

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 125**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2010 PCT/EP2010/068192**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2011 WO11085850**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10781905 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2523986**

54 Título: **Adhesivo de laminación de un componente con reticulación de silano**

30 Prioridad:

14.01.2010 DE 102010000881

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KINZELMANN, HANS-GEORG y
GENTSCHEV, PAVEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 125 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 de un componente con reticulación de silano

5 La invención se refiere a un adhesivo a base de prepolímeros de poliéster y/o prepolímeros de poliuretano que contienen grupos silano hidrolizables para la adhesión de 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 con reticulación de NCO, transparentes, como producto de reacción de polioles e isocianato se conocen por el documento EP 0464483. Allí se emplean isocianatos que presentan grupos urea. Tales grupos urea dan una gran cantidad de enlaces de puente de hidrógeno y, por tanto, la mayoría de las veces una elevada viscosidad del polímero. Además, los isocianatos monoméricos en la preparación de polímeros conducen a un contenido monomérico residual en isocianatos perjudiciales para la salud que se debe evitar mediante medidas adicionales.

15 Además se conoce el documento US 5990257. El mismo describe un procedimiento para la preparación de poliuretanos que presentan grupos sililo, empleándose isocianatos en defecto con respecto a polioles. Entonces se hacen reaccionar otros grupos OH con isocianatosilanos hasta 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.

20 Como aplicación se describe un uso como pasta de obturación que, después del endurecimiento, debe presentar una baja adherencia.

25 El documento DE 102009026900 aún no publicado describe adhesivos de laminación que contienen alcoholes como disolvente. Para esto se describen prepolímeros a base de poliuretanos que contienen grupos silano reticulables. Sin embargo, estos adhesivos presentan un gran contenido en alcoholes, por ejemplo metanol o etanol.

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

35 El documento EP 1 550 704 A1 describe un adhesivo que contiene al menos un polímero terminado con sililo, al menos un polímero con funcionalidades anhídrido, funcionalidades ácido o combinaciones de las mismas y uno o varios catalizadores. Sin embargo, no se ha desvelado explícitamente la viscosidad del adhesivo. Además, tampoco queda desvelado si este adhesivo es adecuado para el uso como adhesivo de laminación para láminas multicapa.

40 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 razones de prevención de riesgos laborales.

45 Además, un almacenamiento es posible solo en condiciones rigurosamente exentas de agua. Los sistemas que endurecen con silano contienen, o forman durante la reticulación, ácidos carboxílicos o alcoholes. Estos tampoco son inocuos en cuanto a la fisiología, estas sustancias también pueden influir negativamente en el contenido de envases de láminas.

50 Por ello, el objetivo de la presente invención es poner a disposición un adhesivo de baja viscosidad a temperatura ambiente que se pueda aplicar sobre grandes superficies de sustrato en una capa delgada. Debe presentar una buena adherencia a los sustratos y un rápido establecimiento de la adherencia. Después de la reticulación, la capa de adhesivo en la medida de lo posible no debe presentar ingredientes no inocuos fisiológicamente con capacidad de migrar, por ejemplo ninguna amina aromática primaria o ningún alcohol.

55 La invención se resuelve mediante un adhesivo de laminación de un componente reticulable que contiene del 25 al 80 % en peso de prepolímeros de poliéster y/o prepolímeros de poliuretano, que presentan al menos dos grupos alcoxisilano hidrolizables, y el prepolímero posee un peso molecular de 2000 a 30000 g/mol, estando contenido al menos el 50 % de los prepolímeros a base de poliésteres, del 75 al 19 % en peso de disolventes orgánicos con un punto de ebullición de hasta 130 °C, del 1 al 20 % en peso de polímeros, oligómeros y/o monómeros que contienen uno o varios grupos anhídrido, 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 y debiendo ascender la suma de todos los constituyentes al 100 %.

60 Los poliésteres adecuados para la preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención son los poliésteres conocidos, por ejemplo en forma de poliésteres o poliuretanos que se hacen reaccionar en al menos dos puntos con compuestos silano bifuncionales que contienen un grupo reactivo con la estructura del polímero y, adicionalmente, al menos un grupo silano reticulable. En particular, los poliésteres deben presentar mayor/igual dos grupos OH.

Los poliésteres adecuados se pueden preparar, por ejemplo, mediante policondensación. Así se pueden condensar alcoholes de bajo peso molecular difuncionales y/o trifuncionales con un defecto en ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) o los correspondientes ésteres de poli(ácidos carboxílicos) con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Son ácidos dicarboxílicos adecuados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y sus homólogos superiores con hasta 16 átomos de C, además ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico, ácido graso dimérico o ácido graso trimérico o ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular los ácidos ftálicos isoméricos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico, anhídridos tales como por ejemplo anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico o mezclas de dos o más de tales ácidos. Como ácidos tricarboxílicos que se pueden añadir dado el caso en parte son adecuados, por ejemplo, ácido cítrico o ácido trimelítico. Las cantidades se seleccionan de tal modo que se obtienen poliéster dioles con funcionalidad OH terminal. En una forma de realización preferente están contenidas mezclas de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos.

