

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 172**

51 Int. Cl.:

C08G 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2005 PCT/EP2005/006455**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2006 WO06010408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2005 E 05758056 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 1771495**

54 Título: **Aglutinante de dos componentes**

30 Prioridad:

22.07.2004 DE 102004035542

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

31.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÖLLER, THOMAS y
KINZELMANN, HANS-GEORG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 688 172 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

Aglutinante de dos componentes

5 La presente invención se refiere a un sistema de aglutinante, que contiene al menos componentes (A) y (B), en el que está contenido un compuesto que lleva al menos dos grupos carbonato cíclicos, o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos grupos carbonato cíclicos como componente (A) y un compuesto que lleva al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) como componente (B), así como al uso del sistema de aglutinante como adhesivo/sellante y al uso de este adhesivo/sellante.

10 Los sistemas de aglutinante de dos componentes, en particular a base de polioles y compuestos con NCO terminal, son estado de la técnica desde hace tiempo. Se usan por ejemplo en el sector de la industria de procesamiento de metales, de la industria automovilística, de la industria eléctrica, de la industria de envasado o de la industria de la construcción como adhesivos, sellantes, cargas o masas de relleno (*casting*). Un inconveniente en los poliuretanos que llevan grupos NCO usados como los denominados endurecedores es la sensibilidad frente a la humedad. Durante el almacenamiento de estos compuestos deben usarse por tanto embalajes herméticos de manera correspondiente. Los embalajes abiertos una vez han de usarse por regla general directamente o bien a corto plazo para evitar una pérdida de la calidad. También debe secarse cuidadosamente por regla general el componente polioliol antes del mezclado con el componente endurecedor, dado que en caso contrario puede conducir una cantidad residual de humedad a la formación de burbujas indeseada en la película de adhesivo, que origina posiblemente inconvenientes en la aplicación final. Otro inconveniente al menos de algunos sistemas de aglutinante a base de adhesivos de poliuretano de dos componentes es la toxicología de isocianatos monoméricos, en particular diisocianatos monoméricos muy volátiles y/o que migran fácilmente, en el componente endurecedor. El uso de productos con un alto contenido en diisocianatos volátiles requiere por parte del usuario medidas de protección del trabajo costosas, en particular medidas costosas para la limpieza del aire que se respira, legalmente predeterminado por la concentración máxima admisible de sustancias de trabajo como gas, vapor o materia particulada en el aire en el sitio de trabajo (lista de valor MAK actualizada anualmente de la norma técnica TRGS 900 del Ministerio Federal de Trabajo y Asunto Sociales).

15 Los poliisocianatos monoméricos libres pueden "migrar" sin embargo también hacia el interior del revestimiento o adhesión, o en parte también hacia el interior de los materiales revestidos o adheridos. Tales partes constituyentes migratorias se designan entre los expertos con frecuencia como "materiales migrados". Mediante el contacto con la humedad se convierten los grupos isocianato de los materiales migrados continuamente en grupos amino.

20 En el sector de envasado, especialmente en envases para alimentos, son los materiales migrados especialmente indeseados. Por un lado puede conducir la migración de los materiales migrados a través del material de envase a una contaminación del material envasado, por otro lado, dependiendo de la cantidad del poliisocianato monomérico libre que puede migrar, son necesarios largos tiempos de espera antes de que el material de envase esté "libre de material migrado" y deba usarse.

25 Otro efecto indeseado, que puede producirse mediante la migración de poliisocianatos monoméricos es el denominado efecto antisellado en la fabricación de bolsas o bolsas de plástico de láminas de plástico laminadas: con frecuencia contienen las láminas de plástico laminadas lubricantes a base de amidas de ácidos grasos. Mediante reacción de poliisocianato monomérico migrado con la amida de ácido graso y la humedad se forman en la superficie de la lámina compuestos de urea que tienen un punto de fusión que puede encontrarse por encima de la temperatura de sellado de láminas de plástico. Debido a ello se produce una capa antisellado de otra especie entre las partes de lámina que van a sellarse, que contrarresta una formación de cordón de material de sellado uniforme.

30 En principio se conocen productos a base de compuestos que llevan grupos carbonato cíclicos y poliaminas alifáticas.

35 El documento US 3.072.613 describe productos de poliuretano a modo de resina que pueden usarse como adhesivo, que se obtienen mediante reacción de un carbonato cíclico multifuncional con una amina polifuncional a una temperatura superior igual a 0 °C y presentan una viscosidad reducida superior igual a 0,12 como solución al 0,2 % en peso en dimetilformamida. Los carbonatos cíclicos multifuncionales se obtienen mediante reacción de compuestos monoméricos, por ejemplo mediante reacción de hexametilendiisocianato con carbonato de glicerol, diglicerol con carbonato de dietilo o 2,2-propilen-bis-(4-fenol)-diepóxido con carbonato de etileno. Las aminas polifuncionales tienen de 2 a 4 grupos amino y una estructura de hidrocarburo alifática con 2 a 20 átomos de carbono.

