

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 744**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2013 PCT/EP2013/066412**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO2014029606**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13745662 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2897999**

54 Título: **Adhesivo de laminación 2K**

30 Prioridad:

23.08.2012 DE 102012215027

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

25.05.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**EICHELMANN, HOLGER;
MISIAK, HANNS;
HÜBNER, CHRISTINA;
HÖLTGEN, MICHAEL y
NEITZKE, DANIELA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 744 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 2K

5 La invención se refiere a un aglutinante de 2 componentes reticulante a base de un componente epóxido y un componente amina, presentando el componente amina un número elevado de grupos polares. La invención se refiere, además, a un adhesivo de laminación 2K y a un agente de revestimiento 2K que contienen a este sistema aglutinante y que son adecuados como revestimiento de barrera.

El documento US 7282543 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 en cada caso portan un grupo epoxi. Como reticulantes se describen compuestos de poliamino acuosos.

10 El documento EP 1086 190 describe un sistema reactivo para sustratos de película que comprende una resina epoxídica a base de bisfenol A, F, resorcina o polioles alifáticos con grupos epóxido, así como un reticulante a base de compuestos que presentan grupos amino o carboxilo. No se describen reticulantes con contenido en grupos aromáticos.

15 El documento EP 1219656 describe una composición de revestimiento con propiedades de barrera de gas, siendo un componente una resina epoxídica que presenta al menos una unidad epoxiamina y es un derivado de metaxililendiamina (mXDA), y el endurecedor es un compuesto, mediante reacción de XDA con ácido monocarboxílico, así como compuestos polifuncionales que forman después un grupo amida.

20 El documento EP 1437393 reivindica un adhesivo con un componente de resina epoxídica y un endurecedor para este componente de resina epoxídica, presentando el producto de reacción endurecido de la resina epoxídica y del endurecedor al menos 40% en peso de estructuras XDA. Los ejemplos de realización contienen, con 57 a 60% en peso, referido a la composición de adhesivo endurecida, una elevada proporción de estructuras XDA. El componente endurecedor portador de grupos amino se prepara en este caso mediante reacción de mXDA y ácido metacrílico. No se emplean poliepóxidos alifáticos y/o aromáticos. No se da a conocer el peso molecular del componente endurecedor.

25 El documento WO2011/000619 describe adhesivos epóxido 2K que contienen una elevada proporción de estructuras aromáticas. En este caso, como componente amina se prepara un producto de reacción a base de un exceso de diaminas aromáticas con epóxidos. Este producto debe contener preferiblemente, además, diaminas aromáticas monómeras.

30 El documento JP 2010 030629 DATABASE WPI semana 201014 Thomson Scientific, Londres, GB; AN 2010-B75608 da a conocer una composición de dos componentes que se compone de un componente A que contiene una resina epoxídica y un componente B que contiene un producto de reacción a base de una amina aralifática, ácido carboxílico y un carbonato de alquilo.

35 En el caso de los agentes de revestimiento 2K del estado de la técnica se emplean, en general, mXDA o pXDA como reticulantes. En este caso, se trata de aminas aralifáticas primarias. Las aminas aralifáticas se componen de al menos un anillo aromático y al menos un radical alifático, en los que los grupos amino no se presentan unidos directamente al anillo aromático, sino unidos directamente al radical alifático y, por lo tanto, se comportan químicamente como grupos amino de aminas alifáticas. Estas aminas pueden migrar bajo diferentes condiciones del entorno a los materiales de la película. Por lo tanto, estas aminas de bajo peso molecular no deben estar en lo posible contenidas o sólo en una cantidad reducida en adhesivos que en el producto pegado entran en contacto con los alimentos.

40 Otro inconveniente de los sistemas arriba descritos es, en la práctica, que los revestimientos deben presentar una buena adherencia a diferentes sustratos. Dado que para envases de este tipo se emplea una pluralidad de sustratos diferentes, es conveniente que el adhesivo presente una buena adherencia sobre diferentes sustratos polares o no polares. Además, es ventajoso que se emplee un adhesivo con baja viscosidad. Además, se observa en el caso de los sistemas arriba descritos, a menudo, una elevada friabilidad o bien fragilidad. Por lo tanto, no se alcanza la flexibilidad tal como se necesita para el empleo en el sector de los envases flexibles. Asimismo, la vida útil es a menudo demasiado corta.

45 Misión de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar una composición de 2 componentes que se componga de un epóxido y de productos de reacción de amina poco viscosos. En este caso, deben estar reducidas las porciones de compuestos amina que no han reaccionado. Deben obtenerse capas de adhesivo flexibles. La vida útil debe ser suficiente. Otro objeto de la invención son adhesivos de laminación 2K o agentes de revestimiento 2K a base de una composición 2K. Otro objeto de la invención es el uso de agentes de revestimiento de este tipo para la producción de películas revestidas que sólo presenten una baja permeabilidad para sustancias gaseosas o susceptibles de difusión, por ejemplo para oxígeno o sustancias aromáticas.

55 El problema se resuelve mediante la provisión de una composición de dos componentes que se compone de un componente A que contiene al menos un epóxido con un peso molecular medio numérico (M_n) de 150 a 5000 g/mol

5 con al menos 2 grupos epóxido por molécula, un componente B que contiene un producto de reacción preparado a partir de al menos una poliamina aralifática y eventualmente una o varias de otras aminas, al menos un ácido carboxílico insaturado y/o uno de sus derivados, preferiblemente ésteres de ácido carboxílico insaturados y al menos un poliepóxido alifático y/o aromático, preferiblemente un diepóxido, en una relación molar de amina a la suma de ácido carboxílico insaturado y/o sus derivados y poliepóxido de 1: 0,4 a 1: 0,95 para dar un producto que presente grupos amino primarios con un peso molecular medio numérico M_N inferior a 5000 g/mol.

