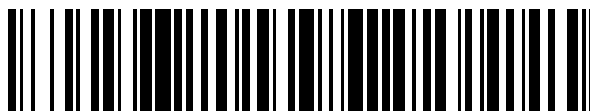


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 865**

51 Int. Cl.:

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011** **E 11805461 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015** **EP 2665790**

54 Título: **Adhesivo de laminación libre de NCO estable en almacenamiento**

30 Prioridad:

19.01.2011 DE 102011002885

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

11.01.2016

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

GENTSCHEV, PAVEL;

LOHR, CHRISTOPH y

LOSCHEN, CHRISTOPH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 555 865 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 laminación libre de NCO estable en almacenamiento

5 La invención se refiere a un adhesivo a base de prepolímeros de poliuretano que contiene grupos silano hidrolizables para pegar sustratos planos. La invención se refiere además al uso de este adhesivo como adhesivo de laminación para láminas multicapa.

10 Los adhesivos de un componente reticulados con NCO transparentes como producto de reacción de polioles e isocianatos se conocen en el documento EP 0464483. En este se utilizan isocianatos que presentan grupos urea. Tales grupos urea muestran alta unión por puentes de hidrógeno y por lo tanto, en la mayoría de los casos, una alta viscosidad del polímero. Además, los isocianatos monoméricos llevan, en la producción de polímeros, a un contenido en monómeros residual de isocianatos perjudiciales para la salud, que debe evitarse mediante medidas adicionales.

15 Además se conoce el documento US 5990257. Este describe un procedimiento para la producción de poliuretanos que presentan grupos sililo, utilizándose isocianatos en déficit para dar polioles. Grupos OH adicionales se hacen reaccionar entonces con isocianatosilanos para dar prepolímeros que contienen grupos sililo. Los polímeros presentan un peso molecular de más de 12000 g/mol. La viscosidad se encuentra por encima de 57 Pa.s. Como aplicación se describe un uso como masa de obturación, que presentará después del curado una baja adherencia.

20 El documento DE 102009026900 describe adhesivos de laminación que contienen alcoholes como disolvente. Para ello se describen prepolímeros a base de poliuretanos que contienen grupos silano reticulables. Estos adhesivos presentan sin embargo un alto contenido en alcoholes, por ejemplo metanol o etanol. No se describen medidas para la reducción de los alcoholes.

25 Además se conoce el documento EP 1674546. En este se describen composiciones que endurecen con la humedad, que se obtienen a partir de poliuretanos que contienen grupos NCO, que se hacen reaccionar con silanos sustituidos con nucleófilo. Se describe la reacción rápida de estos adhesivos con la humedad. Los adhesivos se utilizan como adhesivos termoplásticos, es decir, a temperatura ambiente, se encuentran como sólido, y pueden aplicarse solo con calor.

30 Se conoce el documento DE 102010000881 aún no divulgado. Este describe adhesivos de laminación que contienen disolvente, que reticulan a través de grupos silano. A este respecto los grupos NCO del prepolímero reaccionan a través de aminosilanos. A este respecto la cantidad se selecciona de modo que no esté contenido ningún grupo NCO en el adhesivo. El contenido en alcoholes en la capa de adhesivo por ejemplo de la reacción de reticulación puede reducirse mediante adición de compuestos con grupos anhídrido de ácido carboxílico.

35 El documento EP 1550704 A1 da a conocer un adhesivo que contiene un prepolímero de trietoxisilil éter y un polímero funcionalizado con anhídrido o ácido. En cambio, no se refiere al uso de un polímero anhídrido-funcional, para la liberación de sustancias de bajo peso molecular tal como alcoholes.

40 El documento WO 92/05212 A1 da a conocer poliuretanos terminados en alcóxisilano, que pueden pegarse en masas adhesivas, en las que se hacen reaccionar grupos NCO de prepolímeros de poliuretano con monoalquilpolieteralcoholes y/o alcoholes monofuncionales, alifáticos lineales o ramificados y con alcóxisilanos.

45 J Las composiciones del estado de la técnica tienen distintas desventajas en la aplicación como adhesivo de laminación. Los adhesivos que contienen isocianato no son inocuos por motivos de la protección en el trabajo. Además, un almacenamiento solo es posible en condiciones estrictamente libres de agua. Los sistemas de curado de silano contienen o forman con la reticulación alcoholes monovalentes. Estos pueden influir negativamente en el contenido de envases de lámina. Además, al disminuirse los productos de escisión, promueve la reacción de reticulación. Mediante la formación de los polímeros a partir de prepolímeros de NCO se necesitan cantidades suficientes de compuestos de silano reactivos para garantizar una ausencia de NCO. Esto lleva a un número elevado de constituyentes reactivos reticulantes. Mediante la cantidad de grupos silano se reduce claramente la estabilidad en almacenamiento. Además, se retrasa también la formación de la pegadura completa. Es objetivo de la presente invención por ello proporcionar un adhesivo de baja viscosidad a temperatura ambiente, que puede aplicarse en una capa delgada sobre grandes superficies de sustrato. Después de la reticulación, la capa de adhesivo no presentará, en la medida de lo posible, ninguna sustancia contenida fisiológicamente preocupante con capacidad migratoria, por ejemplo se evitarán aminas aromáticas primarias o alcoholes monofuncionales. El adhesivo presentará una adherencia adecuada a los sustratos y una rápida formación de adherencia. Además, el adhesivo presentará una densidad de reticulación que da como resultado propiedades de pegadura elásticas.