40 El documento US 4.883.853 describe poliuretanos que pueden usarse como adhesivo, que pueden obtenerse mediante reacción de uretanopoliol con poliisocianato, pudiéndose obtener el uretanopoliol mediante reacción de aminas polifuncionales con carbonato de etileno.

65

El documento US 5.977.262 describe un procedimiento para la preparación de hidroxiuretanos a partir de carbonatos cíclicos con aminas primarias en presencia de cantidades catalíticas de una base, cuyo correspondiente ácido tiene un valor de pKa superior igual a 11.

5 El documento WO 02/079148 describe un procedimiento para la preparación de composiciones de carbonato-uretano mediante reacción de poliisocianatos monoméricos con carbonatos cíclicos que contienen grupos hidroxilo en un disolvente y en presencia de una base. Las composiciones de carbonato-uretano se hacen reaccionar con apertura del anillo de carbonato con un exceso de diamina y sirven como agente reticulador epoxídico que lleva grupos amino.

10 El documento EP 1 020 457 A1 divulga adhesivos de dos componentes de un sistema de aglutinante que contiene oligómeros de epoxiciclocarbonato con un peso molecular superior a 1000 g/mol. Una reacción del oligómero de epoxiciclocarbonato con m-xililendiamina ($M = 132$ g/mol) conduce a los aductos que sirven como adhesivos estructurales con resinas epoxídicas como endurecedor.

15 El objetivo de la presente invención era poner a disposición un sistema de aglutinante que presentara al menos propiedades de producto igualmente buenas como un sistema de aglutinante de dos componentes a base de compuestos que llevan grupos isocianato y polioles, sin tener sin embargo los inconvenientes de sistemas de este tipo. En particular deben presentar los sistemas buenas propiedades adhesivas/sellantes.

20 La solución de acuerdo con la invención del objetivo puede deducirse de las reivindicaciones.

Ésta consiste en un adhesivo de dos componentes de un sistema de aglutinante que contiene los componentes (A) y (B), en el que

25 a) está contenido un compuesto que lleva al menos dos grupos carbonato cíclicos, o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos grupos carbonato cíclicos como componente (A), presentando el componente (A) un peso molecular promedio (M_n) de ≥ 1000 g/mol y

30 b) está contenido un compuesto que lleva al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) como componente (B), con $R = H$, resto alquilo o arilo, y el componente B como componente (B1) presenta un peso molecular promedio (M_n) de 60 g/mol a 500 g/mol o como componente (B2) presenta un peso molecular promedio (M_n) de >500 g/mol, encontrándose el componente (B) individualmente como componente (B2) o como mezcla de (B1) con (B2),

35 para la adhesión de papel, cartón, madera, plástico, metal o loza.

El límite superior del peso molecular (M_n) del componente (A) se encuentra en aprox. 10.000.000 g/mol. Preferentemente presenta el componente (A) un peso molecular promedio (M_n) de 1500 g/mol a 100 000 g/mol, en particular preferentemente de 2000 g/mol a 50 000 g/mol.

40 En la siguiente descripción significan

- 45 (a) un grupo amina primario una agrupación de átomos de la forma "-NH₂" ($R = H$),
 (b) un grupo amina secundario una agrupación de átomos de la forma "-NHR-" y
 (c) un grupo amina terciario una agrupación de átomos de la forma "(R₃)N".

Por un grupo amino se entiende en el contexto de la invención una agrupación de átomos de la forma "-NH₂".

50 Sorprendentemente se encontró que los sistemas de aglutinante de este tipo son adecuados como adhesivos/sellantes y se caracterizan por una adhesión muy buena sobre superficies de los más diversos materiales. Los adhesivos/sellantes de poliuretano esencialmente libres de grupos NCO pueden usarse a este respecto en sustancia o como solución en disolventes orgánicos usuales. Esencialmente libre de grupos NCO significa que el contenido en NCO en el componente (A) asciende a $< 0,1$ % en peso.

55 Los pesos moleculares indicados en el presente texto se refieren, en tanto que no se indique lo contrario, al promedio en número del peso molecular (M_n). Todas las indicaciones de peso molecular se refieren, en tanto que no se indique lo contrario, a valores tal como pueden obtenerse mediante cromatografía de permeación en gel (CPG).

60 Como compuesto que lleva al menos dos grupos carbonato cíclicos pueden usarse polímeros discretos, siempre que se cumpla el criterio de la masa molar y no presenten otros grupos funcionales que pudieran alterar la reacción con el componente (B). El al menos un compuesto que lleva al menos dos grupos carbonato cíclicos puede ser tanto lineal como también ramificado.

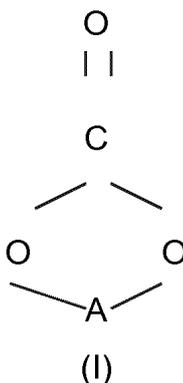
65 Los grupos carbonato cíclicos del componente (A) están dispuestos preferentemente en los extremos de la cadena polimérica, sin embargo pueden usarse en algunos casos como componente (A) también compuestos que contengan estos grupos en distribución estadística por toda la cadena polimérica. Por consiguiente, los grupos

carbonato cíclicos tanto pueden estar incorporados en la cadena principal como también pueden estar dispuestos de manera lateral.

