuretano poliol (B1-1') se prepara usando el policarbonato diol cristalino que está en estado cristalino a la temperatura normal como el poliol cristalino (B1-1a') descrito anteriormente en el componente de poliol (B), el peso molecular promedio en número del policarbonato diol cristalino preferentemente es de 5000 o menor. Cuando el peso molecular promedio en número del policarbonato diol cristalino es 5000 o menor, puede asegurarse una excelente transparencia.

25 20 La transparencia es una propiedad importante particularmente para laminar un adhesivo que se usa para láminas compuestas de exterior transparentes.

30 El peso molecular promedio en número en el componente de poliol (B) puede calcularse por un método de medición del valor de hidroxilo conocido, tal como un método de acetilación o un método de anhídrido ftálico y el número del grupo funcional en el iniciador o la materia prima.

35 Los ejemplos del poliisocianato (B1-1b) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano incluyen el poliisocianato alicíclico descrito anteriormente y derivados del mismo. Los ejemplos preferibles son IPDI, H₁₂MDI, H₆XDI, NBDI, y derivados de los mismos.

40 30 El poliuretano poliol (B1-1') puede obtenerse sometiendo el poliol (B1-1a') descrito anteriormente y el poliisocianato (B1-1b) descrito anteriormente a reacción de uretano en una proporción tal que la relación de equivalentes (NCO/OH) del grupo isocianato en el poliisocianato (B1-1b) descrito anteriormente respecto al grupo hidroxilo en el poliol (B1-1a') descrito anteriormente es menor de 1, o preferentemente de 0,5 a 0,9. Puede usarse un método conocido para la reacción de uretano.

45 40 Preferentemente, el poliuretano poliol ((B1-1') es policarbonato diol cristalino de poliuretano obtenido por reacción del policarbonato diol cristalino descrito anteriormente con poliisocianato alicíclico.

50 45 El equivalente de grupos hidroxilo (equivalente OH) del macropoliol (B1) descrito anteriormente, por ejemplo, es de 1000 a 15000, o preferentemente de 1500 a 10000.

55 50 En el componente de poliol (B) pueden estar contenidos otros distintos del macropoliol (B1) descrito anteriormente, por ejemplo el alcohol polihídrico descrito anteriormente. Cuando el alcohol polihídrico está contenido como el componente de poliol, por ejemplo, están contenidas de 0,01 a 50 partes en peso o preferentemente de 0,1 a 30 partes en peso del alcohol polihídrico respecto a 100 partes en peso del macropoliol (B1).

60 55 Un agente de acoplamiento de silano puede mezclarse según sea necesario en uno o ambos del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B).

65 60 El agente de acoplamiento de silano que puede usarse está representado, por ejemplo, por la fórmula estructural: R-Si=(x)₃ o R-Si=(R')(X)₂ (en la que R representa un grupo orgánico que tiene un grupo vinilo, epoxi, amino, imino, isocianato o mercapto; R' representa un grupo alquilo inferior; y X representa un grupo metoxi, un grupo etoxi o un átomo de cloro).

70 65 Los ejemplos específicos del agente de acoplamiento de silano incluyen clorosilanos tales como vinil triclorosilano, amilosilanos tales como N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-aminopropiltriethoxisilano, N-β-(aminoetil)-γ-propilmetildimetoxisilano, n-(dimetoximetilsililpropil)etilendiamina, n-(triethoxisilipropil)etilendiamina, y N-fenil-γ-aminopropil trimetoxisilano; epoxisilanos tales como γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltriethoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y di(γ-glicidoxipropil)dimetoxisilano; vinil silanos tales como viniltrimetoxisilano e isocianato silanos tales como 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y 3-isocianatopropiltriethoxisilano.

75 70 Estos agentes de acoplamiento de silano pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más. La cantidad de agente de acoplamiento de silano que se va a combinar, por ejemplo, es de 0,001 a 10 partes en peso o, preferentemente, de 0,01 a 6 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B).