Para la reacción con los ácidos carboxílicos que se han mencionado anteriormente son adecuados en particular los alcoholes alifáticos. A los alcoholes alifáticos adecuados pertenecen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos superiores o isómeros, 1,4-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Así mismo son adecuados alcoholes de mayor funcionalidad, tales como por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol así como éteres oligoméricos de las sustancias mencionadas consigo mismos o en mezclas de dos o más de los éteres mencionados entre sí.

Son polioles adecuados para la preparación de los poliésteres también productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, los denominados poliéteres. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente 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. Además son adecuados también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol o alcoholes de azúcar o mezclas de dos o más de los mismos con los óxidos de alquileo mencionados hasta dar poliésteres. Los mismos deben presentar un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 2000 g/mol.

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

Pero se pueden usar también poliésteres de procedencia oleoquímica. Por polioles oleoquímicos se entiende 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 glicerina de ácidos grasos de cadena larga que están sustituidos al menos en parte con grupos hidroxilo. Tales poliésteres se pueden preparar por ejemplo mediante apertura completa de anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácido graso al menos en parte olefinicamente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y transesterificación parcial posterior de los derivados de triglicérido hasta dar polioles de éster de alquilo con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Otros polioles adecuados son policarbonato-polioles y dioles diméricos (empresa Henkel) así como aceite de ricino y sus derivados.

Los procedimientos para la preparación de tales poliésteres con funcionalidad OH son conocidos. También están disponibles en el mercado tales poliésteres.

El peso molecular de polioles adecuados debe ascender por ejemplo a de 400 a 25000 g/mol (peso molecular promedio en número, M_n , tal como se puede determinar mediante GPC), en particular de 2000 a 20000 g/mol. Si se emplean mezclas de polioles para la preparación de los prepolímeros, se debe emplear preferentemente al menos el 50 % de poliésteres, en particular en exclusiva poliésteres, de forma particularmente preferente poliéster dioles con grupos OH terminales.

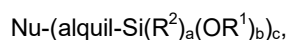
En una forma de realización se pueden preparar, a partir de los poliésteres que se han descrito anteriormente, mediante reacción con un exceso de diisocianatos prepolímeros que contienen grupos NCO. A este respecto se hacen reaccionar los polioles en forma líquida o fundida, dado el caso conteniendo también disolvente, con diisocianatos. Esto se puede respaldar mediante temperatura elevada, así mismo se sabe que se pueden añadir pequeñas cantidades de catalizadores. Mediante la selección de los isocianatos y la cantidad se puede asegurar que estén presentes solo pequeñas partes de diisocianatos libres que no han reaccionado en la mezcla de reacción.

Dado el caso también es posible separar mediante destilación el exceso de isocianatos monoméricos. Tales procedimientos se conocen por el experto. A este respecto, el poliéster puede contener solo grupos NCO terminales o mediante el aumento del peso molecular se forman prepolímeros de poliuretano con grupos NCO reactivos. Estos prepolímeros de poliuretano son adecuados también para la síntesis de los prepolímeros que contienen silano que se van a emplear de acuerdo con la invención.

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

En una forma de realización de la invención, estos productos de reacción que contienen grupos NCO a continuación se hacen reaccionar con silanos que contienen, adicionalmente a un grupo nucleófilo, grupos silano hidrolizables.

Como silanos adecuados se emplean silanos organofuncionales, tales como silanos hidroxifuncionales, mercaptofuncionales o aminofuncionales de fórmula general



con Nu = NH, NH₂, SH, OH

alquil = C₁, C₂, C₃, C₄, C₆, lineal o ramificado o cicloalquilo

R² = metilo, etilo, propilo, butilo,

a = 0, 1,

R¹ = resto alquilo con 1 a 20 átomos de C o H

b = 2, 3,

c = 1, 2.

El grupo silano debe contener al menos uno, preferentemente dos o tres restos hidrolizables. En particular son adecuados alcoholes C₁ a C₆ o grupos OH. Estos restos pueden estar contenidos en exclusiva o de forma mixta en el átomo de silicio. Adicionalmente puede estar contenido 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.