5 Preferentemente, el componente (A) es un polímero que lleva grupos carbonato cíclicos, seleccionándose el polímero del grupo de los compuestos químicos de grasa, poliéteres, polieterpolioles, poliésteres, poliesterpolioles, policarbonatos, poli(ácidos carboxílicos), poliacrilatos, polimetacrilatos, poliamidas, poliaminas, poliuretanos o mezclas de los mismos. Como compuestos químicos de grasa se usan preferentemente aceite de ricino o diol dimérico, que aún están alcoxilados.

10 Por poliamidas como componente A se entiende aquéllas que no presentan grupos NH amínicos.

Por ciclocarbonatos ha de entenderse estructuras, en las que un grupo éster de ácido carbónico es parte de una estructura de anillo de acuerdo con la fórmula (I):



15 en la que significan:
 $A = (C(R^1R^2))_n$ con $n \geq 2$, preferentemente $n = 2$ o 3 , en particular preferentemente $n = 2$; $R^1, R^2 =$

- 20 a) átomo de hidrógeno, un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada o cíclico, aromático o arilalifático, eventualmente sustituido, con 1 a 12 átomos de carbono, o
- b) resto éter con 1 a 12 átomos de carbono y hasta 3 átomos de oxígeno o
- 25 c) R^3X , en el que R^3 representa un resto de hidrocarburo divalente alifático, cicloalifático, aromático, arilalifático o que contiene éter eventualmente sustituido con 1 a 20 átomos de carbono y X representa un grupo hidroxilo, epoxi, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, o
- d) Z, en el que Z representa un grupo insaturado que puede polimerizarse, en particular un grupo éster vinílico, éster (met)acrílico, éster de ácido maleico, éster de ácido fumárico, éster de ácido itacónico o éster de ácido crotónico

30 y en el que R^1 y R^2 pueden ser idénticos o distintos entre sí.

Ejemplos concretos de ciclocarbonatos son: carbonato de etileno (1,3-dioxolan-2-ona); carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolan-2-ona); carbonato de glicerol (4-metilhidroxil-1,3-dioxolan-2-ona); 5-etil-5-(hidroximetil)-1,3-dioxan-2-ona; 1,3-dioxan-2-ona; 5-((aliloxi)metil)-5-etil-1,3-dioxan-2-ona; 1,3-dioxepin-2-ona. Se describen carbonatos cíclicos que llevan grupos epoxídicos por ejemplo en el documento DE 3726497 A1.

Los carbonatos cíclicos se obtienen por ejemplo mediante transesterificación de ésteres de ácido carbónico, tal como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de difenilo, carbonato de etileno o carbonato de propileno con polioles, llevando los polioles preferentemente al menos cuatro grupos hidroxilo, de los cuales en cada caso dos reaccionan con ésteres de ácido carbónico en una transesterificación para dar carbonatos cíclicos de anillo de cinco miembros o de anillo de seis miembros. Como polioles polihidroxilados pueden mencionarse por ejemplo: diglicerol, triglicerol, poliglicerol, alcoholes de azúcar (por ejemplo xilitol, manitol, eritritol), di- y trimetilolpropano, di- y trimetiloletano, pentaeritritol, dipentaeritritol. Según esto se prefiere especialmente diglicerol. La preparación de los carbonatos cíclicos a partir de los polioles se realiza de manera familiar, en particular mediante reacción de los polioles con los carbonatos en la relación estequiométrica de 1,0 : 1,0 a 1,0 : 10,0 (relación de grupos 1,2- o 1,3-glicol con respecto a grupos carbonato), en particular con catálisis. Como catalizadores se tienen en cuenta por ejemplo catalizadores básicos, tal como por ejemplo: carbonatos, bicarbonatos, alcoholatos, carboxilatos, hidróxidos u óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, tal como también sustancias ácidas de Lewis, tal como por ejemplo compuestos orgánicos del estaño o titanio divalente o tetravalente, por ejemplo octoato de estaño-(II), laureato de estaño-(II), óxido de dibutilestaño o tetrabutolato de titanio. Los catalizadores pueden añadirse por ejemplo en una cantidad del 0,01 % al 1,0 % en peso, con respecto al poliol y éster de ácido carbónico.

Los carbonatos cíclicos pueden obtenerse también mediante reacción de dióxido de carbono con compuestos epoxídicos según el tipo conocido. Las reacciones de este tipo están descritas por ejemplo en los documentos WO 84/03701, DE-A 3529263 o DE-A 3600602.

- 5 Mediante la reacción de los polioles con fosgeno pueden obtenerse tanto carbonatos cíclicos tanto alifáticos como también aromáticos (por ejemplo el documento US 3.624.016).