10 Un componente de la composición 2K de acuerdo con la invención se compone del componente A que contiene al menos un epóxido, por ejemplo un polímero o un oligómero, a base de poliésteres, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliureas, poliolefinas, policarbonatos o poliepóxidos aromáticos así como alifáticos. Conforme a la invención, es necesario que estos epóxidos presenten dos o más grupos epóxido por molécula. Los diferentes epóxidos se designan en lo que sigue también como constituyentes epóxido o poliepóxidos. Si en el caso del epóxido se trata de un polímero, los grupos epóxido pueden incorporarse directamente en la síntesis del polímero a través de compuestos de partida epóxido-funcionales, alternativamente es posible que en un polímero que presenta dobles enlaces, estos compuestos sean transferidos a grupos epóxido. Otra posibilidad consiste en hacer reaccionar polímeros con grupos OH o con grupos isocianato como polímero base con compuestos epóxido de bajo peso molecular, que adicionalmente presentan todavía un grupo reactivo con el grupo OH o el grupo isocianato. Procedimientos de reacción de este tipo o reacciones análogas a polímeros son conocidos por el experto en la materia.

20 Una clase de polímeros base adecuados son poliolefinas OH-funcionalizadas. Las poliolefinas son conocidas por el experto en la materia y pueden prepararse en muchas masas moleculares. Poliolefinas de este tipo a base de olefinas de etileno, propileno o α -olefinas de cadena más larga como homo- o co-polímero pueden funcionalizarse mediante copolimerización de monómeros con contenido en grupos funcionales o mediante reacciones de injerto. También pueden emplearse otros (co)polímeros de olefina tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-acrilato.

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

30 Otra clase de polímeros base adecuados son poliéster-poliol. Estos pueden prepararse mediante policondensación de uno o varios ácidos policarboxílicos y una mezcla a base de poliols. Como ácidos policarboxílicos son adecuados aquellos con un grupo base alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico o sus anhídridos de ácido y ésteres. Como poliols para la reacción con los ácidos policarboxílicos puede emplearse una pluralidad de poliols. Por ejemplo, son adecuados poliols alifáticos con 2 grupos OH primarios o secundarios por molécula y 2 a 20 átomos de C, por ejemplo también poliéter-poliols. Tales poliéster-poliols se pueden adquirir también en el comercio.

35 Otra clase de polímeros base contiene una cadena principal de poliamida. Las poliamidas son productos de reacción de diaminas con ácidos di- o poli-carboxílicos. Mediante la síntesis preestablecida es posible introducir en los extremos grupos OH en poliamidas.

40 Otra clase de polímeros base son poliols a base de acrilatos. Se trata en este caso de polímeros preparados mediante polimerización de ésteres (met)acrílicos tales como éster del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotonico o del ácido maleico. Preferiblemente, se polimerizan ésteres alquílicos C_1 a C_{15} habituales del ácido (met)acrílico. En este caso, también pueden estar contenidos monómeros portadores de grupos OH. Eventualmente, también pueden estar contenidos otros monómeros copolimerizables. Poli(met)acrilatos OH-funcionales adecuados son conocidos por el experto en la materia. Otro modo de trabajo proporciona directamente polímeros de acrilato con grupos epóxido. En este caso, se incorporan por polimerización monómeros que contienen grupos glicidilo.

45 Grupos OH de los polímeros base mencionados pueden hacerse reaccionar según procedimientos conocidos con compuestos de bajo peso molecular que contienen un grupo epóxido, así como un grupo que reacciona con el grupo OH. Ejemplos de este tipo de grupos son grupos NCO, halógenos, anhídridos o ésteres. Después de la reacción, se obtienen polímeros que contienen grupos epóxido.

50 Otra clase de polímeros base son poliuretanos. Estos pueden prepararse mediante reacción de poliols, en particular dioles y/o triols con compuestos de di- o tri-isocianato. En este caso, las relaciones cuantitativas se eligen de manera que se obtengan pre-polímeros NCO-funcionalizados en posición terminal. En particular, los polímeros pueden ser lineales, es decir, se deben preparar predominantemente a partir de dioles y diisocianatos. Los poliols y poliisocianatos empleables en la síntesis de los polímeros de PU, así como procedimientos adecuados para la preparación son conocidos por el experto en la materia. La cantidad de los isocianatos se elige en este caso en un exceso estequiométrico de modo que se obtienen pre-polímeros de PU NCO-funcionales. A continuación, los grupos isocianato se pueden hacer reaccionar con alcoholes con contenido en grupos epóxido.

55 Los polímeros base arriba mencionados pueden presentar varios grupos epóxido. Pueden emplearse distintos polímeros o mezclas. Sin embargo, también es necesario, de acuerdo con la invención, que por término medio estén contenidos dos o más grupos epóxido. Los polímeros u oligómeros con contenido en grupos epóxido, así obtenidos,

son adecuados como componente (A) en el marco de la invención.

Como epóxidos son adecuados, además, también las resinas de poliepóxido conocidas que portan al menos dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos pueden ser básicamente compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los conocidos poliglicidiléteres que se preparan mediante reacción de epiclorhidrina con un polifenol en presencia de álcalis. Polifenoles adecuados para ello son, por ejemplo, resorcinol, pirocatequina, hidroquinona, bisfenol A (bis-(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano) o 1,5-hidroxinaftaleno. También es posible hacer reaccionar compuestos sustituidos con amina correspondientes para formar resinas epoxídicas. Asimismo, también se pueden hacer reaccionar polioles alifáticos, por ejemplo dioles, para formar compuestos epoxídicos. Ejemplos de ellos son etanodiol-diglicidiléter, butanodiol-diglicidiléter o diglicidiléter de poliéteres con un peso molecular de hasta 500 g/mol. En particular, se emplean resinas epoxídicas fluidas a temperatura ambiente que, por norma general, presentan un peso equivalente de epóxido de 70 a aproximadamente 500 g/mol de epóxido.