Son ejemplos de silanos mercaptofuncionales 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o los correspondientes compuestos alquildimetoxi o alquildietoxi. Son ejemplos de silanos aminofuncionales 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltrióxido (AMEO) 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrióxido, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltrióxido, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-amino-propiltrióxido, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, bis-(trióxido sililpropil)-amina, bis-(trimetoxisililpropil)-amina, N-(2-aminobutil)-3-aminopropiltrióxido, N-(2-aminobutil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrióxido, N-(n-butil)-3-aminopropilalcoxidietoxisilano, 3-hidroxipropiltrimetoxisilano, 3-hidroxipropiltrióxido, 4-hidroxibutiltrimetoxisilano o mezclas de los mismos así como los correspondientes compuestos que en lugar del respectivo grupo propilo llevan otro grupo alquilo. Una forma de realización preferente emplea para la reacción con los prepolímeros de isocianato aminosilanos, en particular silanos α-funcionalizados, de forma particularmente preferente α-aminosilanos. Se pueden emplear también mezclas de varios silanos.

La cantidad de los compuestos silano que se van a hacer reaccionar se selecciona de tal modo que todos los grupos isocianato del prepolímero han reaccionado con un grupo nucleófilo del compuesto silano. Es posible que se emplee un pequeño exceso de silanos nucleófilos. Así se puede asegurar que no estén presentes grupos isocianato libres en el prepolímero terminado con silano. Se debe evitar un exceso demasiado grande de silanos para mantener reducido el contenido en compuestos de bajo peso molecular.

Otra forma de realización de la invención hace reaccionar los poliésteres con funcionalidad OH que se han descrito anteriormente como estructura del polímero con silanos, de acuerdo con la fórmula que se ha indicado anteriormente, con la condición de que Nu sea un grupo isocianato. A este respecto, este grupo silano contiene entonces grupos hidrolizables y un grupo isocianato. Son ejemplos de tales silanos trimetoxisililpropilisocianato, trimetoxisililpentilisocianato, trimetoxisililbutilisocianato o los correspondientes compuestos trióxido o tripropoxi. Así mismo son adecuados los correspondientes compuestos de dialcoxialquilsilil-isocianato.

La cantidad de los compuestos de isocianato-silano se selecciona de tal modo que la cantidad molar de los grupos isocianato se corresponde con la cantidad molar de los grupos OH del poliol hidroxifuncional. En este caso se obtienen así mismo prepolímeros con funcionalidad silano.

5 Otra forma de realización selecciona como estructura del polímero los polímeros que se han indicado anteriormente, de tal modo que los mismos contienen grupos funcionales que pueden reaccionar con compuestos silano que presentan, adicionalmente a los grupos hidrolizables, también un grupo epoxi o un grupo anhídrido. A este respecto, los polímeros, en particular los polioles, entonces se enlazan a través de grupos éster con los grupos silano hidrolizables.

10 Los prepolímeros adecuados de acuerdo con la invención deben presentar grupos silano reticulables. La cantidad de los grupos silano hidrolizables por molécula debe ascender al menos a dos y más. En una forma de realización particular, los grupos silano son terminales con respecto a la cadena del polímero. Los prepolímeros preferentemente deben estar libres de grupos NCO.

15 Los productos de reacción adecuados de acuerdo con la invención son prepolímeros que contienen grupos silano. Estos prepolímeros presentan, como media, dos o más grupos uretano, preferentemente de dos a cuatro. La temperatura de transición vítrea de los productos de reacción en forma sin disolvente debe ascender a entre -40 y 0 °C, en particular entre -35 °C y -10 °C (medida con DSC). La temperatura de transición vítrea se puede ver influida por la cantidad de las partes aromáticas de la estructura del polímero o isocianato. Se ha mostrado que son particularmente adecuados los prepolímeros reactivos con silano que se han preparado a base de isocianatos con núcleos aromáticos. Son ejemplo de esto TDI, NDI, 4,4'-MDI, 2,4-MDI, mXDI o TMXDI que han reaccionado con los polioles de partida.

25 A partir de los prepolímeros funcionalizados con silano que se han descrito anteriormente se pueden formular adhesivos de laminación. Es posible que en estos adhesivos de laminación estén contenidos componentes adicionales, tales como por ejemplo disolventes, plastificantes, catalizadores, estabilizantes, agentes de adherencia, también en una forma de realización menos preferente, pigmentos y cargas.

30 De acuerdo con la invención, el adhesivo de laminación de un componente debe contener adicionalmente compuestos que presenten grupos funcionales que pueden reaccionar con alcoholes. A este respecto se prefiere que la reacción entre alcohol y grupo reactivo del compuesto seleccionado sea una reacción de adición. En esta reacción preferentemente no se deben liberar sustancias de bajo peso molecular. Como grupo funcional son particularmente adecuados anhídridos de ácidos carboxílicos orgánicos. A este respecto se puede tratar de anhídridos de ácidos carboxílicos monoméricos sólidos en particular a 30 °C, por ejemplo tales como anhídrido de ácido maleico (MSA), anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimésico o derivados de tales compuestos. También se pueden emplear oligómeros de compuestos que llevan más de un grupo anhídrido orgánico.