50 La invención se resuelve mediante la provisión de un adhesivo de laminación de un componente reticulable que contiene del 25 al 80 % en peso de prepolímeros de poliéster, prepolímeros de poliéter y/o prepolímeros de poliuretano, que están libres de grupos NCO y que presentan al menos un grupo alcóxisilano reticulable unido a través de grupos NCO así como, adicionalmente, grupos NCO que han reaccionado con compuestos que no

contienen ningún grupo hidrolizable, y el prepolímero tiene un peso molecular de 2000 a 30000 g/mol, del 74 al 19 % en peso de disolventes orgánicos con un punto de ebullición hasta 130 °C, del 1 al 20 % en peso de polímeros, oligómeros y/o monómeros, que contienen uno o varios grupos anhídrido, así como del 0 al 15 % en peso de aditivos, ascendiendo la viscosidad del adhesivo a entre 50 y 20000 mPas (según la norma DIN ISO 2555), medida a de 15 a 45 °C.

Los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención pueden producirse mediante reacción de polioles con un exceso de diisocianatos. A este respecto se obtienen productos intermedios que contienen NCO, que después se hacen reaccionar con compuestos de silano bifuncionales, que contienen un grupo reactivo con la estructura principal de polímero y adicionalmente al menos un grupo silano reticulable, junto con compuestos nucleófilos monovalentes, que no contienen ningún grupo hidrolizable.

Poliesterpolioles adecuados para la producción de prepolímeros de acuerdo con la invención pueden producirse por ejemplo mediante policondensación. Así, pueden condensarse alcoholes de bajo peso molecular difuncionales y/o trifuncionales con un déficit de ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, pueden utilizarse también los anhídridos de ácido policarboxílicos correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido succínico, ácido adipico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y sus homólogos superiores con hasta 16 átomos de C, así mismo ácidos dicarboxílicos insaturados tal como ácido maleico o ácido fumárico, ácido graso dímero o ácido graso trímero o ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular los ácidos ftálicos isoméricos, tal como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico, anhídridos tal como por ejemplo anhídrido de ácido tetrahidrofáltico, anhídrido de ácido hexahidrofáltico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, o mezclas de dos o más ácidos de este tipo. Como ácidos tricarboxílicos que pueden añadirse en parte opcionalmente son adecuados por ejemplo ácido cítrico o ácido trimelítico. Las cantidades se seleccionan de modo que se obtienen poliesterdioles OH-funcionales de manera terminal. En una forma de realización preferida están contenidas mezclas de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos.

Para la reacción con los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente son adecuados en particular alcoholes alifáticos. Entre los alcoholes alifáticos adecuados figuran por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol y sus homólogos o isómeros superiores, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Así mismo son adecuados alcoholes funcionales superiores tal como por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol así como éteres oligómeros de las sustancias mencionadas consigo mismas o en mezcla de dos o más de los éteres mencionados entre sí.

Polioles adecuados para la producción de los poliésteres son también productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, los denominados poliéteres. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados por ejemplo los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, hexanodiolos o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de dos o más de los mismos. Así mismo, son adecuados también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tal como glicerol, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de los mismos, con los óxidos de alquileo mencionados para dar polieterpolioles. Estos presentarán un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 2000 g/mol.

Así mismo son adecuados poliesterpolioles, que se generan mediante reacción de alcoholes de bajo peso molecular, en particular de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerol o trimetilolpropano con lactonas, en particular caprolactona. A este respecto son adecuados también 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butano-1,2,4-triol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol como alcoholes.

En cambio pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Por polioles oleoquímicos se entienden polioles a base de aceites y grasas naturales, por ejemplo los productos de reacción de sustancias grasas epoxidadas con alcoholes mono-, di- o polifuncionales o ésteres de glicerol de ácidos grasos de cadena larga, que están sustituidos al menos en parte con grupos hidroxilo. Los poliesterpolioles de este tipo pueden producirse por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasa que contiene ácido graso al menos en parte olefinicamente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Otros polioles adecuados son policarbonato-polioles y dioles dímeros (empresa Henkel) así como aceite de ricino y sus derivados.

Se conocen procedimientos para la producción de poliésteres OH-funcionales de este tipo. También pueden obtenerse comercialmente poliesterpolioles de este tipo.