Adicionalmente, los aditivos tales como resinas de epoxi, catalizadores, agentes mejoradores del recubrimiento, agentes de nivelado, agentes antiespumantes, estabilizadores incluyendo antioxidantes y absorbedores ultravioleta, plastificantes, tensioactivos, pigmentos, cargas, partículas finas orgánicas o inorgánicas y agentes antifúngicos pueden combinarse con cualquiera o ambos del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) 5 según se requiera. La cantidad de estos aditivos a combinar se determina apropiadamente de acuerdo con los fines y aplicaciones.

Cuando una resina epoxi tiene que combinarse para mejorar la adherencia, una resina epoxi de bisfenol A hidrogenado puede combinarse para mejorar adicionalmente la resistencia al amarilleo.

10 Se usa un adhesivo de laminación de la presente invención como un adhesivo de poliuretano de tipo de dos componentes en el que el componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) están combinados. Es decir, en el adhesivo de laminación de la presenten invención, el componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) se preparan por separado por adelantado, y el componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) se combinan tras el uso, y se aplican sobre un material adherente (material laminar). El componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) se combinan en una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/OH) del grupo isocianato en el componente de poliisocianato (A) respecto al grupo hidroxilo en el componente de poliol (B) es, por ejemplo, de 0,6 a 10 o preferentemente de 0,8 a 6.

20 En el adhesivo de laminación de la presente invención, la concentración del anillo de ciclohexano, por ejemplo, es de 2,5 mmol/g o menor o preferentemente de 2 mmol/g o menor o normalmente de 0,1 mmol/g o mayor respecto al contenido de sólidos total del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B). Cuando la concentración del anillo de ciclohexano supera 2,5 mmol/g, puede darse un caso en el que no puede asegurarse una excelente transparencia como adhesivo de laminación.

25 El adhesivo de laminación de la presente invención, específicamente, debe prepararse como un tipo basado en disolvente o sin disolvente, y principalmente se usa para laminar láminas compuestas.

30 Por ejemplo, cuando el adhesivo de laminación se prepara como un tipo basado en disolvente, el componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) se diluyen con un disolvente orgánico y se combinan, y la mezcla se aplica sobre una superficie del material laminar usando un laminador de tipo disolvente. Entonces, después de que el disolvente se evapore, la lámina se une a otro material laminar y después se envejece para curarla a la temperatura normal o con calor. La cantidad de mezcla aplicada se ajusta en el intervalo de por ejemplo aproximadamente 2,0 a 10,0 g/m² después de la evaporación del disolvente.

35 Cuando la viscosidad de combinación del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) es de aproximadamente 100 a 10000 mPa • s o preferentemente de aproximadamente 100 a 5000 mPa • s a la temperatura normal de 100 °C, el adhesivo de laminación puede prepararse como un tipo sin disolvente.

40 Por ejemplo, cuando el adhesivo de laminación se prepara como un tipo sin disolvente, el componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) se combinan tal cual, y la mezcla se aplica sobre una superficie del material laminar usando un laminador de tipo sin disolvente. Entonces, la lámina se une a otro material laminar, y entonces se envejece para curarla a la temperatura normal o con calor. La cantidad de mezcla aplicada se ajusta en el intervalo de por ejemplo aproximadamente 0,5 a 5,0 g/m².

45 El material laminar no está limitado siempre y cuando la lámina pueda laminarse como una lámina compuesta, y los ejemplos de la misma incluyen hojas metálicas y láminas de plástico.

50 Los ejemplos del metal que puede usarse para formar la hoja metálica incluyen aluminio, acero inoxidable, hierro, cobre y plomo. El espesor de la hoja metálica normalmente es de 5 a 100 µm o preferentemente de 7 a 50 µm.

55 Los ejemplos del plástico que puede usarse para formar la lámina de plástico incluyen un polímero olefínico (por ejemplo, polietileno y polipropileno); un polímero de poliéster (por ejemplo, polialquilentereftalato tal como polietilentereftalato (PET) y polibutilentereftalato; polialquilennaftalato; y un copoliéster que contiene estas unidades de polialquilen acrilato como componentes principales); un polímero de poliamida (por ejemplo nylon 6 y nylon 66); y un polímero de vinilo (por ejemplo, cloruro de polivinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de etileno-alcohol vinílico).