10 La dotación del polímero de al menos dos grupos carbonato cíclicos, a continuación denominada funcionalización, puede realizarse durante la construcción de la cadena polimérica, usándose correspondientes módulos monoméricos que contienen grupos ciclocarbonato. Sin embargo se prefiere la funcionalización posterior de un polímero ya preparado. Según esto se prefiere especialmente la adición de carbonatos de hidroxialquilo cíclicos a polímeros que llevan grupos anhídrido o grupos isocianato. En principio un correspondiente procedimiento se describe en el documento EP 0328150 A2. Preferentemente se usan para las reacciones de adición carbonatos de hidroxialquilo cíclicos con anillos de carbonato de 5 miembros o 6 miembros. De manera muy especialmente preferente se usa carbonato de glicerol.

15 También es posible introducir mediante reacción tales carbonatos de hidroxialquilo cíclicos mediante transesterificación. A este respecto pueden hacerse reaccionar directamente por ejemplo grupos de éster alquílico $C_1 - C_4$ del polímero, o es posible hacer reaccionar grupos hidroxilo de los polímeros con un grupo éster de un éster de ácido dicarboxílico C_2 a C_6 de bajo peso molecular y a continuación hacer reaccionar los grupos éster alquílico $C_1 - C_4$ que quedan con un carbonato de hidroxialquilo. Por éster de ácido dicarboxílico de bajo peso molecular ha de entenderse aquéllos cuyo resto de ácido dicarboxílico está constituido por 2 a 44 átomos de C, preferentemente de 2 a 12 átomos de C, de manera especialmente preferente de 2 a 6 átomos de C y puede presentar una estructura lineal o ramificada alifática, cicloalifática o aromática. Otra posibilidad de poder introducir mediante reacción carbonatos de hidroxialquilo es su reacción con haluros de ácido, en particular haluros de ácido carbónico. En otra forma de realización preferente de la invención se usan como componente (A) compuestos que pueden obtenerse mediante adición de dióxido de carbono a polímeros que contienen grupos epóxido. En principio se describe un procedimiento de adición de este tipo en el documento DE-OS 3529263 o bien DE-OS 3600602.

20 Mediante la elección del componente (A) y la elección de la funcionalización con los grupos carbonato cíclicos es posible obtener polímeros que contienen grupos uretano o solo grupos éster. Mediante esto puede influirse en la viscosidad del polímero. En otra forma de realización puede estar contenido en el sistema de aglutinante también otro componente (A1) de bajo peso molecular, que presente grupos carbonato cíclicos. Este componente debe presentar un peso molecular < 1000 g/mol, preferentemente < 800 , y debe contener al menos dos grupos carbonato cíclicos. Puede tratarse a este respecto por ejemplo de di-epóxidos que han reaccionado con CO_2 o de ésteres de ácido di- o tricarboxílico, que se hicieron reaccionar en los grupos éster con los carbonatos cíclicos con funcionalidad hidroxilo mencionados anteriormente. Los componentes de este tipo se designan también como diluyentes reactivos y pueden añadirse por ejemplo en cantidades de hasta el 60 % en peso, preferentemente de hasta el 25 % en peso con respecto a (A) para influir en la viscosidad del sistema de aglutinante.

25 En el sistema de aglutinante de acuerdo con la invención, está contenido además del componente (A) al menos un compuesto que lleva al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) como componente (B), con $R = H$, resto alquilo o arilo.

30 El componente (B) presenta como componente (B1) un peso molecular promedio (M_n) de 60 g/mol a 500 g/mol, preferentemente de 60 g/mol a 300 g/mol o presenta como componente (B2) un peso molecular promedio (M_n) de ≥ 500 g/mol, encontrándose el componente (B) individualmente como componente (B2) o como mezcla de (B1) con (B2). La relación en peso de (B1) con respecto a (B2) en mezclas usadas de (B1) con (B2) asciende a de 0,5 : 20 a de 20 : 0,5.

35 El límite superior del peso molecular (M_n) del componente (B2) se encuentra en aprox. 5.000.000 g/mol. Preferentemente presenta el componente (B2) un peso molecular promedio (M_n) de 800 g/mol a 2.000.000 g/mol, en particular preferentemente de 1000 g/mol a 1.500.000 g/mol.

40 El componente (B) que puede usarse de acuerdo con la invención puede ser tanto lineal como también ramificado. La estructura molecular del componente (B) puede contener estructuras alifáticas, aromáticas, alifático-aromáticas, cicloalifáticas y heterocíclicas. En la molécula pueden estar presentes aminas primarias y/o secundarias y terciarias, sin embargo deben estar contenidos al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-), preferentemente dos grupos amino. Las propias funciones amina son alifáticas, es decir que los átomos de carbono directamente adyacentes al nitrógeno de amina no son parte de una estructura de anillo aromática.

45 El componente (B1) usado de acuerdo con la invención se usa como componente individual o también como mezcla de los correspondientes compuestos que pueden usarse como componente (B1).