Otra clase de polioles adecuados como estructura principal de polímero son polieterpolioles. Como polieterpolioles son adecuados los productos de reacción conocidos de dioles o trioles, tal como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,4- o 1,3-butilenglicol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, hexano-1,2,6-triol, con óxidos de alquileo, tal como por ejemplo óxido de propileno, óxido de butileno. Estos polioles pueden presentar dos o tres grupos OH. Tales polieterpolioles se encuentran comercialmente disponibles.

Un grupo adicional de polioles adecuados son poliuretanopolioles. Estos pueden producirse mediante reacción de en particular dioles con un peso molecular por debajo de 2000 g/mol con un déficit de diisocianatos. Pueden utilizarse los alquilendioles, polieterdioles o poliesterdioles mencionados anteriormente. La cantidad de los isocianatos se selecciona de modo que se obtienen productos de reacción que presentan grupos OH. Estos poliuretanodioles pueden producirse por separado, sin embargo es también posible que durante la reacción de los polioles se generen en parte los isocianatos descritos a continuación en parte durante la reacción.

El peso molecular de polioles adecuados ascenderá por ejemplo a de 400 a 25000 g/mol (peso molecular promedio en número, M_n , tal como puede determinarse a través de GPC), en particular de 2000 a 20000 g/mol. Preferentemente estará contenido al menos el 50 % de poliesterpolioles, en particular exclusivamente poliesterpolioles, de manera especialmente preferente poliesterdioles con grupos OH terminales.

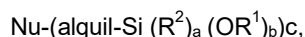
Pueden producirse a partir de los poliester- y/o polieterpolioles descritos anteriormente mediante reacción con un exceso de diisocianatos prepolímeros que contienen grupos NCO. A este respecto se hacen reaccionar los polioles en forma líquida o fundida, dado el caso que contiene también disolvente, con diisocianatos. Esto puede favorecerse también mediante temperatura elevada, así mismo se conoce que pueden añadirse pequeñas cantidades de catalizadores. Mediante la elección de los isocianatos y la cantidad puede garantizarse que solo estén presentes pequeños porcentajes de diisocianatos libres sin reaccionar en la mezcla de reacción. Opcionalmente es también posible separar isocianatos monoméricos en exceso mediante destilación. Tales procedimientos se conocen por el experto. A este respecto el poliéster puede contener solo grupos NCO terminales, o se forman mediante formación del peso molecular prepolímeros de poliuretano con grupos NCO reactivos. Estos prepolímeros de poliuretano son adecuados también para la síntesis de los prepolímeros que contienen silano que van a utilizarse de acuerdo con la invención.

Como isocianatos son adecuados en particular los diisocianatos alifáticos o aromáticos conocidos, tal como 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), xililendi-isocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 2,4'-difetilmetandiisocianato, 2,2'-difetilmetandiisocianato o 4,4'-difetilmetandiisocianato (MDI) así como mezclas isoméricas de los mismos, ciclohexildiisocianato (CHDI), hexahidroxililendiisocianato (HXDI), m-xililendiisocianato (XDI), naftalindiisocianato (NDI) o bistolulendiisocianato (TODI). La cantidad se selecciona de modo que se obtiene un prepolímero terminado en NCO.

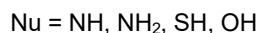
De acuerdo con la invención los productos de reacción que contienen grupos NCO contendrán en promedio dos a tres grupos NCO.

Para la producción de los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención estos productos de reacción que contienen grupos NCO se hacen reaccionar a continuación con compuestos de silano (A), que contienen además de un grupo nucleófilo grupos silano hidrolizables.

Como silanos adecuados se utilizan silanos organofuncionales tal como silanos hidroxifuncionales, mercaptofuncionales o aminofuncionales de fórmula general



con



alquilo = $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_6$, lineal o ramificado o cicloalquilo

R^2 = metilo, etilo, propilo, butilo,

$a = 0, 1$,

R^1 = resto alquilo con 1 a 20 átomos de C o H

$b = 2, 3$,

$c = 1, 2$.

Los grupos silano contendrán al menos uno preferentemente dos en particular tres restos hidrolizables. En particular son adecuados alcoholes C_1 a C_6 o grupos OH. Estos restos pueden estar contenidos o bien exclusivamente o añadidos al átomo de silicio. Pueden estar contenidos adicionalmente 0 o 1 grupo alquilo en el átomo de silicio, en

particular grupos metilo, etilo, propilo o butilo. En particular son adecuados tri- o dialcoxisilanos con grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

Ejemplos de silanos mercaptofuncionales son 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o los compuestos de alquildimetoxi o alquildietoxi correspondientes. Ejemplos de silanos aminofuncionales son 3-amino-propiltrimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), 3-amino-propilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxi-silano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-amino propiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-amino-etil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, bis-(triethoxisililpropil)-amina, bis-(trimetoxisililpropil)-amina, N-(2-aminobutil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminobutil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropil-alcoxidietoxisilano, 3-hidroxipropiltrimetoxisilano, 3-hidroxipropiltriethoxisilano, 4-hidroxibutiltrimetoxisilano, o mezclas de los mismos así como compuestos correspondientes que, en lugar del grupo propilo respectivo, portan otro grupo alquilo. Una forma de realización preferida utiliza para la reacción con los prepolímeros de isocianato silanos α -funcionalizados, en particular aminosilanos, de manera especialmente preferente α -aminosilanos. Pueden utilizarse también mezclas de varios silanos.