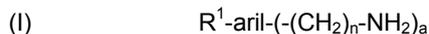
En una forma de realización particularmente preferida, en el caso del componente A se trata, al menos en parte, de constituyentes epóxido que presentan una cadena alifática o alifática sustituida. Se puede tratar de mezclas de resinas epoxídicas aromáticas con aquellas a base de los poliacrilatos, poliuretanos, poliésteres o poliolefinas arriba mencionados o, en particular, con poliepóxidos alifáticos.

Los poliepóxidos adecuados de acuerdo con la invención del componente A deben presentar por término medio 2 a 10 grupos epóxido, en particular 2; 3; ó 4 por molécula. Los poliepóxidos pueden presentarse individualmente o en forma de mezcla con diferentes estructuras.

Con el fin de obtener propiedades de aplicación adecuadas, el peso molecular de los constituyentes epóxido (peso molecular medio numérico, M_N determinado a través de GPC frente a un patrón de poliestireno) debe ascender a 150 hasta 5000 g/mol, en particular a 200 hasta 2500 g/mol. En este caso, para adhesivos exentos de disolvente se prefieren pesos moleculares más bien bajos, para sistemas con contenido en disolventes pueden elegirse también pesos moleculares elevados.

El segundo componente B a reticular con el componente A contiene productos de reacción que contienen núcleos aromáticos, además grupos amino primarios así como componentes alifáticos. Estos se preparan como productos de reacción a partir de poliaminas aralifáticas y eventualmente otras aminas, ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados y poliepóxidos alifáticos o aromáticos.

Como poliaminas son adecuados, por ejemplo, compuestos de la fórmula



con

$R^1 = \text{H}$, alquilo C_1 a C_6 , en particular H

$a = 2$ ó 3

$n = 1$ a 4 .

En particular, son adecuados compuestos de fenilo aminoalquilo-sustituidos o compuestos de naftilo aminoalquilo-sustituidos, en particular compuestos di-sustituidos. Por ejemplo, son adecuados para la reacción ulterior di(aminometil)naftaleno, xililendiamina (XDA) como componente amina, en particular mXDA.

Como ácidos carboxílicos insaturados se prefieren ácidos carboxílicos α,β -insaturados. En particular, son adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotonico. Como derivados de ácidos carboxílicos insaturados se emplean preferiblemente los ésteres del ácido carboxílico insaturados correspondientes. Entre ellos, son adecuados, por ejemplo, ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico o del ácido crotonico. El grupo éster puede consistir en alcoholes alifáticos, por ejemplo alcoholes C_1 a C_8 . El ácido carboxílico insaturado y/o sus derivados se hacen reaccionar con poliaminas aralifáticas. Los correspondientes productos de reacción deben presentar, además, grupos extremos amina.

En otra forma de realización de la invención, en el caso de esta reacción o en una etapa de reacción adicional puede estar contenida eventualmente de manera adicional al menos otra amina. También en este caso, los correspondientes productos de reacción deben presentar grupos extremos amina. En el caso de la amina adicional se trata preferiblemente de una amina alifática, en particular de una amina alifática primaria. En una forma de realización preferida, se puede hacer reaccionar al menos un aminoalcohol primario. En el caso de los aminoalcoholes primarios se trata en este caso de compuestos que presentan un grupo amino primario y uno o varios grupos OH. Es conveniente que el aminoalcohol primario sea un aminoalcohol alifático. Ejemplos de ello son etanolamina y butanolamina. La cantidad de los grupos polares, en particular de los grupos que forman puentes H en el producto reticulado puede aumentarse de esta manera. La cantidad de aminoalcohol se elige preferiblemente

de modo que hasta el 50% en moles de la poliamina aralifática sea reemplazado por el aminoalcohol. El aminoalcohol se emplea, por lo tanto, preferiblemente en una cantidad de hasta 50% en moles referido a la suma de poliamina aralifática y aminoalcohol. En este caso, se utiliza preferiblemente etanolamina. Como aminas alifáticas primarias pueden utilizarse también poliéteres sustituidos con amina. Poliéteres sustituidos con amina se emplean preferiblemente en una cantidad de hasta 90% en moles, referido a la suma de poliamina aralifática y de las otras aminas.

Otro componente necesario del producto de reacción son compuestos de poliepóxido. Estos compuestos de poliepóxido determinan una prolongación de la cadena. Se puede tratar de epóxidos aromáticos y/o alifáticos. La cantidad de los epóxidos se elige de manera que después de la reacción se obtengan, además, polímeros/oligómeros terminados en amina. En particular, la relación molar de amina a poliepóxido puede ascender a 1: 0,05 hasta 1: 0,5, en particular a 1: 0,1 hasta 1: 0,4. Preferiblemente, son adecuados diepóxidos.

Las reacciones de ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados, en particular ésteres del ácido carboxílico, con poliaminas y de poliepóxidos con poliaminas son conocidos por el experto en la materia. En este caso, los ácidos carboxílicos insaturados elegidos y/o sus derivados, en particular ésteres del ácido carboxílico, se mezclan junto con la cantidad correspondiente de la poliamina y se hacen reaccionar eventualmente bajo calentamiento. Eventualmente, pueden separarse productos de reacción volátiles. Asimismo, estos productos de reacción con contenido en amina pueden hacerse reaccionar entonces con los poliepóxidos. El experto en la materia puede establecer condiciones de reacción adecuadas. Asimismo, es posible que para una reacción mejor, los componentes de partida no se disuelvan en disolventes no reactivos. Estos se pueden eliminar mediante destilación, en caso necesario, después de la reacción, o se obtiene un componente B con contenido en disolvente. Mediante la realización escalonada de la reacción se reducen las porciones de poliaminas monómeras.