40 Una forma de realización particular de la invención usa polímeros con un peso molecular mayor de 1000 g/mol, que presentan grupos anhídrido. Se conocen polímeros adecuados, en particular aquellos con grupos MSA. Los mismos se pueden incorporar mediante copolimerización en los correspondientes polímeros, también es posible que se injerte MSA sobre polímeros. Son ejemplos de copolímeros adecuados copolímeros de MSA con estireno, acetato de vinilo o (met)acrilatos. Los ejemplos de copolímeros que se pueden injertar con MSA son polímeros de base de polipropileno, poliestireno, poliésteres o polibutadienos. Los mismos se pueden injertar después de su preparación en una reacción análoga al polímero 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 a aproximadamente el 60 % en moles de grupos anhídrido. De acuerdo con la invención es ventajoso que estén presentes mayores proporciones de MSA en el polímero, en particular del 10 al 55 % en moles.

50 Una forma de realización particularmente preferente emplea copolímeros de MSA-estireno. Los mismos 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 debe ascender a entre 1 y el 20 % en peso con respecto al adhesivo de laminación, en particular a entre 2 y el 15 % en peso. La cantidad se puede seleccionar de tal modo que la cantidad en grupos anhídrido se corresponda a la cantidad de los grupos alcoxi en el adhesivo de acuerdo con la invención.

55 Se puede emplear también un exceso. También pueden reaccionar con este componente sustancias de bajo peso molecular que llevan dado el caso grupos nucleófilos adicionalmente presentes, tales como compuestos que contienen amina.

60 Como otros aditivos contenidos dado el caso en el adhesivo pueden estar contenidos por ejemplo plastificantes. Son plastificantes adecuados, por ejemplo, aceites blancos medicinales, aceites minerales nafténicos, aceites hidrocarbonados parafínicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros hidrogenados de poliisopreno y/o polibutadieno, ftalatos, adipatos, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados.

65

Como estabilizantes o antioxidantes que se pueden emplear se pueden seleccionar fenoles, fenoles estéricamente impedidos de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles que contienen azufre y fósforo o aminas.

5 Un adhesivo de acuerdo con la invención puede contener también pigmentos o cargas. Las cantidades deben ascender a del 0 al 5 % en peso. El adhesivo preferentemente debe ser transparente. Por este motivo son adecuadas en particular cargas a nanoescala. Se pueden seleccionar también cargas que presentan un índice de refracción adecuado en el adhesivo, de tal manera que se obtiene un adhesivo transparente o solo ligeramente turbio.

10 Es posible añadir al adhesivo como agente de adherencia, dado el caso, adicionalmente compuestos silano. Como agentes de adherencia se pueden emplear los silanos que se han indicado anteriormente o con preferencia silanos organofuncionales, tales como silanos (met)acriloxifuncionales, epoxifuncionales o sustituidos de forma no reactiva.

15 En una forma de realización preferente se añaden al adhesivo del 0,1 al 3 % en peso de tales silanos. Son ejemplo de esto 3-acriloxipropiltrialcoxisilano o 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano; silanos epoxifuncionales, tales como 3-glicidiloximetiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltriethoxisilano, 2-glicidioxietiltrimetoxisilano; viniltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano o los correspondientes derivados de di- o tri-alcoxi. Los mismos se pueden incorporar dado el caso en la red del polímero.

20 Como aditivo presente dado el caso de forma adicional, un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención puede contener también catalizadores. Como catalizadores se pueden emplear todos los compuestos conocidos que pueden catalizar la escisión hidrolítica de los grupos hidrolizables de las agrupaciones silano así como la posterior condensación del grupo Si-OH hasta dar agrupaciones siloxano. Son ejemplos de esto titanatos, tales como titanato de tetrabutilo o tetraacetilacetato de titanio; compuestos de bismuto, tales como tris-2-etilhexanoato de bismuto; carboxilatos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño o dietilhexanoato de dibutilestaño, óxidos de estaño tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; compuestos de organoaluminio tales como trisacetilacetato de aluminio; compuestos de quelato tales como tetraacetilacetato de zirconio; compuestos de amina o sus sales con ácidos carboxílicos, tales 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), compuestos silano con grupos amino. El catalizador o las mezclas se emplean 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 forma particularmente preferente del 0,2 al 3 % en peso de catalizador. Se prefiere que el adhesivo no contenga catalizadores de estaño. En particular se pueden evitar también otros catalizadores que contienen metales pesados.