La cantidad de los compuestos de silano A que van a reaccionar se selecciona de modo que solo una parte de los grupos isocianato del prepolímero ha reaccionado con un grupo nucleófilo del compuesto de silano. Por ejemplo se hacen reaccionar en promedio de uno hasta dos grupos NCO con compuestos de silano. Los grupos NCO aún contenidos se hacen reaccionar al mismo tiempo o a continuación mediante reacción con compuestos (B), que solo presentan un grupo nucleófilo y ningún grupo silano. A este respecto, la cantidad de estos compuestos adicionales se seleccionan de modo que se hacen reaccionar todos los grupos NCO, que el prepolímero obtenido está también libre de grupos NCO.

Los compuestos B son compuestos monofuncionales que presentan un grupo OH, NH-alquilo o SH. De esta manera puede garantizarse que no aparezca ninguna formación de peso molecular adicional. Estos compuestos pueden presentar opcionalmente grupos funcionales adicionales, que en las condiciones de reacción no reaccionan con los grupos NCO. Ejemplo de ello son grupos éster, grupos carbonilo, grupos epóxido, grupos olefinicos o grupos carbonato cíclicos.

El peso molecular de estos compuestos ascenderá a por debajo de 500 g/mol, en particular por debajo de 300 g/mol. En particular son adecuados compuestos con un grupo OH o un grupo amino secundario. Una forma de realización utiliza alcoholes monohidroxilados, tal como por ejemplo alcoholes C1 a C12 lineales o ramificados, otra forma de realización utiliza alcoholes que presentan adicionalmente un grupo funcional adicional.

Los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención deben presentar grupos silanos reticulables. El número de los grupos silano hidrolizables por molécula ascenderá al menos a de uno hasta dos. En una forma de realización particular los grupos silano son terminales con respecto a la cadena de polímero. En particular los compuestos (A), que presentan el grupo alcoxisilano reticulable, así como los compuestos (B), que no contienen ningún grupo hidrolizable, se utilizarán juntos en cantidades equimolares con respecto a los grupos NCO presentes.

Los productos de reacción adecuados de acuerdo con la invención son prepolímeros que contienen grupos silano. Estos prepolímeros presentan en una forma de realización preferida, de media dos o más grupos uretano, preferentemente de dos a cuatro. La temperatura de transición vítrea de los productos de reacción en forma libre de disolvente ascenderá a entre -40 y 0 °C, en particular entre -35 °C y -10 °C (medida con DSC). La temperatura de transición vítrea puede verse afectada por la cantidad de los porcentajes aromáticos de la estructura principal de polímero o isocianato. Se ha mostrado que son especialmente adecuados prepolímeros silano-reactivos que se han producido a base de isocianatos con núcleos aromáticos. Ejemplos de ello son TDI, NDI, 4,4'-MDI, 2,4-MDI, mXDI o TMXDI que han reaccionado con los polioles de partida.

A partir de los prepolímeros funcionalizados con silano descritos anteriormente pueden formularse adhesivos de laminación. Es posible que en estos adhesivos de laminación estén contenidos constituyentes adicionales, tal como por ejemplo disolventes, catalizadores, estabilizadores, promotores de la adherencia, también en una forma de realización menos preferida, plastificantes, pigmentos y materiales de relleno.

De acuerdo con la invención, el adhesivo de laminación de un componente contienen adicionalmente compuestos que presentan grupos funcionales, que pueden reaccionar alcoholes. A este respecto se prefiere cuando la reacción entre alcohol y grupo reactivo del compuesto seleccionado es una reacción de adición. Durante esta reacción no se liberará preferentemente ninguna sustancia de bajo peso molecular. En particular son adecuados como grupo funcional anhídridos de ácidos carboxílicos orgánicos. A este respecto puede tratarse de monómeros en particular anhídridos de ácido carboxílico sólidos a 30 °C, por ejemplo tal como anhídrido de ácido maleico (MSA), anhídrido

de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimésico o derivados de tales compuestos. También pueden utilizarse oligómeros de compuestos, que portan más de un grupo anhídrido orgánico.

Una forma de realización particular de la invención usa polímeros con un peso molecular superior a 1000 g/mol, que presentan grupos anhídrido. Polímeros adecuados se conocen, en particular aquellos con grupos MSA. Estos pueden incorporarse mediante copolimerización en los polímeros correspondientes, es también posible que MSA se injerte sobre polímeros. Ejemplos de copolímeros adecuados son copolímeros de MSA con estireno, acetato de vinilo o (met)acrilatos. Ejemplos de copolímeros que pueden injertarse con MSA, son polímeros de base de polipropileno, poliestireno, poliésteres o polibutadienos. Estos pueden injertarse después de su producción en una reacción análoga a polimérica con MSA a través de procedimientos conocidos. El contenido en MSA en los polímeros adecuados puede ser diferente, puede ascender a del 3 % en moles hasta aproximadamente el 60 % en moles de grupos anhídrido. De acuerdo con la invención es ventajoso cuando están presentes mayores porcentajes de MSA en el polímero, en particular del 10 al 55 % en moles.