50 El componente (B1) se selecciona preferentemente del grupo de las alquilendiaminas y/o cicloalquilendiaminas.

Por alquilendiaminas ha de entenderse compuestos de fórmula general $R^4R^5N-Z-NR^6R^7$, en los que R^4 , R^5 , R^6 , R^7 independientemente entre sí pueden ser H, restos alquilo o cicloalquilo. Z significa una cadena de alquilo lineal o ramificada saturada o insaturada con ≥ 2 átomos de C. Ejemplos preferentes son diaminoetano, diaminopropano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, diaminobutano, diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, neopentildiamina, diaminohexano, 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano, diaminoheptano, diaminooctano, diaminononano, diaminodecano, diaminoundecano, diaminododecano, amina dimérica (puede obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre comercial Versamin 551 de la empresa Cognis), triacetondiamina, dioxadecandiamina, N,N-bis(3-aminopropil)-dodecilamina (puede obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre comercial Lonzabac 12.30 de la empresa Lonza) o mezclas de los mismos.

Por cicloalquilendiaminas ha de entenderse compuestos de fórmula general $R^8R^9N-Y-NR^{10}R^{11}$, en los que R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} independientemente entre sí pueden ser H, restos alquilo o cicloalquilo. Y significa un resto cicloalquilo saturado o insaturado con ≥ 3 átomos de C, preferentemente > 4 átomos de C. Se prefieren diaminociclohexanos, diaminocicloheptanos, por ejemplo 1,4-ciclohexandiamina; 4,4'-metilen-bisciclohexilamina, 4,4'-isopropilen-bis-ciclohexilamina, isoforondiamina, m-xililendiamina, N-aminoetilpiperazina o mezclas de los mismos.

Las diaminas pueden contener conjuntamente también tanto restos alquilo como también cicloalquilo. Ejemplos preferentes son aminoetilpiperazina, 1,8-diamino-p-mentano, isoforondiamina, 1,2-(bisaminometil)-ciclohexano, 1,3-(bisaminometil)-ciclohexano, 1,4-(bisaminometil)-ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano.

Otros ejemplos de diaminas que pueden usarse de acuerdo con la invención como componente (B1) son bis-(6-aminohexil)-amina, α,α -diaminoxiloles, etc.

Preferentemente se usan como componente (B1) y/o componente (B2) aminas polifuncionales. En particular son éstas polialquilenglicoles funcionalizados con amina, tal como 1,2-bis-(aminoetoxi)-etano, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano. Los polialquilenglicoles funcionalizados con amina que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden obtenerse comercialmente por ejemplo como Jeffamine® a través de la empresa Firma Huntsman Corp. Se prefieren Jeffamine: D-230, D-400, D-2000, D-4000, T-403, T-3000, T-5000, ED-600, ED-2003.

Las aminas polifuncionales que pueden usarse igualmente de manera preferente como componente (B1) y/o componente (B2) son compuestos de fórmula general $H_2N-(CH_2CH_2-NH)_x-CH_2CH_2-NH_2$, con $2 \leq x \leq 10$, tal como por ejemplo dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, bis-(3-aminopropil)-amina, N,N-bis(3-aminopropil)-etilendiamina, bishexametilentriamina, heptaetilenoctamina y similares.

Como componente (B2) se usan preferentemente polímeros que se seleccionan del grupo de las poliaminas, poliiminas, poliéteres, poliamidas, poliaminoamidas, poliuretanos, poliolefinas, polivinilaminas o mezclas de los mismos.

Las poliaminas, que pueden usarse como componente (B2) se describen en Henry Lee y Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, capítulo 7, páginas 7-1 a 7-33, McGraw-Hill Book Company, New York 1967 y la bibliografía allí citada, así como en Clayton A. May, Epoxy Resins, páginas 466 - 468, Marcel Dekker, New York 1988 y la bibliografía allí citada.

Las poliiminas preferentes son polietileniminas. Las funciones de hidrógeno de amina de las polietileniminas pueden estar modificadas también parcialmente, tal como por ejemplo mediante alquilación, bencilación, acilación, alcoxilación, preferentemente etoxilación y/o propoxilación. En particular se prefiere la modificación con epíclorhidrina. Las polietileniminas que pueden usarse preferente pueden obtenerse comercialmente por la empresa BASF con el nombre comercial Lupasol® PS, P, WF, Bo 150, FC, FG, G-100, G-20, G-35, G-500, HF, PO-100, PR-8515 y SK o por la empresa DOW con el nombre comercial Polyethylenimin 6, 12, 18, 600, 1000.

Las poliaminoamidas contienen en la cadena principal tanto funcionalidades amina como también amida. Las poliaminoamidas se preparan mediante policondensación de poliaminas y ácidos dicarboxílicos o mediante adición de Michael de ésteres de ácido acrílico de diaminas y policondensación posterior de los ésteres de aminoácido resultantes. Las poliaminoamidas que pueden usarse como componente (B2) se describen en Henry Lee y Kris Neville, Handbook of Epoxy Resins, capítulo 10, páginas 10-1 a 10-23, McGraw-Hill Book Company, New York 1967, así como en Clayton A. May, Epoxy Resins, páginas 469, Marcel Dekker, New York 1988 y la bibliografía allí citada.