Los compuestos adecuados conforme a la invención como componente B presentan grupos amino primarios. El peso molecular de estos compuestos puede oscilar entre aprox. 500 y 5000 g/mol, en particular pueden ascender hasta aprox. 3000 g/mol (peso molecular medio numérico, M_N , determinado a través de GPC frente a un patrón de poliestireno). En una forma de realización, los dos componentes son fluidos. En este caso, la viscosidad puede encontrarse por debajo de 20000 mPas (25°C, norma ISO 2555, Brookfield LVT). En otra forma de realización, en al menos un componente están contenidos disolventes orgánicos, en este caso se trata también de componentes líquidos.

Conforme a la invención, se prefiere que en el componente B y eventualmente en el componente A se empleen constituyentes epoxídicos con cadenas alifáticas. En este caso, la cantidad de los epóxidos alifáticos, referida a la cantidad de todos los constituyentes epóxido, debe ascender preferiblemente a 10% en peso hasta 50% en peso, en particular a 15 hasta 40% en peso. Si la proporción se elige demasiado pequeña, la composición reticulada no es flexible y es quebradiza. Si la cantidad se elige demasiado elevada, empeoran las propiedades de barrera. En este caso, el constituyente epóxido alifático puede estar contenido en el componente A y/o en el componente B.

A partir de los polímeros de epóxido como componente A y los compuestos de poliamina del componente B adecuados se preparan composiciones 2K de acuerdo con la invención. En este caso, los dos componentes se mezclan en estado líquido, debiendo ser aproximadamente equimolar la relación de grupos amino primarios en el componente B y grupos epóxido en el componente A. En particular, la relación molar asciende a aprox. 0,75: 1 a 1,25: 1, en particular a 0,95: 1 a 1,05: 1 con el fin de evitar un exceso de grupos amino que no han reaccionado. Los dos componentes se almacenan por separado y se mezclan antes del tratamiento. Después, se reticulan los constituyentes.

A partir de las composiciones arriba descritas pueden producirse adhesivos 2K. En estos adhesivos es conveniente que estén contenidos constituyentes adicionales tales como, por ejemplo, disolventes, plastificantes, catalizadores, estabilizadores, adhesivos, pigmentos y/o cargas.

En una forma de realización, la composición adecuada conforme a la invención contiene al menos una resina conferidora de pegajosidad. Básicamente, pueden emplearse todas las resinas que sean compatibles y formen una mezcla homogénea. Por ejemplo, pueden ser resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, así como versiones modificadas o hidrogenadas de las mismas. La resina puede emplearse en una cantidad de 0 a 50% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso, referido a la composición.

En la composición pueden estar contenidos también otros polímeros solubles tales como polímeros que presentan propiedades de barrera para el gas o los aromas. Ejemplos de ello son polisacáridos tales como éteres o ésteres de celulosa.

Además, pueden estar contenidos también plastificantes tales como, por ejemplo, aceites blancos, aceites minerales nafténicos, aceites hidrocarbonados parafínicos, adipatos, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados. En particular, son adecuados aquellos plastificantes que sean inocuos para la legislación alimentaria, por ejemplo ésteres del ácido cítrico o triglicéridos de cadena corta.

Como estabilizadores o antioxidantes eventualmente empleables son adecuados fenoles, fenoles estéricamente impedidos de elevado peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles con contenido en azufre y fósforo o aminas.