Una forma de realización especialmente preferida utiliza copolímeros de MSA-estireno. Estos presentan un contenido en MSA entre el 20 y el 55 % en moles. Se trata de sustancias sólidas.

La cantidad de los polímeros u oligómeros ascenderá a entre el 1 y el 20 % en peso con respecto al adhesivo de laminación, en particular entre el 2 y el 15 % en peso. La cantidad puede seleccionarse de modo que la cantidad de grupos anhídrido corresponde a la cantidad de grupos alcoxi (considerado estequiométricamente) en el adhesivo de acuerdo con la invención. Puede utilizarse también un exceso de grupos anhídrido. También, dado el caso, sustancias de bajo peso molecular que portan grupos nucleófilos adicionalmente presentes, tal como compuestos que contienen amina, pueden reaccionar con este constituyente.

Como aditivos adicionales contenidos opcionalmente en el adhesivo pueden estar contenidos por ejemplo plastificantes. Plastificantes adecuados son por ejemplo aceites blancos médicos, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburo parafínicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o polibutadieno hidrogenados, ftalatos, adipatos, éster de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados. Para evitar una migración desde la capa de adhesivo reticulada es conveniente utilizar solo un pequeño porcentaje de o nada de plastificante. Como estabilizadores o antioxidantes que pueden utilizarse pueden seleccionarse fenoles, fenoles con impedimento estérico de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles que contienen azufre y fósforo o aminas.

Un adhesivo de acuerdo con la invención puede contener también pigmentos o materiales de relleno. Las cantidades ascenderán a del 0 al 5 % en peso. El adhesivo será en cambio preferentemente transparente. Así mismo es posible añadir al adhesivo opcionalmente de manera adicional compuestos de silano como promotores de la adherencia. Como promotores de la adherencia pueden utilizarse los silanos expuestos anteriormente o preferentemente silanos organofuncionales tal como silanos (met)acriloxifuncionales, epoxifuncionales o sustituidos de manera no reactiva. En una forma de realización preferida se añaden al adhesivo del 0 al 3 % en peso de tales silanos. Estos pueden incorporarse opcionalmente en la red polimérica.

Como aditivo opcionalmente presente adicionalmente, un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención puede contener también catalizadores. Como catalizadores pueden utilizarse todos los compuestos conocidos que pueden catalizar la escisión hidrolítica de los grupos hidrolizables de las agrupaciones silano así como la condensación posterior del grupo Si-OH a las agrupaciones de siloxano. Ejemplos de ello son titanatos, compuestos de bismuto, carboxilatos de estaño, óxidos de estaño, compuestos de quelato de aluminio o zirconio, compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos, tal como octilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dibutilamina, monoetanolamina, di- o trietanolamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dietanolamina, dipropilamina, dibutilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, trietilendiamina, guanidina, morfolina, N-metilmorfolina y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU). El catalizador o mezclas se utilizan en una cantidad del 0,01 a aproximadamente el 5 % en peso con respecto al peso total de la preparación. Se prefiere del 0,05 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 3 % en peso de catalizador. Se prefiere cuando el adhesivo no contiene ningún catalizador de estaño. En particular pueden evitarse también otros catalizadores que contienen metal pesado.

De acuerdo con la invención, los adhesivos contienen también disolvente. Se trata a este respecto de los disolventes habituales, que pueden evaporarse a temperaturas hasta 130 °C, en particular con un punto de ebullición por debajo de 100 °C. Los disolventes pueden seleccionarse del grupo de los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, cetonas o ésteres. Los disolventes sirven para reducir y ajustar la viscosidad. El porcentaje de los disolventes puede variar en amplios intervalos, por ejemplo del 19 al 74 % con respecto al adhesivo. A este respecto se conoce ajustar a altamente viscoso el adhesivo en una forma de suministro, puede diluirse entonces antes de la aplicación con otro disolvente hasta una viscosidad adecuada. A este respecto, la suma de todos los constituyentes ascenderá al 100 %. Para la estabilidad en almacenamiento adecuada es conveniente cuando los disolventes utilizados de acuerdo con la invención solo contienen bajos porcentajes de o nada de agua.