De acuerdo con la invención, los adhesivos contienen también disolvente. A este respecto se trata de los disolventes habituales que pueden evaporarse a temperaturas de hasta 130 °C, en particular con un punto de ebullición por debajo de 100 °C. Los disolventes se pueden seleccionar del grupo de los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, cetonas o ésteres. Los disolventes sirven para la reducción y el ajuste de la viscosidad. La parte de los disolventes puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo del 19 al 75 % con respecto al adhesivo. A este respecto se sabe cómo ajustar el adhesivo con alta viscosidad en una forma de suministro, se puede diluir entonces, antes de la aplicación, con otro disolvente hasta una viscosidad adecuada. A este respecto, la suma de todos los constituyentes debe ascender al 100 %. Para una buena estabilidad en almacenamiento es apropiado que los disolventes empleados de acuerdo con la invención contengan solo pequeñas proporciones o nada de agua.

Los disolventes de los adhesivos de acuerdo con la invención se pueden añadir durante la preparación. Sin embargo, otra forma de realización trabaja de tal modo que se emplea solo una parte de los disolventes durante la preparación para ajustar una viscosidad apropiada para la preparación. Otra parte de los disolventes en el marco de la composición de acuerdo con la invención se añade no obstante justo antes del procesamiento al adhesivo para obtener una viscosidad adecuada para la aplicación. En esta forma de realización es posible que al menos en parte los disolventes que no se añaden hasta justo antes de la aplicación del adhesivo contengan también alcoholes monofuncionales orgánicos. Estos alcoholes deben evaporarse, de acuerdo con las exigencias 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 a todo el contenido de disolvente deben ascender a como máximo el 50 %, en particular a menos del 25 %.

Se ha mostrado que la estabilidad de procesamiento del adhesivo con los disolventes es suficientemente larga. Los adhesivos diluidos se pueden procesar durante un periodo de tiempo de hasta 6 horas sin que cambie sustancialmente la reactividad durante la reticulación. Ya que los disolventes se evaporan durante la aplicación, no se ve alterada la forma de acción del adhesivo de acuerdo con la invención.

La viscosidad de los adhesivos de laminación debe ser baja a la temperatura de aplicación. La misma puede ascender hasta a 45 °C, en particular hasta a 35 °C. La viscosidad de los adhesivos de laminación adecuados debe ascender 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 se diluye el adhesivo la mayoría de las veces con

disolvente. A este respecto, la viscosidad puede ascender a de aproximadamente 50 mPas hasta 800 mPas (a de 20 a 45 °C). Las mediciones de la técnica de aplicación deben ascender a entre 12 y 28 segundos (Ford cup. 4 mm, ASTM D 1200). Los componentes sólidos en la forma de aplicación se encuentran preferentemente entre el 15 y el 60 %, de forma particularmente preferente del 30 al 50 % en peso. Ya que es necesario un procesamiento posterior rápido, los adhesivos deben reticular rápidamente y generar una buena cohesión y adhesión. De acuerdo con la invención es posible una reticulación del adhesivo aplicado también con una humedad solo escasa de los sustratos que se van a adherir. Esto se puede respaldar también por una parte de humedad en el adhesivo.

Los adhesivos de acuerdo con la invención son estables en almacenamiento. Es habitual almacenar una forma pobre en disolvente. La misma puede presentar a este respecto una mayor viscosidad. En una forma de realización es posible calentar estos adhesivos de laminación reducidos en cuanto a disolvente para la aplicación y después aplicar los mismos. En otra forma de realización, el adhesivo durante la aplicación se diluye con disolventes hasta una baja viscosidad y después se aplica.

Las formas de realización particulares del adhesivo de acuerdo con la invención comprenden:

- adhesivos de un componente, preparándose el prepolímero de poliéster a partir de poliolésteres que se han hecho reaccionar con un exceso molar en diisocianatos hasta dar prepolímeros de poliéster de NCO con posterior reacción de todos los grupos NCO del prepolímero de NCO con compuestos silano bifuncionales que contienen grupos alcoxi y un grupo nucleófilo.
- adhesivos de un componente, preparándose el prepolímero a partir de poliolésteres que se han hecho reaccionar con alquil-alcoxisilanos sustituidos con NCO.
- adhesivos de un componente, estando contenidos adicionalmente alcoxisilanos como agente de adherencia.
- adhesivos de un componente, ascendiendo la cantidad de los alcoholes en todo el disolvente a menos del 50 % en peso.
- adhesivo de un componente, que no presenta ningún grupo NCO.

Otro objeto de la invención es el uso de los adhesivos funcionalizados con silano que pueden reticular de acuerdo con la invención para la producción de láminas multicapa. Con materiales de lámina para la producción de láminas multicapa se pueden emplear las láminas flexibles conocidas. A este respecto se trata de sustratos de plásticos termoplásticos en forma de lámina, por ejemplo poliolefinas, tales como polietileno (PE) o polipropileno (PP, CPP, OPP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), poliésteres, tales como PET, poliamida, polímeros orgánicos, tales como celofán, 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 polímeros con grupos funcionales, mediante revestimientos de metal u óxido, o pueden estar contenidos componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes o capas esponjadas en la lámina. Se puede tratar de láminas coloreadas, impresas, incoloras o transparentes.