- Es posible añadir a la composición adicionalmente compuestos de silano como adhesivos. Como adhesivos pueden añadirse los silanos organo-funcionales conocidos tales como silanos (met)acriloxi-funcionales, epóxido-funcionales, amino-funcionales o silanos sustituidos no reactivos. En una forma de realización preferida, al adhesivo se añaden 0,1 a 5% en peso de estos silanos. En este caso, en función de la elección del silano, es conveniente mezclar éste sólo en un componente. Con ello puede evitarse una reacción prematura y una reducción de la estabilidad al almacenamiento.
- Como aditivo eventualmente presente de manera adicional, una composición puede contener también catalizadores. Como catalizadores pueden emplearse todos los compuestos conocidos que puedan catalizar la reacción de grupo amino y grupo epóxido. Ejemplos de ellos son compuestos de metales tales como titanatos, compuestos de bismuto, carboxilatos de estaño o quelatos de zirconio; o compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos tales como alquilaminas no volátiles, amino-alcoholes, morfolina y sus derivados, poliaminas tales como trietilentetramina, guanidina o 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undeceno-7 (DBU). El catalizador puede emplearse en una cantidad de 0 a aproximadamente 5% en peso, referido al peso total del adhesivo, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso de catalizador.
- Una forma de realización particular de la invención, en las composiciones puede contener también pigmentos o cargas. En este caso, se trata de pigmentos finamente divididos, por ejemplo con un tamaño de partícula < 5 µm. Una forma de realización de la invención trabaja con pigmentos en forma de plaquitas que pueden dispersarse en un componente del aglutinante. Otro modo de trabajo emplea nanopartículas. Éstas tienen habitualmente un tamaño de partícula < 500 nm, en particular menor que 100 nm. El experto en la materia conoce pigmentos o cargas de este tipo. Puede elegirlos según puntos de vista habituales e incorporarlos mediante procedimientos conocidos en uno o los dos componentes del aglutinante.
- En una forma de realización, la composición puede contener también disolventes. En este caso se trata de los disolventes habituales que se evaporan a temperaturas de hasta 120°C. Los disolventes pueden elegirse del grupo de los hidrocarburos alifáticos, de los hidrocarburos aralifáticos, cetonas, en particular alcoholes C₁-C₄, o también agua. En otra forma de realización preferida, la composición 2K está exenta de disolvente.
- Una forma de realización preferida se compone de un componente A con contenido en polímeros con dos o más grupos epóxido que, referido al componente A, contiene por sí solo o en porciones, resinas epoxídicas alifáticas. El componente B contiene un producto de reacción a base de una diamina aromática con ésteres de ácido carboxílico insaturados en cantidades tales que se obtiene un producto intermedio terminado en amina. Éste se hace reaccionar después con una mezcla a base de diepóxidos alifáticos y/o aromáticos en defecto para formar un polímero terminado en amina. En este caso, la composición debe contener, en total, 10 a 50% en peso de constituyentes epóxido alifáticos (referido a la porción epóxido).
- A partir de la composición 2K pueden prepararse, junto con los aditivos, adhesivos 2K o agentes de revestimiento 2K.
- Dado que los adhesivos son adecuados, en particular, para el revestimiento de grandes superficies, a la temperatura de aplicación de aprox. 20 a 90°C deben presentar una baja viscosidad. La viscosidad de los adhesivos de acuerdo con la invención, medida después de la mezcladura de los constituyentes, debe oscilar entre 200 y 5000 mPas a la temperatura de aplicación, preferiblemente entre 300 y 3000 mPas, en particular a 20 a 60°C (viscosímetro Brookfield LVT, conforme a la norma EN ISO 2555).
- En los adhesivos 2K pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos conocidos al componente A o al componente B, siempre que éstos no reaccionen con los aditivos. Pueden estar contenidos disolventes, pero una forma de realización particular de la invención trabaja libre de disolventes. En este caso, en particular mediante la elección del componente A y del componente B se puede asegurar que a la temperatura ambiente tal como 25°C se obtenga una mezcla fluida de los componentes A y B.
- Un adhesivo de acuerdo con la invención puede emplearse en particular como adhesivo de laminación. En este caso, los adhesivos se aplican en una capa fina sobre una película. Inmediatamente después deben evaporarse disolventes eventualmente contenidos. Después, se aplica sobre la capa de adhesivo una segunda película y se comprime. En el caso de una elección de acuerdo con la invención de los componentes con baja viscosidad pueden evitarse disolventes.
- Como materiales de la película para la producción de películas multicapa pueden emplearse las películas flexibles conocidas. En este caso, se trata de sustratos a base de materiales sintéticos termoplásticos en forma de película, 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 como sustratos películas vaporizadas con metales, películas revestidas con SiO₂ o Al₂O₃, películas de metales o papel. En este caso, los materiales de la película pueden estar también modificados, p. ej., mediante la modificación de los polímeros con grupos funcionales, o pueden estar contenidos en la película componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes o capas esponjadas. Puede tratarse de películas coloreadas, impresas, incoloras o transparentes.

Una forma de realización particular de la invención consiste en la provisión de un adhesivo 2K soluble en agua. En este caso, es ventajoso que los componentes presenten un número elevado de grupos polares con el fin de presentar una solubilidad en agua o miscibilidad con agua mejorada. En este caso, es adicionalmente ventajoso emplear como constituyentes adicionales emulsionantes o coadyuvantes de dispersión. Éstos apoyan también en pequeñas cantidades la capacidad de dispersión de los componentes en agua. En este caso, los emulsionantes deben añadirse por mezcladura en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referido a la composición. No están contenidos grupos iónicos que proporcionen una solubilidad en agua duradera. Después de la reticulación de los dos componentes se forma una red. Ésta ya no es soluble en agua, pero presenta una buena fuerza adhesiva y buenas propiedades de barrera.

Otra forma de realización de la invención emplea las composiciones 2K para agentes de revestimiento 2K. Estos agentes de revestimiento pueden, en principio, contener los mismos constituyentes que se describen para los adhesivos de laminación. En el caso de la elección se debe tener en cuenta, sin embargo, que los agentes de revestimiento presentan, después de la reticulación, una superficie lisa y no pegajosa. Una buena adherencia sólo debe existir con el sustrato sobre el que se aplica el agente de revestimiento en forma líquida. El experto en la materia conoce el tipo de componentes que se han de emplear sólo en pequeña masa o evitar en la producción de superficies no pegajosas.

Asimismo, objeto de la invención es una película multicapa que está pegada con un adhesivo de laminación adecuado conforme a la invención, en este caso pueden emplearse como sustratos las películas de material sintético conocidas. Sobre esta película se genera, con un adhesivo de acuerdo con la invención, una capa continua que se pega inmediatamente después de la aplicación con una segunda película igual o diferente. Adicionalmente a las películas de dos capas, también es posible crear una película multicapa con otras etapas de trabajo. Una forma de realización de acuerdo con la invención trabaja con películas transparentes, para ello es conveniente que el adhesivo de acuerdo con la invención sea asimismo transparente y no se coloree. En principio, en películas multicapa pueden estar también contenidas otras películas no de material sintético, por ejemplo papel o películas de metal.

El adhesivo de acuerdo con la invención muestra una buena adherencia entre las distintas capas. No muestra burbujas ni puntos defectuosos en la capa de adhesivo. Los sustratos de unión resultantes son flexibles. También, en el caso de las posibles etapas de producción adicionales como envase, se reducen grietas y deslaminaciones.