60 La lámina de plástico puede incluir también una capa inorgánica formada sobre al menos un lado de la misma.

65 La capa inorgánica puede formarse por evaporación al vacío, pulverización o una técnica sol-gel. Los ejemplos de la sustancia inorgánica que pueden usarse para formar la capa inorgánica incluyen un elemento tal como titanio, aluminio y silicio; o un compuesto inorgánico incluyendo este elemento o elementos (por ejemplo, óxido). Los ejemplos específicos de los mismos incluyen una lámina depositada con aluminio y una lámina depositada con sílice.

El espesor de la lámina de plástico normalmente es de 5 a 200 μm , o preferentemente de 10 a 150 μm .

Las superficies de la lámina metálica y la lámina de plástico pueden someterse a un tratamiento superficial, tal como un tratamiento por descarga corona y tratamiento de imprimación. Adicionalmente, la lámina metálica y la lámina de plástico pueden imprimarse apropiadamente.

El adhesivo de laminación de la presente invención no contiene un anillo aromático y, por lo tanto, el amarilleo con el paso del tiempo puede suprimirse. Mientras tanto, el adhesivo de laminación de la presente invención contiene un anillo de ciclohexano y, por lo tanto, pueden asegurarse una excelente resistencia adhesiva y resistencia mecánica durante un largo periodo de tiempo. Entonces, el adhesivo de laminación de la presente invención puede asegurar un excelente rendimiento de adhesión y transparencia.

Por lo tanto, el adhesivo de laminación de la presente invención puede suprimir el amarilleo con el paso del tiempo; tiene excelente durabilidad bajo el agua de lluvia, calor por irradiación solar y rayos ultravioleta; e incluso ocasiona un excelente rendimiento de adhesión, de manera que puede evitarse la aparición de deslaminación. Por lo tanto, el adhesivo de laminación de la presente invención se usa adecuadamente para laminar, en particular láminas compuestas usadas en un entorno exterior, es decir, láminas compuestas de exterior.

Más específicamente, el adhesivo de laminación de la presente invención se usa adecuadamente para laminar láminas compuestas de exterior que se usan en un entorno exterior, tal como mantas de picnic, tiendas de campaña, invernaderos de plástico, láminas para cerramiento de porches, impermeables, paraguas, capuchas, tela impermeable, fundas para cubrir automóviles, fundas para cubrir materiales de construcción y lámina posterior para baterías solares.

25 **Ejemplos**

En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describirá con más detalle mediante Ejemplos y Ejemplos Comparativos, aunque la presente invención no se limita a los mismos.

30 Ejemplo de Preparación 1 (Preparación del componente de poliol A)

Se agitan 130,5 g de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato y 345,3 g de policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol (fabricado por Ube Industries, Ltd. sólido a la temperatura normal) que tiene un peso molecular promedio en número de 500, bajo una corriente de gas nitrógeno, de 90 a 95 °C, y la mezcla se sometió a reacción de uretano, para sintetizar un poliuretano poliol. Después de confirmar que no se había encontrado un pico de NCO por medición IR, se añadieron a la misma 500 g de acetato de etilo y 23,8 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (KBM403 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), obteniendo de esta manera un componente de poliol A que tenía un contenido de sólidos del 50 % en peso.

40 Ejemplo de Preparación 2 (Preparación de los componentes de poliol B a M)

Los componentes de poliol B a M se prepararon de la misma manera que en el método del Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usaron los componentes y las relaciones de mezcla como se muestra en la Tabla 1. Los componentes de poliol J, L y M no son componentes de poliol que satisfacen los requisitos de la reivindicación 1 y se dan como referencia.

45 Ejemplo de Preparación 3 (Preparación del componente de poliol N)

Se sometieron 330,68 g de ácido isoftálico, 71,38 g de etilenglicol y 359,31 g de neopentil glicol a una reacción de esterificación de 180 a 220 °C bajo una corriente de gas nitrógeno. Después de que una cantidad predeterminada de agua se hubiera retirado por destilación, se añadieron a la misma 402,57 g de ácido sebálico, y la mezcla resultante se sometió una reacción de esterificación de 180 a 220 °C para dar un poliéster poliol PE1 que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.500.