En el uso de acuerdo con la invención se adhieren entre sí dos o varias láminas, iguales o en particular diferentes, con un adhesivo de un componente adecuado de acuerdo con la invención. A este respecto, en una forma de realización de la invención, una lámina antes de la aplicación del adhesivo de laminación ya puede estar impresa con color. Sobre la lámina pretratada dado el caso se aplica entonces un adhesivo de laminación líquido de acuerdo con la invención. Esto se puede realizar mediante procedimientos de impresión en sí conocidos, por ejemplo con cilindros de trama, cilindros lisos, etc., el adhesivo se pulveriza a través de toberas o se aplica el adhesivo a través de toberas ranuradas. El procedimiento de aplicación se debe seleccionar en función de la viscosidad del adhesivo.

Gracias a la selección de los adhesivos de laminación de un componente que pueden reticular de acuerdo con la invención es posible obtener una baja viscosidad de aplicación. A este respecto, el adhesivo adecuado de acuerdo con la invención presenta una baja viscosidad, por lo que es posible una aplicación en un espesor de capa delgado de 1 a 25 µm, en particular de 2 a 15 µm.

La producción de la lámina multicapa se realiza mediante agrupación de una lámina revestida con el adhesivo y una segunda lámina. Una adhesión de dos láminas revestidas es posible, pero menos preferente. La adhesión se puede realizar a presión y temperatura elevada. Dado el caso se pueden adherir unas con otras también varias láminas. Tales procedimientos de laminación se conocen por el experto en la materia.

El adhesivo de acuerdo con la invención se puede emplear en particular como adhesivo de laminación. A este respecto se aplican los adhesivos en una capa delgada sobre una lámina. Directamente después se evaporan los disolventes contenidos, después se aplica una segunda lámina sobre la capa de plástico y se comprime a presión. Mediante la composición de acuerdo con la invención dado el caso también es posible emplear en parte alcoholes de bajo peso molecular como disolvente, por ejemplo metanol, etanol o propanol. Estos son más inocuos en cuanto al derecho alimentario que otros disolventes. Los alcoholes se evaporan rápidamente durante el proceso de aplicación. Se recogen solo pequeñas cantidades de alcoholes residuales o aquellos de la reacción de reticulación por el oligómero/polímero presente con grupos anhídrido. Mediante la forma de trabajar de acuerdo con la invención por ello se pueden reducir y evitar otros disolventes.

Mediante la selección de la reticulación a través de grupos alcoxisilano es posible que el adhesivo reticule rápidamente. A este respecto, mediante la reacción no se producen burbujas que, en caso de adhesivos a base de isocianato, con sistemas altamente reactivos solo se pueden evitar con dificultad. Los adhesivos de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que los disolventes necesarios no se tienen que secar. De este modo se facilitan la producción, el almacenamiento y el procedimiento de aplicación de los adhesivos de acuerdo con la invención. Otra ventaja del adhesivo de laminación de acuerdo con la invención es la buena flexibilidad. Se ha mostrado que el adhesivo de acuerdo con la invención presenta una Tg predeterminada. Estos adhesivos muestran también antes de la reticulación una buena cohesión de las láminas multicapa adheridas.

A este respecto, la Tg del adhesivo reticulado debe ascender a entre -15 y +30 °C, en particular entre -10 y +20 °C. Como estado reticulado sin disolvente debe considerarse una muestra del adhesivo completo de menos de 0,5 g que se ha calentado con una velocidad de calentamiento de 10 K por minuto de 0 a 200 °C. Después se puede determinar la Tg del material reticulado mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido).

Mediante la selección de los prepolímeros con funcionalidad silano se garantiza al mismo tiempo que sea posible una adherencia inmediata entre las láminas adheridas. Los disolventes se evaporan durante el procedimiento de aplicación. Durante la reticulación de los adhesivos de un componente de acuerdo con la invención se producen alcoholes. Estos reaccionan lentamente con los polímeros/oligómeros adicionales presentes con grupos MSA, de este modo se reduce claramente el contenido en alcoholes que pueden evaporar, que se pueden extraer o que pueden migrar. Se influye positivamente en la velocidad de reticulación gracias a los polímeros adicionales, se retiran alcoholes del sistema de reacción.