Otro objeto de la invención es el uso de la composición de acuerdo con la invención para la producción de revestimientos sobre sustratos compuestos flexibles. En este caso, los aditivos y coadyuvantes arriba indicados pueden estar contenidos en el agente de revestimiento. Los agentes de revestimiento son líquidos o pueden aplicarse de forma fluida mediante calentamiento hasta 90°C. Estos revestimientos son flexibles después de la reticulación y, por lo tanto, pueden emplearse particularmente para películas multicapa flexibles. Una forma de realización preferida aplica los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención a una temperatura de aplicación entre 20 y 60°C.

Después de la reticulación, se obtienen capas no pegajosas en la superficie. Tales películas pueden continuar elaborándose de manera conocida, se pueden aplicar capas de laminación adicionales o confeccionarse.

Las películas compuestas producidas de acuerdo con la invención presentan una elevada flexibilidad. Pueden estar realizadas de forma transparente, es decir, sólo contienen nanopartículas como cargas, no contienen cargas o contienen sólo pequeñas cantidades de cargas habituales, de modo que la capa de adhesivo no aparece esencialmente turbia en la asociación. También se puede tratar, sin embargo, de capas coloreadas o pigmentadas. Una propiedad particularmente ventajosa de las capas de acuerdo con la invención es un efecto de barrera elevado de la capa. Se ha demostrado que sustancias aromáticas pueden atravesar peor estas películas multicapa como capa de adhesivo o como revestimiento que las películas pegadas convencionalmente. También se puede comprobar una estabilidad mejorada frente a la difusión de gases, por ejemplo oxígeno o vapor de agua. Además, se ha demostrado que mediante el componente B constituido de acuerdo con la invención se pueden reducir las cantidades de diaminas aromáticas no unidas en la capa de adhesivo.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden continuar elaborándose de manera sencilla para formar agentes de revestimiento 2K o adhesivos 2K. En el caso de utilizar estos adhesivos o agentes de revestimiento sobre sustratos de película, se obtienen películas compuestas que presentan elevadas propiedades de barrera. Las propiedades de barrera pueden referirse a diferentes componentes, por ejemplo, puede reducirse la difusión de oxígeno. Otra forma de realización reduce la difusión de agua. Además, es posible reducir la difusión de sustancias aromáticas, por ejemplo de un envase o en un envase.

La adherencia a los distintos materiales del sustrato es buena. También en el caso de una sollicitación mecánica de los materiales compuestos, por ejemplo de las películas pegadas, no se observa separación alguna entre las superficies pegadas. A partir de los materiales compuestos de acuerdo con la invención pueden producirse, por ejemplo, envases. Mediante el efecto de barrera, este tipo de envases son adecuados para objetos sensibles, por ejemplo para alimentos o artículos farmacéuticos. Otro sector de aplicación son adhesivos de laminación técnicos, por ejemplo pegaduras de circuitos flexibles u objetos similares.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

5 354 g (2,6 moles) de meta-xililendiamina (mXDA) se añadieron a un matraz y se agitaron. Acrilato de etilo (137,6 g; 1,375 moles) se añadió a T = 50-70°C lentamente durante un espacio de tiempo de ~ 1 h. (Relación (mol): mXDA / Et-Acr. = 1 : 0,53). La temperatura se mantuvo durante 15 min a 70°C. La mezcla se mantuvo a 140°C, y el etanol resultante se separó por destilación. Después, la T se elevó a 170° - 190°C durante 3:15 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Se obtuvieron 375 g de etanol como disolvente. Se añadieron bisfenol-A-diglicidiléter (84,8 g; 0,25 moles) y 1,4-butanodiol-diglicidiléter (46,4 g; 0,23 moles) a lo largo de un espacio de tiempo de 10 minutos. La temperatura se mantuvo a 70°C durante una hora y después se enfrió. La mezcla de reacción se diluyó con etanol de manera correspondiente a la Tabla 1. El peso molecular medio numérico M_N asciende a 604 (GPC).

Ejemplo 2:

15 0,38 moles de mXDA y 0,19 moles de etanolamina se mezclaron con agitación en un matraz y se calentaron hasta una temperatura de 60°C. Se añadieron 0,35 moles de acrilato de etilo en el espacio de 80 min. La temperatura de reacción se elevó hasta 135°C y se mantuvo allí durante una hora. El etanol resultante se separó por destilación a lo largo de un espacio de tiempo de 5 - 6 h, elevándose la temperatura hasta 170°C, hasta que se midió aprox. el 90% de la cantidad teórica. Después, se enfrió hasta TA. A lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 30 min se añadió bisfenol-A-diglicidiléter (0,08 moles). La temperatura se llevó a 70°C y se mantuvo durante una hora. El producto se enfrió hasta TA. En este caso, puede añadirse eventualmente algo de etanol con el fin de ajustar la viscosidad.

Ejemplo 3:

20 Análogo al Ejemplo 2, únicamente que en lugar del bisfenol-A-diglicidiléter se emplea una mezcla a base de en cada caso 0,08 moles de bisfenol-A-diglicidiléter y butilenglicol-1,4-diglicidiléter.

Ejemplo 4:

El procedimiento según el Ejemplo 2 se repitió con las siguientes cantidades: etanolamina: 0,17 moles; mXDA: 0,35 moles; acrilato de etilo: 0,39 moles; bisfeno-A-diglicidiléter: 0,09 moles.

25 Ejemplo 5:

30 0,5 moles de acrilato de etilo y 1,0 mol de mXDA se hicieron reaccionar análogamente al Ejemplo 1. Después de la separación por destilación del etanol y del enfriamiento hasta TA, se añadieron 145 g de etanol (como disolvente). A lo largo de un espacio de tiempo de 10 min se añadieron 4,5 moles de butilenglicol-1,4-diglicidiléter. La temperatura de 70°C se mantuvo a lo largo de un espacio de tiempo de 30 min. Se añadieron 5,0 moles de Jeffamine T-403 en el espacio de 3 min y se agitaron durante 2 h. La mezcla se mantuvo luego durante 1 h a 50°C.