55 Después, se agitaron 446,6 g del poliéster poliol PE1, 32,5 g de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, 191,4 g de acetato de etilo bajo una corriente de gas nitrógeno de 90 a 95 °C y la mezcla se sometió a reacción de uretano, para sintetizar un poliuretano poliol.

60 Después de confirmar que no se había encontrado un pico de NCO por medición IR, se añadieron a la misma 314,04 de acetato de etilo, 2,15 g de dietilenglicol y 23,95 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (KBM403 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), obteniendo de esta manera un componente de poliol N que tenía un contenido de sólidos del 50 % en peso.

Ejemplo de Preparación 4 (Preparación del componente de poliol O)

Se sometieron 735,19 g de ácido adípico, 184,56 g de etilenglicol, 83,02 g de neopentil glicol, 200,79 g de 1,6-hexanodiol a una reacción de esterificación bajo una corriente de gas nitrógeno de 180 a 200 °C para dar un poliéster poliol PE2 que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5.500.

Después, se agitaron 448 del poliéster poliol PE2, 470,5 g de acetato de etilo, 22,4 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (KBM403 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) a 50 °C hasta que la mezcla se hizo homogénea, para dar un componente de poliol O.

Ejemplo de Preparación 5 (Preparación del componente de poliol P)

Se agitaron 468 g de policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol (fabricado por Ube Industries, Ltd., sólido a la temperatura normal) que tenía un peso molecular promedio en número de 3000, 491,5 g de acetato de etilo, 23,4 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (KBM403 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) a 50 °C hasta que la mezcla se hizo homogénea, para dar un componente de poliol P.

Ejemplo de Preparación 6 (Preparación del componente de poliol Q)

Se sometieron 136,3 g de 1,6-hexanodiol, 92,4 g de neopentil glicol, 95,6 g de etilenglicol, 292,6 g de ácido isoftálico y 0,2 g de acetato de cinc a una reacción de esterificación de 180 a 220 °C bajo una corriente de gas nitrógeno. Despues de que una cantidad predeterminada de agua se retirara por destilación, se añadieron a la misma 85,8 g de ácido adípico, y la mezcla resultante se sometió a una reacción de esterificación de 180 a 220 °C, para dar un poliéster poliol PE3, que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 10.000.

Después, se añadieron a la misma 381,9 g de acetato de etilo, 45,3 g de una solución de una resina epoxi de bisfenol A en acetato de etilo (YD-902LEA60 fabricada por Tohoku Kasei Co., Ltd.), 31,3 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (KBM403 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y 1,1 g de ácido fosfórico y se agitaron hasta que la mezcla se hizo homogénea, para dar un componente de poliol Q.

Ejemplo de Preparación 7 (Preparación del componente de poliisocianato A)

Se preparó TAKENATE A-3070 (fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc., un derivado de diisocianato de hexametileno, solución en acetato de etilo, contenido de sólidos del 75 % en peso) como un componente de poliisocianato A.

Ejemplo de Preparación 8 (Preparación del componente de poliisocianato B)

Se disolvieron 124,38 g de Vestanat T 1890/100 (fabricado por Huls AG. un derivado de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato) y 0,62 g de dilaurato de dibutil estano en 375 g de acetato de etilo, para preparar un componente de poliisocianato B como una solución que tenía un contenido de sólidos del 25 % en peso. Puesto que este componente de poliisocianato B contiene un derivado de diisocianato de isoforona, no es un componente de poliisocianato (A) de acuerdo con la presente invención, y se da para fines de referencia.

Ejemplo de Preparación 9 (Preparación del componente de poliisocianato C)

Se preparó TAKENATE D-120N (fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc., un derivado de 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano, solución en acetato de etilo, contenido de sólidos del 75 % en peso) como un componente de poliisocianato C.