Los disolventes de los adhesivos de acuerdo con la invención pueden añadirse durante la producción. Una forma de realización adicional trabaja sin embargo de modo que solo se utiliza un porcentaje de los disolventes durante la

- producción, para ajustar una viscosidad conveniente para la producción. Una parte adicional de los disolventes en el contexto de la composición de acuerdo con la invención se añade sin embargo poco antes del procesamiento al adhesivo, para obtener una viscosidad de aplicación adecuada. En esta forma de realización es posible que al menos en parte los disolventes, que solo se añaden poco antes de la aplicación del adhesivo, también contengan
- 5 alcoholes monofuncionales orgánicos. Ejemplos de ello son alcoholes C₁ a C₆ monohidroxilados. Estos alcoholes evaporarán de acuerdo con los requisitos referentes a los disolventes a una temperatura por debajo de 130 °C. En particular son adecuados metanol, etanol o propanol. A este respecto, las cantidades de alcohol con respecto al contenido en disolvente total, ascenderán a como máximo el 50 %, en particular menos del 25 %.
- 10 Se ha mostrado que la estabilidad de procesamiento del adhesivo con los disolventes es suficientemente larga. Durante un periodo de tiempo de hasta 6 horas, los adhesivos diluidos pueden procesarse sin que se modifique esencialmente la reactividad durante la reticulación. Dado que los disolventes evaporan durante la aplicación no se ve perjudicado el modo de acción del adhesivo de acuerdo con la invención.
- 15 La viscosidad de los adhesivos de laminación adecuados ascenderá a entre 50 y 20000 mPas medida a de 15 a 45 °C, preferentemente de 100 a 5000 mPas, (medida según Brookfield, de acuerdo con la norma ISO 2555). Para la aplicación el adhesivo se diluye en la mayoría de los casos con disolvente. A este respecto, la viscosidad puede ascender a de aproximadamente 50 mPas a 800 mPas (a de 20 a 45 °C). El cuerpo sólido en la forma de aplicación se encuentra preferentemente entre el 15 y el 60 %, de manera especialmente preferente del 30 al 50 % en peso.
- 20 Dado que es necesario un procesamiento adicional rápido, los adhesivos reticularán rápidamente y formarán una cohesión y adhesión adecuada. De acuerdo con la invención es posible una reticulación del adhesivo aplicado también con una baja humedad de los sustratos que van a pegarse.
- 25 La Tg del adhesivo reticulado asciende a entre -15 y +30 °C, en particular a entre -10 y +20 °C. Como estado reticulado libre de disolvente se considerará una muestra del adhesivo completo de menos de 0,5 g, que se calentó con una tasa de calentamiento de 10 K por minuto desde 0 hasta 200 °C. Después puede determinarse la Tg del material reticulado por medio de DSC (*differential scanning calorimetry* (calorimetría diferencial de barrido)).
- 30 Los adhesivos de acuerdo con la invención son muy estables en almacenamiento. Mediante la cantidad reducida de los grupos de reticulación se impide una formación del peso molecular prematura. Es habitual almacenar una forma pobre en disolvente. Esta puede presentar a este respecto una mayor viscosidad. En una forma de realización es posible calentar estos adhesivos de laminación con cantidad reducida de disolvente para la aplicación, por ejemplo hasta 45 °C y después aplicarlos. En otra forma de realización, el adhesivo se diluye durante la aplicación hasta una baja viscosidad con disolventes y entonces se aplica. A este respecto, la viscosidad del adhesivo permanece baja
- 35 también durante un almacenamiento más largo.
- Otro objeto de la invención es el uso de los adhesivos funcionalizados con silano reticulables de acuerdo con la invención para la producción de láminas multicapa. Así mismo, es objeto de la invención una lámina multicapa que está pegada con un adhesivo de laminación adecuado de acuerdo con la invención. Como material de lámina para la
- 40 producción de láminas multicapa pueden utilizarse las láminas flexibles conocidas. Se trata a este respecto de sustratos de plásticos termoplásticos en forma de lámina, por ejemplo poliolefinas, tal como polietileno (PE) o polipropileno (PP, CPP, OPP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), poliésteres, tal como PET, poliamida, polímeros orgánicos, tal como celofán, son posibles también láminas de metal o papel como sustratos. A este respecto los materiales de lámina también pueden estar modificados, por ejemplo mediante modificación de los
- 45 polímeros con grupos funcionales, mediante recubrimientos de metal u óxido, o pueden estar contenidos componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes, o capas espumadas en la lámina. Puede tratarse de láminas coloreadas, impresas, incoloras o transparentes.
- En el uso de acuerdo con la invención se pegan entre sí dos o varias láminas iguales o en particular diferentes, con un adhesivo de un componente adecuado de acuerdo con la invención. Sobre la lámina opcionalmente pretratada se aplica entonces un adhesivo de laminación líquido de acuerdo con la invención. Esto puede tener lugar mediante procedimientos de impresión en sí conocidos, por ejemplo, con cilindros de rejilla, cilindros lisos, el adhesivo se pulveriza a través de boquillas o se aplica el adhesivo a través de boquillas de ranura. El procedimiento de aplicación ha de seleccionarse en función de la viscosidad del adhesivo. A este respecto, el adhesivo puede
- 50 aplicarse en un grosor de capa delgado de 1 a 25 µm, en particular de 2 a 15 µm. Inmediatamente después se evaporan los disolventes contenidos, después se aplica una segunda lámina sobre la capa de adhesivo y se comprime con presión.
- Los alcoholes se evaporan rápidamente en el proceso de aplicación. Solo pequeñas cantidades de alcoholes residuales o aquellas de la reacción de reticulación, se captan por el oligómero/polímero presente grupos anhídrido.
- 60 Mediante la cantidad seleccionada de grupos alcoxisilano es posible que el adhesivo reticule rápidamente. A este respecto, mediante la reacción no se genera ninguna burbuja, lo que solo puede evitarse con dificultad en el caso de los adhesivos a base de isocianato en sistemas altamente reactivos. Una ventaja adicional del adhesivo de laminación reticulado es la excelente estabilidad en almacenamiento en forma disuelta.
- 65