El peso molecular medio numérico M_N asciende a 600 (GPC).

Ejemplo Comparativo:

Preparación como en el Ejemplo 1, no obstante sin el uso de poliepóxidos, con las siguientes cantidades:

3,13 kg (22,97 moles) de meta-sililendiamina (mXDA); 1,22 kg (12,15 moles) de acrilato de etilo.

35 El peso molecular medio numérico M_N asciende a 600 (GPC).

Pegaduras:

Como componente A se empleó butanodiol-diglicidiléter (endurecedor 1) o tetraglicidil-mXDA (endurecedor 2). El disolvente se retiró después de la aplicación en un túnel de secado a temperatura elevada (40-70°C) y bajo movimiento de aire antes de pegar los sustratos.

40

ES 2 613 744 T3

Adhesivo (datos en porcentaje en % en peso)	Endurecedor	Película	Adherencia N/15 mm	OTR $\text{cm}^3/\text{d m}^2$ bares	Cantidad B:A (peso)
Adhesivo de PU 2K usual en el comercio	Endurecedor de isocianato	OPA/PE		26	
Ejemplo 1 (50% en EtOH)	Endurecedor 2	OPA/PE	1	15	3,6 : 1
Ejemplo 1 (60% en EtOH)	Endurecedor 2	OPA/PE	1,1	16	3,5 : 1
Ejemplo 4 (65% en EtOH)	Endurecedor 2	OPA/PE	1	7	6,4 : 1
Ejemplo 2 (65% en EtOH)	Endurecedor 2	OPA/PE		11	5,5 : 1
Ejemplo 5 (50% en EtOH)	Endurecedor 1	OPA/PE	2,2	15	1 : 0,2
Ejemplo 5 (50% en EtOH)	Endurecedor 2	OPA/PE	3,1	14	1 : 0,17
Adhesivo de PU 2K usual en el comercio	Endurecedor de isocianato	PET/PE		115	
Ejemplo 1 (50% en EtOH)	Endurecedor 1	PET/PE	1,3	78	7,5 : 1
Ejemplo 2 (50% EtOH:EtOAc) en	Endurecedor 1	PET/PE	2,8	80	6,5 : 1
Ejemplo 3 (50% EtOH:EtOAc) en	Endurecedor 1	PET/PE	3,2	80	7,2 : 1
Ejemplo 5 (50% en EtOH)	Endurecedor 2	PET/PE		83	5,5 : 1
Sin revestimiento		PET		116	./.
Ejemplo 1 como revestimiento	Endurecedor 1	PET		93	7,5 : 1

Se demuestra que los valores de difusión (tasa de transmisión de oxígeno – OTR) con un revestimiento de acuerdo con la invención son mejores que la película sola. Se demuestra, además, que también en el caso de los sustratos pegados el valor de difusión es menor. Además, se alcanza una buena pegadura.

5

ES 2 613 744 T3

Propiedades mecánicas:

El compuesto amino del Ejemplo Comparativo se disuelve en etanol (porción en sólidos 60% en peso) y se mezcla con el endurecedor 2 (1:0,313). Esta mezcla se incorpora en un molde a base de PTFE (superficie: 100 mm x 100 mm), de modo que se obtiene una película con un grosor de 1 mm después del secado y endurecimiento. Películas adicionales se produjeron en base a los siguientes ejemplos de la Tabla anterior.

- 5
- Ejemplo 1 + Endurecedor 1
 - Ejemplo 1 + Endurecedor 2
 - Ejemplo 2 + Endurecedor 2
 - Ejemplo 5 + Endurecedor 2
- 10 Las películas se retiraron del molde al cabo de un día y se secaron durante otro día. Las películas fueron entonces dobladas (180°). La película basada en el Ejemplo Comparativo y endurecedor 2 se rompía en este caso, por el contrario no lo hacían las películas de acuerdo con la invención. Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran, por lo tanto, una flexibilidad mejorada.

Vida útil/exotermia:

- 15 Adhesivo y endurecedor se añaden a la temperatura ambiente (24°C) a un matraz de cuello ancho y se vigila el desprendimiento de calor a lo largo de un transcurso de la temperatura con el tiempo. Se prepararon y examinaron las siguientes composiciones.
- a) El componente amina del Ejemplo Comparativo se disuelve en etanol (porción de sólidos del 50% en peso) y se mezcla con endurecedor 1 (1:031),
- 20 b) El componente amina del Ejemplo 1 se disuelve en etanol (porción de sólidos del 50% en peso) y se mezcla con endurecedor 1 (1:027).

- 25 En el caso a) se manifiesta un aumento de la temperatura mucho más intenso de hasta 40°C que en el caso b) de como máximo sólo 33°C. La mayor reactividad en el caso a) puede conducir a un endurecimiento prematuro de la mezcla en el recipiente de reserva de la máquina de laminación/forrado. Ciertamente, la composición de acuerdo con la invención conforme al caso b) muestra una vida útil (es decir, el espacio de tiempo máximo en el que todavía es posible un tratamiento de la composición después de la mezcladura de los componentes) superior a 4 horas, mientras que, por el contrario, la composición conforme al caso a) muestra, ya en un momento más temprano, un aumento de la viscosidad que ya no permite un buen tratamiento.