En el contexto de la presente invención se usan preferentemente poliaminoamidas, que pueden obtenerse mediante policondensación de poliaminas alifáticas y ácidos grasos dimerizados o trimerizados. Pueden usarse también las poliaminoamidas no injertadas e injertadas, tal como se describen en el documento WO 94/29422. Pueden obtenerse comercialmente poliaminoamidas por la empresa Cognis con el nombre comercial Versamid®, por la empresa Bakelite AG con el nombre comercial Ruetadur o la empresa S.I.Q. Kunstharz GmbH de la serie de productos SIQ-Therm.

Otras poliaminas que pueden usarse preferentemente como componente (B2) son polivinilaminas. Las polivinilaminas pueden prepararse por ejemplo mediante polimerización de N-vinilacetilaminas, tal como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, etc. y posterior hidrólisis completa o parcial del grupo amida. Las polivinilaminas que pueden usarse preferentemente pueden obtenerse comercialmente por la empresa BASF con el nombre comercial Lupamin®: 1500, 4500, 4595, 9000, 9030, 9095.

Los polieteruretanos con amina terminal pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Henkel con el nombre comercial Liofol UR 9640.

Otras poliaminas que pueden usarse como componente (B2) son polímeros altamente ramificados, que llevan en los extremos de rama grupos amino, en particular grupos amino primarios.

Un grupo especialmente preferente como componente (B2) de polímeros altamente ramificados son los polímeros dendríticos, que se designan también como dendrímeros, polímeros de cascada o polímeros "starburst". Por esto se entiende macromoléculas sintéticas que se forman gradualmente mediante enlace de en cada caso 2 o más monómeros con cada monómero ya unido, de modo que con cada etapa crece el número de grupos finales monoméricos exponencialmente y al final se produce una estructura de árbol en forma de esfera. Los dendrímeros preferentes son poliaminoamidas (PAMAM) con funciones amino primarias en los extremos de rama, prefiriéndose aquéllos de la generación ≥ 0 . Por la generación 0 se entiende dendrímeros con la siguiente estructura:



Se prefieren especialmente dendrímeros de la generación ≥ 1 , presentando los dendrímeros de la generación 1 la siguiente estructura:



Las estructuras de las generaciones más altas, preferentemente hasta la generación 6, resultan de la estructura sistemática anterior de generación 0 a la generación 1.

Los dendrímeros pueden prepararse por ejemplo mediante reacción por etapas de amoníaco o de representantes adecuados de las alquilendiaminas mencionadas anteriormente de fórmula general $\text{R}^4\text{R}^5\text{N-Z-NR}^6\text{R}^7$ con ésteres de ácido acrílico. R^4 , R^5 , R^6 , R^7 significan en estos casos hidrógeno. Z significa una cadena de alquileo lineal o ramificada, saturada o insaturada con ≥ 2 átomos de C. La construcción del polímero tiene lugar a este respecto mediante adición de Michael de los grupos amino a los dobles enlaces olefínicos y condensación de grupos amino con grupos éster. Puede seleccionarse a este respecto un exceso molar adecuado de aminas.

Otros componentes de amina adecuados para la construcción de dendrímeros se encuentran en los grupos mencionados anteriormente de las cicloalquilendiaminas, de las diaminas que tienen tanto restos alquilo como también restos cicloalquilo y del grupo de los polialquilenglicoles funcionalizados con amina. Todo los módulos de amina que se tienen en cuenta tienen en estos casos 2 funciones amino primarias.

Otro grupo preferente de polímeros altamente ramificados, que se usan como componente (B2), se produce por ejemplo mediante reacción por etapas de ésteres de ácido acrílico con representantes adecuados de las aminas polifuncionales mencionadas anteriormente de fórmula general $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ con $2 \leq x \leq 10$, tal como por ejemplo dietilentriamina, triilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina.

Otros compuestos que pueden usarse preferentemente como componente (B2) se preparan mediante reacción de un exceso de compuestos, que se usan de acuerdo con la invención como componente (B1), con los compuestos descritos anteriormente, que se usan de acuerdo con la invención como componente (B2) y que presentan adicionalmente al menos dos grupos carbonato cíclicos en la molécula.

En estos casos puede usarse un exceso molar suficiente de amina en relación con ciclocarbonato, para que en los productos de reacción esté presente la funcionalidad amina necesaria para el uso de acuerdo con la invención como componente (B2).

El componente (B2) que puede usarse de acuerdo con la invención puede prepararse también mediante reacción de un exceso de las aminas polifuncionales de bajo peso molecular, que pueden usarse como componente (B1), mencionadas anteriormente con carbonatos cíclicos, que presentan un peso molecular promedio (M_n) inferior a 1000 g/mol, preferentemente de 100 g/mol a 800 g/mol. En estos casos puede seleccionarse un exceso molar adecuado de amina en relación con ciclocarbonato, de modo que por un lado consiga el peso molecular de acuerdo con la invención y adicionalmente esté presente la funcionalidad amina de acuerdo con la invención para el uso como componente (B2).