El adhesivo de acuerdo con la invención muestra una buena adherencia entre las diferentes capas. Este es en particular incoloro y transparente. No muestra ninguna burbuja o fallos en la capa de adhesivo. Por este motivo es especialmente adecuado como adhesivo de laminación para pegar sustratos en forma de lámina flexibles. Además, los alcoholes generados durante la reticulación se captan por los polímeros que contienen grupos anhídrido. A este respecto, se generan productos de reacción de alto peso molecular, estos no son capaces de migrar. Es decir, se obtienen capas de adhesivo reticuladas, que solo contienen pequeños porcentajes de sustancias capaces de migrar. Tales láminas multicapa son por este motivo adecuadas en particular para la industria de empaquetado, por ejemplo para la producción de envases de alimentos o productos médicos.

Ejemplos

Ejemplo Poliéster 1:

Se produjo un poliéster de ácido adípico y ácido isoftálico junto con dietilenglicol.

El poliéster tenía un peso molecular de aproximadamente 2000 g/mol. El índice de OH ascendió a aproximadamente 58, el índice de acidez era inferior a 2.

Ejemplo Prepolímero 2:

Se disolvieron 51,5 partes del poliéster 1 en 38,5 partes de acetato de etilo y después se hicieron reaccionar con 6 partes de TDI 100. Después se añadieron 2 partes de bis(3-trietoxisilil-propil)amina así como 0,4 partes de etanol.

El producto generado tenía un cuerpo sólido del 62 %. No contenía ningún grupo isocianato adicional. La viscosidad ascendió a aproximadamente 1500 mPas (20 °C), el peso molecular (M_N) aproximadamente 8000 g/mol.

Ejemplo Prepolímero 3:

Se disolvieron 49 partes del poliéster 1 en 38,5 partes de acetato de etilo y después se hicieron reaccionar con 5,4 partes de TDI 100. Después se añadieron 2 partes de bis(3-trietoxisilil-propil)amina así como 2 partes de alcohol estearílico.

El producto generado tenía un cuerpo sólido del 62 %. No contenía ningún grupo isocianato adicional. La viscosidad ascendió a aproximadamente 2000 mPas (20 °C), el peso molecular (M_N) aproximadamente 8000 g/mol.

Ejemplo Adhesivo 4:

Al prepolímero del Ejemplo 2 se le añadieron 1,6 partes (aproximadamente 2,5 % sobre el cuerpo sólido) de un copolímero de estireno que contiene aproximadamente el 50 % en peso de elementos constructivos de MSA y se homogeneizó. La viscosidad ascendió aproximadamente a 1500 mPas (20 °C).

Ejemplo Adhesivo 5:

Al prepolímero del Ejemplo 3 se le añadieron 1,6 partes (aproximadamente 2,5 % sobre el cuerpo sólido) de un copolímero de estireno que contiene aproximadamente el 50 % en peso de elementos constructivos de MSA y se homogeneizaron. La viscosidad ascendió aproximadamente a 2000 mPas (20 °C).

Comparación 6:

Se disolvieron 51,5 partes del poliéster 1 en 38,5 partes de acetato de etilo y después se hicieron reaccionar con 6 partes de TDI 80. Después se añadieron 4,3 partes de bis(3-trietoxisilil-propil)amina.

El producto generado tenía un cuerpo sólido del 62 %. No contenía ningún grupo isocianato adicional.

Al prepolímero se le añadieron 1,6 partes (aproximadamente 2,5 % sobre el cuerpo sólido) de un copolímero de estireno que contiene aproximadamente el 50 % en peso de elementos constructivos de MSA y se homogeneizaron. La viscosidad ascendió a aproximadamente 1400 mPas (20 °C).

viscosidad	1 d	70 d (20 °C)	70 d (50 °C)
adhesivo 4	1500	< 2000	~3000 mPas
adhesivo 5	2000	< 2000	~ 5000 mPas
comparación 6	1400	aproximadamente 4500	

Todos los adhesivos se diluyeron antes de la aplicación con acetato de etilo hasta un cuerpo sólido de aproximadamente el 31 %.

A este respecto, la viscosidad ascendió en todo caso a menos de 800 mPas (20 °C).