Métodos de medición:

- 30 Peso molecular:
- La determinación del peso molecular medio numérico M_N tiene lugar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC):
- Patrón: patrón de poliestireno de la razón social PSS
- 35 Columnas: PLgel 50 Å, 100 Å y Ultrastyrigel 500 Å eluyente, en cada caso 7,8 x 300 mm y 5 µm (Polymer Laboratories and Waters)
- Temperatura del horno de la columna: 85°C
- Eluyente: N-dimetilacetamida con 1 g / L de cloruro de litio
- Caudal: 1,0 mL / min
- Detector: detector del índice de refracción; sensibilidad 16, 35°C
- 40 Volumen de inyección: 100 µL
- 200 ± 10 mg de la muestra (medición durante 6 veces) se pesan en una probeta graduada de 25 mL, se disuelven bajo la adición del eluyente y, a continuación, la probeta graduada se llena con eluyente hasta la marca. La muestra producida se filtra a través de un filtro de inyección de 0,45 µm en un recipiente de muestras. La determinación del peso molecular se basa en un calibrado externo (polinomio de 3^{er} orden) bajo la ayuda del patrón de poliestireno de la razón social PSS estrechamente distribuido, arriba mencionado.
- 45

Adherencia de la asociación:

5 Mediante separadores de tiras se cortan tiras de 15 mm de anchura de la asociación. La asociación se separa manualmente o en un borde caliente del horno de sellado. Eventualmente, puede ser de ayuda la colocación de un extremo de la tira compuesta en acetato de etilo. La medición tiene lugar con una máquina de examen de tracción universal, intervalo de fuerza 0-20 N (p. ej., de las razones sociales Instron o Zwick). La tira compuesta previamente separada se tensa y la máquina de prueba de tracción se hace funcionar con una velocidad de tracción de 100 mm/min. El ángulo de tracción es de 90° (a mantener manualmente) y la longitud de tracción de 5 - 10 cm (en función del intervalo de oscilaciones). La medición se repite tres veces. La adherencia de la asociación resulta como valor medio de esta medición triple.

10 Permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno - OTR):

15 Para determinar la permeabilidad del oxígeno se utilizan aparatos de medición OX-TRAN 2/21 H de la razón social MOCON. La celda de ensayo de los aparatos de medición se compone de dos mitades. La película se incorpora entre las dos semi-celdas. A través de la semi-celda exterior se hace pasar oxígeno como gas de ensayo. La semi-celda interior es recorrida por gas de soporte, una mezcla a base de 95% de nitrógeno y 5% de hidrógeno (en esencia gas de formación). El oxígeno que atraviesa la película es recogido por el gas de soporte y es transportado al detector. El sensor de oxígeno genera, en el caso de la presencia de oxígeno, una corriente eléctrica que es proporcional a la cantidad que accede de oxígeno.

Viscosidad:

20 La viscosidad se determina a la temperatura indicada según la norma ISO 2555 con ayuda de un viscosímetro del tipo Brookfield LVT. La elección de los husillos y la tasa de cizallamiento dependen de la temperatura y del intervalo de viscosidades (p. ej. a TA hasta ~ 30° y viscosidades de aprox. 1000 – 5000 mPas se adecuan los husillos 27 y una tasa de cizallamiento de 5 rpm).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de dos componentes que se compone de un componente A que contiene epóxidos con un peso molecular medio numérico (M_N) de 150 a 5000 g/mol con al menos 2 grupos epóxido por molécula, un componente B que contiene un producto de reacción preparado a partir de poliaminas aralifáticas y eventualmente otras aminas, ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados y poliepóxidos alifáticos y/o aromáticos, en una relación molar de amina a la suma de ácido carboxílico insaturado y/o sus derivados y poliepóxido de 1: 0,4 a 1: 0,95 para dar un producto que presenta grupos amino primarios con un peso molecular medio numérico (M_N) inferior a 5000 g/mol, en donde el peso molecular medio numérico (M_N) se determina tal como se describe en la memoria bajo "peso molecular" en el capítulo "métodos de medición".
- 10 2. Composición 2-K según la reivindicación 1, caracterizada por que como componente A se emplean polímeros alifáticos y/o aromáticos con grupos epóxido.
3. Composición 2-K según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que en el componente B se emplean mezclas a base de poliepóxidos alifáticos y aromáticos como constituyente, en particular diepóxidos.
- 15 4. Composición 2-K según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la suma de los componentes epóxido en A y B contienen entre 10 y 50% en peso de constituyentes epóxido alifáticos.
5. Composición 2-K según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que como amina adicional se emplea etanolamina en una cantidad de hasta 50% en moles, referida a la suma a base de poliamina aralifática y etanolamina.
- 20 6. Composición 2-K según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que los componentes B y A se mezclan en una relación molar de grupos amino primarios en el componente B a grupos epóxido en el componente A de 0,75:1 a 1,25:1.
7. Composición 2-K según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el componente A contiene epóxidos elegidos de poli(met)acrilatos, poliolefinas, polibutadienos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, resinas poliepoxídicas alifáticas y/o aromáticas portadores de grupos epóxido.
- 25 8. Composición 2-K según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la composición contiene otros polímeros no reactivos, miscibles de forma homogénea, en particular derivados de oligo- o poli-sacáridos.
9. Composición 2-K según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la composición contiene alcoholes C1 a C4 o agua como disolvente o está exenta de otros disolventes orgánicos.
- 30 10. Adhesivo de laminación 2K que contiene una composición según las reivindicaciones 1 a 9 para pegar películas y papel.
11. Agente de revestimiento 2K que contiene una composición según las reivindicaciones 1 a 9 para el revestimiento de películas y papel.
12. Uso de composiciones según una de las reivindicaciones 10 y 11, como adhesivo o revestimiento para sustratos de película para envases de alimentos o envases de medicamentos o productos medicinales.
- 35 13. Uso de composiciones según una de las reivindicaciones 10 y 11, como adhesivo para laminaciones técnicas.