El componente (B2) usado de acuerdo con la invención se usa como componente individual o también como mezcla de los correspondientes compuestos que pueden usarse como componente (B2).

El sistema de aglutinante de acuerdo con la invención es adecuado en particular como adhesivo/sellante.

Por tanto es objeto de la presente invención también un procedimiento para la fabricación de un adhesivo/sellante con el uso del sistema de aglutinante de acuerdo con la invención, mezclándose el componente (A) con el componente (B) en la relación de grupos carbonato con respecto a grupos amina primarios de 30:1 a 0,2:1, preferentemente de 10:1 a 0,4:1, de manera especialmente preferente de 5:1 a 0,5:1 y en particular de 2:1 a 0,6:1. Si no están contenidos grupos amina primarios en la molécula, entonces puede usarse la relación con respecto a los grupos amina secundarios. A este respecto han de considerarse en total en cada caso los grupos funcionales de los componentes A, A1 así como B1, B2.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción entre el componente (A) y el componente (B) en presencia de un disolvente.

Como disolvente pueden usarse básicamente todos los disolventes conocidos por el experto, en particular ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de tales disolventes son cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metilisobutilcetona, acetato de metoxibutilo, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietilcetona, diisobutilcetona, dioxano, acetato de etilo, monobutileteracetato de etilenglicol, monoetilacetato de etilenglicol, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metiletilcetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno o mezclas de dos o más de los disolventes mencionados.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción entre el componente (A) y el componente (B) con catálisis. Para ello se añaden a la mezcla cantidades catalíticas de una base. Las bases de este tipo y las cantidades que han de usarse están descritas en el documento US 5.977.266 y el documento WO 02/079148. En particular se hace referencia al documento WO 98/50345, página 3, línea 1 a página 4, línea 17. El catalizador puede estar contenido sin embargo también ya en el componente (A) o (B). Para la adhesión o el sellado se reviste con la mezcla al menos un lado de un sustrato que va a adherirse o que va a sellarse y el lado así revestido se une con al menos otro sustrato.

El sistema de aglutinante de acuerdo con la invención es adecuado para la adhesión y el sellado de los más diversos sustratos. A estos sustratos pertenecen por ejemplo madera, metal, vidrio, fibras vegetales, roca, papel, celulosa hidratada, plásticos tales como poliestireno, polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, copolímeros de acetato de vinilo-olefinas, poliamidas, en particular láminas de plástico, metales, en particular láminas de aluminio, plomo o cobre.

En particular es adecuado el sistema de aglutinante de acuerdo con la invención como adhesivo de dos componentes para la adhesión de papel, cartón, madera, plástico, metal o loza.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención se usa el sistema de aglutinante de acuerdo con la invención como adhesivo de recubrimiento libre de disolvente o que contiene disolvente.

El sistema de aglutinante de acuerdo con la invención puede aplicarse con todos los procedimientos de aplicación habituales sobre los sustratos que van a adherirse, por ejemplo mediante pulverización, raclado, mecanismos de aplicación de 3-4 cilindros en el caso de la aplicación de un sistema de aglutinante libre de disolventes o mecanismos de aplicación de 2 cilindros en el caso de la aplicación de un sistema de aglutinante que contiene disolvente.

Mediante su baja viscosidad es adecuado el sistema de aglutinante de acuerdo con la invención en particular para la adhesión de láminas de plástico sensibles a la temperatura, por ejemplo de láminas de poliolefina, en particular de láminas de poliolefina de polietileno o polipropileno.

Otro objeto de la presente invención es por tanto también un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos de lámina, que pueden obtenerse mediante la adhesión parcial o completa de al menos dos láminas de plástico iguales o distintas, con el uso del sistema de aglutinante de acuerdo con la invención.

La aplicación del sistema de aglutinante como adhesivo de dos componentes sobre las láminas que van a adherirse puede realizarse con máquinas usadas habitualmente para tales fines, por ejemplo con máquinas laminadoras convencionales.

Otro objeto de la invención es una lámina de material compuesto, fabricada según el procedimiento de acuerdo con la invención con el uso del sistema de aglutinante de acuerdo con la invención. La lámina de material compuesto es adecuada en particular para el envasado de alimentos y productos estimulantes y fármacos.

El sistema de aglutinante de acuerdo con la invención puede contener aditivos habituales, tal como plastificantes, silanos, antioxidantes, agentes estabilizadores UV y antioxidantes. Los plastificantes que pueden usarse preferentemente son ésteres de ácido ftálico, por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de ditridecilo y ftalato de

butilbencilo, éster de ácido fosfórico, por ejemplo fosfato de tricresilo, adipatos, por ejemplo adipato de dioctilo, o benzoatos, por ejemplo dibenzoato de propilenglicol.