Tabla 1

Componente de Poliol	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J*	K	L*	M*	N	O	P	Q
IPDI	130,5	75,1	36,4	23,4	113,7			46,7			34,0	46,3				32,5	
H ₁₂ XDI					103,3					138,4	23,4					40,0	
H ₁₂ MDI						86,2											
PCD-1	345,3																
PCD-2		422,3															
PCD-3			437,0														
PCD-4				451,5													
CHDM					43,0	65,8				82,2						468,0	
PTG2000											218,5						
PTG3000												451,5					
C2090													452,9	457,6			
PEI														446,6			
Polímero Poliol																	
Dietilenglicol																PE3	
KBM403 (partes/100 partes en peso de contenido de sólidos)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
Contenido de Sólidos (% en peso)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	60	
Equivalentes de OH (g/mol(contenido de sólidos))	2412	3093	4551	5524	2044	1090	3177	3501	1034	5524	3773	11553	11421	6200	2950	1575	
Concentración de Anillo de Ciclohexano (mmol/g(contenido de sólidos))	1,174	0,647	0,330	0,211	1,548	1,988	0,630	0,428	2,61	0,211	0,309	0,389	0,394	0,289	0	0	
Concentración de Anillo de Benceno (mmol/g(contenido de sólidos))	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,76	0	0	3,04	
Viscosidad (mPa•S/25 °C)	280	420	1790	1320	1160	200	1070	640	-	1980	670	2430	2260	1500	76	92	
																500	

*Referencia - no está de acuerdo con la presente invención

A continuación se describen las abreviaturas en la Tabla 1.

PCD-1: fabricado por Ube Industries, Ltd., policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol, peso molecular promedio en número de 500, sólido a la temperatura normal.

5 PCD-2: fabricado por Ube Industries, Ltd., policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol, peso molecular promedio en número de 1000, sólido a la temperatura normal.

PCD-3: fabricado por Ube Industries, Ltd., policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol, peso molecular promedio en número de 2000, sólido a la temperatura normal.

10 PCD-4: fabricado por Ube Industries, Ltd., policarbonato diol basado en 1,6-hexanodiol, peso molecular promedio en número de 3000, sólido a la temperatura normal.

CHDM: ciclohexanodimetanol

PTG2000: fabricado por Hodogaya Chemical Co., LTD., politetrametilenglicol, peso molecular promedio en número de 2000, sólido a la temperatura normal (Referencia)

15 PTG3000: fabricado por Hodogaya Chemical Co., LTD., politetrametilenglicol, peso molecular promedio en número de 3000, sólido a la temperatura normal (Referencia)

C-2090: fabricado por Kuraray Co., Ltd., policarbonato diol, peso molecular promedio en número de 2000, líquido a la temperatura normal.

Ejemplos y Ejemplos Comparativos

20 Los adhesivos de laminación se prepararon combinando un componente de poliol y un componente de poliisocianato de acuerdo con la formulación y relación mostradas en la Tabla 2.

25 La Tabla 2 muestra también la concentración de anillo de ciclohexano (mmol/g) respecto al total (contenido de sólidos) del componente de poliol y el componente de poliisocianato.

Evaluación

1) Ensayo de pelado a 80 °C

30 Los adhesivos de laminación de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se aplicaron en una cantidad de aproximadamente 5 g/m² sobre una superficie de tratamiento de una lámina de PET (P-60 fabricado por Toray Advanced Film Co., Ltd., 16 micrómetros) y después de que el disolvente se evaporara, la lámina de PET se unió a una superficie de tratamiento de una lámina de CPP (Torayfan N° ZK-99 fabricado por Toray Advanced Film Co., Ltd., 60 micrómetros) y después se envejeció durante cuatro días a 60 °C, para dar una lámina compuesta. La lámina compuesta se sometió a un ensayo de pelado (máquina de ensayo universal de precisión tipo 201B (con un baño de temperatura constante) de INTESCO Co., Ltd., una anchura de muestra de ensayo de 15 mm, una velocidad de ensayo de 50 mm/min) a 80 °C, para determinar la resistencia al pelado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 En la Tabla 2, bajo el "modo" entre paréntesis, la "cohesión" indica cohesión y pelado del propio adhesivo, lo que sugiere que la resistencia cohesiva del adhesivo es más débil que la resistencia a la adhesión en la interfaz entre el adhesivo y la lámina. La "cohesión" indica una resistencia a la adhesión insuficiente incluso si la resistencia al pelado es alta.