Así mismo es objeto de la invención una lámina multicapa que está adherida con un adhesivo de laminación adecuado de acuerdo con la invención, a este respecto se pueden emplear como sustratos las láminas de plástico conocidas, por ejemplo de polipropileno, polietileno, poliéster, PVC, poliamida u otras. Sobre esta lámina se genera con un adhesivo de acuerdo con la invención una capa continua que se adhiere, directamente después de la aplicación, con una segunda lámina igual o diferente. Adicionalmente a las láminas de dos capas es posible asimismo generar con otras etapas de trabajo una lámina multicapa. Una forma de realización de acuerdo con la invención adhiere láminas translúcidas, para esto es apropiado que el adhesivo de acuerdo con la invención sea asimismo translúcido y no esté coloreado.

En estas láminas multicapa pueden estar contenidas también otras capas, por ejemplo de papel, películas de metal u otras capas de barrera. Estas láminas multicapa se pueden continuar procesando rápidamente después de la adhesión, ya que se da una gran adherencia inicial y una rápida reticulación. Se puede prescindir de un almacenamiento complejo para esperar la reticulación o una reacción secundaria.

El adhesivo de acuerdo con la invención muestra una buena adherencia entre las diferentes capas. En particular es incoloro y translúcido. No muestra burbujas o puntos defectuosos en la capa de adhesivo. Por ello es especialmente adecuado como adhesivo de laminación para la adhesión de sustratos flexibles con forma de lámina. Además se recogen los alcoholes que se producen durante la reticulación por los polímeros que contienen grupos anhídrido. Así se producen productos de reacción de alto peso molecular, los mismos no tienen capacidad de migración. Por tanto, se obtienen capas de adhesivo reticuladas que contienen solo pequeñas proporciones de sustancias con capacidad de migración. Tales láminas multicapa por ello son particularmente adecuadas para la industria alimentaria, por ejemplo para la producción de envases de alimentos o productos médicos.

Ejemplos

Ejemplo poliéster 1:

Se prepara un poliéster de ácido adípico y ácido isoftálico junto con etilenglicol.

El poliéster tiene un peso molecular de aproximadamente 2000 g/mol. El número de OH asciende aproximadamente a 58, el índice de acidez es menor de 2.

Ejemplo poliéster 2:

Se prepara un poliéster de ácido adípico, ácido isoftálico, ácido azelaico y ácido ftálico junto con dietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

El poliéster presenta un peso molecular de 5100 g/mol. El número de OH del poliéster asciende aproximadamente a 22.

Ejemplos de adhesivo

65

Ejemplo 3a:

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

El producto producido presenta el 62 % de componentes sólidos. No contiene otros grupos isocianato. La viscosidad asciende aproximadamente a 1400 mPas (20 °C). La Tg (reticulada) asciende a -2 °C.

Ejemplo 3b:

Al adhesivo del ejemplo 3a se añaden 1,6 partes (aproximadamente 2,5 % sobre componentes sólidos) de un copolímero de estireno que contiene aproximadamente el 50 % en peso de componentes de MSA y se homogeneiza.

Ejemplo 4a:

63,0 partes del poliéster 2 se disuelven en 30,0 partes de acetato de etilo y después se hacen reaccionar con 3,45 partes de TDI 100 así como 4,15 partes de bis(3-trietoxisililpropil)amina.

El producto producido presenta el 70 % de componentes sólidos. No contiene grupos isocianato adicionales. La viscosidad asciende aproximadamente a 7750 mPas (20 °C).

La Tg (reticulada) asciende a +4 °C.

Ejemplo 4b:

Al adhesivo del ejemplo 4 se añaden 1,7 partes (aproximadamente el 2,5 % sobre componentes sólidos) de un copolímero de estireno que contiene aproximadamente el 50 % en peso de componentes de MSA y se homogeneiza.

Ejemplo 5a:

61,2 partes del poliéster 2 se disuelven en 34,5 partes de acetato de etilo y después se hacen reaccionar con 5,0 partes de TDI 100 así como 1,4 partes de N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano. El producto producido presenta el 65 % de componentes sólidos. No contiene otros grupos isocianato. La viscosidad asciende aproximadamente a 6700 mPas (20 °C).

Ejemplo 5b:

Al adhesivo del ejemplo 5a se añaden 3,5 partes (aproximadamente 5 % sobre componentes sólidos) de un copolímero de estireno que contiene aproximadamente el 50 % en peso de componentes de MSA y se homogeneiza. La viscosidad asciende aproximadamente a 6800 mPas (20 °C).

Ejemplo 5c:

Al adhesivo del ejemplo 5a se añaden 2 partes (aproximadamente 3% sobre componentes sólidos) de anhídrido de ácido ftálico y se homogeneizan. La viscosidad asciende aproximadamente a 6700 mPas (20 °C).

Todos los adhesivos se diluyen antes de la aplicación con acetato de etilo (serie 1) hasta aproximadamente el 31 % de componentes sólidos. A este respecto la viscosidad se encuentra por debajo de 800 mPas (20 °C).