5 Los amino-, epoxi- o mercaptosilanos, en particular γ -glicidiloxipropil- o γ -amino-propil-trimetoxisilano, sirven sobre todo para la mejora de la adherencia en vidrio, metales etc.

10 Para el uso como masa de obturación se añaden al sistema de aglutinante de acuerdo con la invención cargas inorgánicas tal como hollín, carbonato de calcio, dióxido de titanio y similares. Como cargas inorgánicas se usan preferentemente ácidos silícicos altamente dispersos, sobre todo ácidos silícicos pirogénicos o ácidos silícicos de precipitación, que actúan de manera tixotrópica y conservan sus propiedades tixotrópica en los sistemas de aglutinante de acuerdo con la invención también tras almacenamiento más largo.

15 A continuación se explicará la invención en más detalle en algunos ejemplos a modo de ejemplo. A este respecto son las cantidades indicadas porcentaje en peso, en caso de que no se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de dos componentes de un sistema de aglutinante que contiene los componentes (A) y (B), en el que
- 5 a) está contenido un compuesto que lleva al menos dos grupos carbonato cíclicos, o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos grupos carbonato cíclicos como componente (A), presentando el componente (A) un peso molecular promedio (M_n) de ≥ 1000 g/mol y
- 10 b) está contenido un compuesto que lleva al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) o una mezcla de dos o más compuestos que llevan al menos dos agrupaciones de átomos (-NHR-) como componente (B), con R = H, resto alquilo o arilo, y el componente B como componente (B1) presenta un peso molecular promedio (M_n) de 60 g/mol a 500 g/mol o como componente (B2) presenta un peso molecular promedio (M_n) de >500 g/mol, encontrándose el componente (B) individualmente como componente (B2) o como mezcla de (B1) con (B2),
- 15 para la adhesión de papel, cartón, madera, plástico, metal o loza.
2. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizado por que el componente (A) presenta un peso molecular promedio (M_n) de 1500 g/mol a 100000 g/mol, en particular preferentemente de 2000 g/mol a 50000 g/mol.
- 20 3. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el componente (A) es un polímero que lleva grupos carbonato cíclicos, seleccionado del grupo de los compuestos químicos de grasa, poliéteres, polieterpolioles, poliésteres, poliesterpolioles, policarbonatos, poli(ácidos carboxílicos), poliacrilatos, polimetacrilatos, poliamidas, poliaminas, poliuretanos, o mezclas de los mismos.
- 25 4. Adhesivo de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (A) es un producto de reacción de carbonato de hidroxialquilo cíclico con un polímero que lleva grupos anhídrido, que lleva grupos éster alquílico C_1-C_4 o que lleva grupos isocianato.
- 30 5. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 4, caracterizado por que el carbonato de hidroxialquilo cíclico presenta un anillo de carbonato de 5 miembros o de 6 miembros, en particular se prefiere carbonato de glicerol.
- 35 6. adhesivo de dos componentes según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el componente (A) es un producto de adición de dióxido de carbono con un polímero que lleva grupos epóxido.
7. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 1 a 6, caracterizado por que adicionalmente como componente (A1) está presente un compuesto que lleva grupos carbonato cíclicos con un peso molecular promedio < 1000 g/mol en una cantidad de hasta el 60 % en peso con respecto al componente (A).
- 40 8. Adhesivo de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el componente (B1) presenta un peso molecular promedio (M_n) de 60 g/mol a 300 g/mol.
- 45 9. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 8, caracterizado por que el componente (B2) presenta un peso molecular promedio (M_n) de 800 g/mol a 2000000 g/mol, en particular preferentemente de 1000 g/mol a 1500000 g/mol.
- 50 10. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 8, caracterizado por que el componente (B1) se selecciona del grupo de las alquilendiaminas, cicloalquilendiaminas, polialquilenglicoles funcionalizados con amina y/o aminas polifuncionales.
- 55 11. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el componente (B2) es un polímero, seleccionado del grupo de las poliaminas, poliiminas, poliéteres, poliamidas, poliaminoamidas, poliuretanos, poliolefinas, polivinilaminas o mezclas de los mismos.
- 60 12. Adhesivo de dos componentes según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el componente (B2) representa un polímero altamente ramificado, en particular un dendrímero.
13. Procedimiento para la fabricación de un adhesivo de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que se mezcla el componente (A) con el componente (B) en la relación de los grupos carbonato con respecto a grupos amina primarios de 30:1 a 0,2:1, preferentemente de 10:1 a 0,4:1, de manera especialmente preferente de 5:1 a 0,5:1 y en particular de 2:1 a 0,6:1, en el que en ausencia de grupos amina primarios puede aplicarse la relación de mezcla con respecto a grupos amina secundarios.
- 65 14. Uso del adhesivo de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 12 como adhesivo de recubrimiento libre de disolvente o que contiene disolvente.

15. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos de lámina, caracterizado por que se adhiere al menos dos láminas de plástico iguales o distintas por parte de la superficie o por toda la superficie con el uso de un adhesivo de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 12.

5 16. Material compuesto de lámina, fabricado según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15.