45 2) Transparencia y grado de amarilleo

50 Los adhesivos de laminación de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se aplicaron en una cantidad de aproximadamente 5 g/m² sobre la superficie de una placa de vidrio (JIS R 3202 fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd.), y la placa se unió a una superficie no tratada de una lámina de CPP (N° ZK-99 fabricado por Toray Advanced Film Co., Ltd., 60 micrómetros), y después se envejeció durante cuatro días a 60 °C.

55 Posteriormente, la película de CPP se desprendió por pelado y se irradió con luz usando un dispositivo QUV durante 50 horas continuamente. Después de que la placa se quitara del dispositivo, se observó la transparencia y se evaluó como transparencia después de 50 horas. Al mismo tiempo, se midió un valor b usando un colorímetro. Adicionalmente, se realizó irradiación con luz usando un dispositivo QUV durante 100 horas continuamente. Después de que la placa se sacara del dispositivo, se observó la transparencia y se evaluó como transparencia después de 100 horas. Al mismo tiempo, se midió un valor b usando un colorímetro. Usando la diferencia de estos valores b, es decir el valor Δb , se evaluó el grado de amarilleo del adhesivo de laminación curado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

60 Dispositivo QUV: Medidor Climatológico de Control Lumínico Dewpanel FDP (fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.), irradiación continua, 70 °C, 10 % de HR, irradiación ajustada a 28 W/m².

65 Colorímetro: colorímetro espectroscópico SE-2000 (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.), método de medición: método de transmitancia.

Tabla 2

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Componente de Poliol	Componente de Poliisocianato	Relación de Mezcla (Relación en Peso)		Concentración de Anillo de Ciclohexano (mmol/g)	Resistencia al Pelado 80 °C (N) (Modo)	Transparencia		Grado de Amarillo Valor ΔB
			Componente OH	Componente NCO			Después de 50 horas	Después de 100 horas	
Ejemplo 1	A	A	16	1	1,073	2,6 (Interfaz)	a	a	0,05
Ejemplo 2	B	A	16	1	0,591	2,1 (Interfaz)	a	a	-0,06
Ejemplo 3*	B	B	9	2	1,032	2,2 (Interfaz)	a	a	0,08
Ejemplo 4	C	A	20	1	0,307	2,3(Interfaz)	a	a	0,04
Ejemplo 5	D	A	20	1	0,196	2,3 (Interfaz)	a	a	0,05
Ejemplo 6	E	A	13	1	1,388	2,5 (Interfaz)	a	a	0,04
Ejemplo 7	F	A	13	2	1,615	1,6 (Interfaz)	a	a	0,08
Ejemplo 8*	F	B	9	5	2,534	Fractura de la lámina	b	b	0,03
Ejemplo 9	F	C	4	1	2,587	3,1 (Capa superficial)	a	a	-0,02
Ejemplo 10	G	A	16	1	0,576	1,7 (Interfaz)	a	a	0,06
Ejemplo 11	H	A	16	1	0,391	2,1 (Interfaz)	a	a	0,09
Ejemplo 12	I	A	6	1	2,088	2,1 (Interfaz)	a	a	0,17
Ejemplo 13*	J	A	20	1	0,196	1,0 (Interfaz)	a	a	0,06
Ejemplo 14	K	A	17	1	0,284	4,8 (Capa superficial)	a	a	-0,07
Ejemplo 15*	L	A	16	1	0,356	1,2 (Interfaz)	a	a	0,04
Ejemplo 16*	M	A	16	1	0,360	1,2 (Interfaz)	a	a	0,06
Ejemplo 17	A	C	16	1	1,432	2,8 (Interfaz)	a	a	0,04
Ej. Comp. 1	N	A	20	1	0	4,7 (Interfaz)	c	c	- * 1
Ej. Comp. 2	O	A	1	1	0	3,4 (Cohesión)	a	a	0,02
Ej. Comp. 3	P	A	9	1	0	1,2 (Interfaz)	c	c	- * 1
Ej. Comp. 4	Q	A	20	1	0	4,6 (Cohesión)	a	a	2,08