Los adhesivos de los ejemplos 3a, 3b, 5a, 5b se diluyen con una mezcla de acetato de etilo/etanol de tal modo que está contenido aproximadamente el 10 % de etanol en el disolvente (serie 2), componentes sólidos aproximadamente el 33 %.

Adhesión:

Se revisten láminas a base de polietileno (PE) con una rasqueta con los adhesivos de acuerdo con la invención de la serie de ensayo 1. El espesor de capa asciende a 5 µm.

Otra lámina se reviste de forma análoga con un espesor de capa de 10 µm. La superficie revestida se airea a 30 °C durante aproximadamente 1 min. Después se aplica a presión sobre la lámina en cada caso revestida una segunda lámina a base de OPP con un cilindro.

Se revisten láminas de PET con una rasqueta con adhesivo de la serie de ensayo 2 con un espesor de capa de 3 g/m². Después de la aireación se adhieren estas láminas con una lámina de Al.

ES 2 643 125 T3

Después de 6 días y después de 14 días se determina la adhesión de los sustratos de lámina. En todos los casos se puede comprobar una buena adherencia entre sí.

5 A partir de las láminas adheridas se determina mediante CG de espacio de cabeza después de 24 horas el contenido en acetato de etilo y en etanol.

Ejemplos (Serie 1)	EtOH	EtOAc
3a	30	2 mg/m ²
3b	5	2
4a	20	2
4b	7	2
5a	15	2
5b	5	2

Los ensayos muestran que con adición del componente que contiene MSA se reduce el contenido en alcohol.

Ejemplos (Serie 2)	EtOH	EtOAc
3a (se adhieren inmediatamente después de la mezcla)	50	3 mg/m ²
3b	15	2
3a (se adhieren 2 horas después de la mezcla)	50	3 mg/m ²
3b	14	3
3a (se adhieren 4 horas después de la mezcla)	40	3 mg/m ²
3b	16	3
3a (se adhieren 24 horas después de la mezcla)	34	4 mg/m ²
3b	12	2
5b (se adhieren inmediatamente después de la mezcla)	50	3
5a	14	3
5b (se adhieren 24 horas después de la mezcla)	45	3
5a	14	3

10

Los ensayos muestran que con una parte de EtOH en el disolvente a pesar de esto se reducen los valores medidos en la lámina adherida. También se da una estabilidad suficientemente prolongada de esos adhesivos hasta el procesamiento, conservándose el efecto de la reducción de alcoholes.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de laminación de un componente reticulable que contiene
- 5 a) del 25 al 80 % en peso de prepolímeros de poliéster y/o prepolímeros de poliuretano, que presentan al menos dos grupos alcoxisilano reticulables y el prepolímero posee un peso molecular de 2000 a 30000 g/mol, estando contenido al menos el 50 % de prepolímeros a base de poliésteres,
 b) del 75 al 19 % en peso de disolventes orgánicos con un punto de ebullición de hasta 130 °C,
 10 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 y debiendo ascender la suma de todos los constituyentes al 100 %.
- 15 2. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el prepolímero de poliéster o prepolímero de poliuretano se prepara a partir de poliésteres con un peso molecular promedio en número M_N , determinado mediante GPC, de 400 a 25000 g/mol, que presentan al menos dos grupos OH.
3. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el prepolímero contiene grupos trialcóxisilano, en particular grupos trietoxisilano o grupos trimetoxisilano.
- 20 4. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los polímeros, oligómeros y/o monómeros con grupos anhídrido son compuestos sólidos a 25 °C.
- 25 5. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que los polímeros, oligómeros y/o monómeros presentan un grupo anhídrido cíclico.
6. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que el adhesivo contiene del 2 al 15 % en peso de polímeros con grupos anhídrido de ácido maleico (MSA), en particular como copolímeros de MSA-estireno o como copolímeros de MSA-(met)acrilato.
- 30 7. Adhesivo de un componente de acuerdo con la reivindicación 4 a 6, caracterizado por que el polímero de MSA contiene del 5 al 60 % en moles de grupos anhídrido.
- 35 8. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la temperatura de transición vítrea (T_g) del adhesivo reticulado, determinada mediante DSC, asciende a entre -15 y +30 °C.
- 40 9. Adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el adhesivo no contiene catalizadores de estaño.
10. Procedimiento para la adhesión de sustratos de lámina, empleándose un adhesivo de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 que se ajusta en la viscosidad antes de la aplicación con disolventes que contienen alcoholes C1 a C6, que comprende las etapas de aplicación y aireación del adhesivo sobre un sustrato y posterior adhesión con una segunda lámina.
- 45 11. Uso de adhesivos de un componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la adhesión de sustratos con forma de lámina flexibles.
- 50 12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11 para la producción de láminas multicapa a partir de láminas de polímero, láminas de papel, láminas de metal así como láminas tratadas en la superficie.