Pegadura:

5 Se recubrieron láminas a base de polietileno (PE) con una rasqueta con los adhesivos de acuerdo con la invención. El grosor de capa ascendió a 5 µm.

10 Otra lámina se recubrió de manera análoga con un grosor de capa de 10 µm. La superficie recubierta se ventiló aproximadamente durante 1 min a 30 °C. Después se aplastó sobre la lámina recubierta en cada caso una segunda lámina a base de OPP con un cilindro.

10 Se recubrieron láminas de PET con una rasqueta con los adhesivos con un grosor de capa de 3 g/m². Después de la ventilación se pegaron estas láminas con una lámina de Al.

15 Después de 6 días y después de 14 días se determinó la pegadura de los sustratos de lámina. En todos los casos pudo establecerse una adherencia adecuada entre sí.

A partir de las láminas pegadas se determinó por medio de Headspace GC después de 24 horas, el contenido en acetato de etilo y en etanol.

	Ejemplos	EtOH	EtOAc	adherencia
	3	<20	2 mg/m ²	4-5 N/15 mm
20	4	<20	2	4-5 N/15 mm

Los ensayos muestran que con la adición de los constituyentes que contienen MSA se había reducido el contenido en alcohol. El adhesivo con contenido en silano reducido presenta una viscosidad especialmente baja a lo largo del tiempo en almacenamiento que los adhesivos con mayor contenido en silano.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de laminación de un componente reticulable que contiene

- 5 a) del 25 al 80 % en peso de prepolímeros de poliéster, prepolímeros de poliéter y/o prepolímeros de poliuretano, que están libres de grupos NCO, que presentan al menos un grupo alcoxisilano reticulable unido a través de grupos NCO así como, adicionalmente, grupos NCO que han reaccionado con compuestos que no contienen ningún grupo hidrolizable, y el prepolímero tiene un peso molecular de 2000 a 30000 g/mol,
 10 b) del 74 al 19 % en peso de disolventes orgánicos con un punto de ebullición hasta 130 °C,
 c) del 1 al 20 % en peso de polímeros, oligómeros y/o monómeros, que contienen uno o varios grupos anhídrido
 d) del 0 al 15 % en peso de aditivos,

ascendiendo la viscosidad del adhesivo a entre 50 y 20000 mPas, según la norma DIN ISO 2555, medida a de 15 a 45 °C.

15 2. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el prepolímero de poliéster o prepolímero de poliuretano se produce a partir de poliesterpolioles con un peso molecular de 400 a 25000 g/mol, que presentan al menos dos grupos OH, en particular hasta tres grupos OH.

20 3. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el prepolímero contiene en promedio menos de dos grupos trialcóxisilano, en particular grupos trietoxisilano, grupos trimetoxisilano o grupos tripropoxisilano.

25 4. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los prepolímeros se producen mediante reacción de poliesterpolioles con un exceso de diisocianatos para dar un prepolímero que contiene grupos NCO, haciéndose reaccionar a continuación aminosilanos y compuestos monovalentes que contienen OH, NHR o SH con una masa molar por debajo de 500 g/mol con los grupos NCO.

30 5. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el adhesivo presenta del 2 al 15 % en peso de polímeros, oligómeros y/o monómeros con grupo anhídrido cíclico.

35 6. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que los polímeros que contienen anhídrido presentan un peso molecular mayor que 1000 g/mol, en particular copolímero de MSA-estireno o como copolímero de MSA-(met)acrilato.

7. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la cantidad de grupos anhídrido cíclicos corresponde estequiométricamente al menos a la cantidad de grupos alcoxi.

40 8. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 4 o 7, caracterizado por que como compuestos, que no contienen ningún grupo hidrolizable, se utilizan compuestos monovalentes que contienen grupos -OH, -SH o -NH-alquilo.

45 9. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que como compuestos monovalentes se hacen reaccionar alcoholes monovalentes lineales o ramificados, en particular con hasta 12 átomos de C.

50 10. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 1 a 8, caracterizado por que como disolventes orgánicos, están contenidos hasta el 50 %, con respecto a todos los disolventes, alcoholes monofuncionales C₁ a C₆, en particular metanol, etanol o propanol.

11. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 1 a 10, caracterizado por que los compuestos (A), que presentan grupo alcoxisilano reticulable, así como los compuestos (B), que no contienen ningún grupo hidrolizable, se utilizan juntos en cantidades equimolares con respecto a los grupos NCO presentes.

55 12. Procedimiento para pegar sustratos de lámina, utilizándose un adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, cuya viscosidad se ajusta con disolventes antes de la aplicación, que contienen alcoholes C₁ a C₆, aplicar y ventilar el adhesivo sobre un primer sustrato y pegar posteriormente con un segundo sustrato de lámina.

60 13. Uso de adhesivos de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para pegar sustratos en forma de lámina flexibles, en particular láminas de polímero, láminas de papel, láminas de metal así como láminas tratadas en superficie.