Evaluación de Transparencia *1 El recubrimiento adhesivo no era transparente y no pudo evaluarse

a: Transparente

b: Turbio

c: Opaco

* Ejemplo de referencia - no forma parte de la invención

3) Ensayo de resistencia al calor y la humedad

5 Los adhesivos de laminación de los Ejemplos 1, 2 y 17, y el Ejemplo Comparativo 4 se aplicaron en una cantidad de aproximadamente 5 g/m² sobre una superficie de tratamiento de una lámina de CPP (Nº ZK-99, fabricada por Toray Advanced Film Co., Ltd., 60 micrómetros) y después de que el disolvente se evaporara, la lámina se unió a una superficie de tratamiento de otra lámina de CPP, y después se envejeció durante cuatro días a 60 °C, para dar una lámina compuesta. La lámina compuesta se ajustó en un Sistema de Ensayo de Tensión Altamente Acelerado (número de modelo: TCP-411, fabricado por TABAI ESPEC Corp.) y se ensayó durante 168 horas en condiciones de 120 °C, 85 % de HR y 1,6 presiones atmosféricas. Posteriormente, se realizó un ensayo de pelado (máquina de ensayo universal de precisión de tipo 201B de INTESCO Co., Ltd., anchura de la muestra de ensayo 15 mm, velocidad de ensayo 300 mm/min) a temperatura ambiente para obtener una resistencia al pelado, y después se obtuvo una tasa de retención (ensayo de resistencia al calor y humedad/tasa de retención de resistencia al pelado (%)) de la resistencia de pelado después del ensayo de 168 horas, ajustando la resistencia de pelado antes del ensayo como 100 %. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Componente de Poliol	Componente de Poliisocianato	Relación de Mezcla (Relación en Peso)		Concentración de Anillo de Ciclohexano (mmol/g)	Ensayo de Resistencia al Calor y Humedad / Tasa de Retención de Resistencia al Pelado (%)
			Componente OH	Componente NCO		
Ejemplo 1	A	A	16	1	1,073	84
Ejemplo 2	B	A	16	1	0,591	102
Ejemplo 17*	A	C	16	1	1,432	74
Ej. Comp. 4	Q	A	20	1	0	43

Aplicabilidad Industrial

- 5 El adhesivo de laminación de la presente invención se usa adecuadamente para laminar láminas compuestas de exterior.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de laminación que comprende:

- 5 un componente de poliisocianato (A) que no contiene un derivado de diisocianato de isoforona, y un componente de poliol (B),
 en el que el componente de poliisocianato (A) contiene un poliisocianato (A1) que no contiene un anillo aromático, y
10 el componente de poliol (B) contiene un macropoliol (B1) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano,
 dicho macropoliol (B1) es un poliuretano poliol (B1-1') obtenido por reacción de un poliol cristalino (B1-1a') que no contiene un anillo aromático y es cristalino a la temperatura normal con un poliisocianato (B-1-1b) que no contiene un anillo aromático sino que contiene un anillo de ciclohexano; y
15 en el que el poliol cristalino (B1-1a') contiene un policarbonato diol cristalino que es cristalino a la temperatura normal.
- 20 2. El adhesivo de laminación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de anillo de ciclohexano respecto al contenido de sólidos del componente de poliisocianato (A) y el componente de poliol (B) en total es 2,5 mmol/g o menor.
- 25 3. El adhesivo de laminación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el policarbonato diol cristalino que es cristalino a la temperatura normal tiene un peso molecular promedio en número de 1000 o menor.
4. El adhesivo de laminación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el policarbonato diol tiene un peso molecular promedio en número de 5000 o menor.
5. Uso del adhesivo de laminación de acuerdo con la reivindicación 1 para laminar láminas compuestas de exterior.