

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 317**

51 Int. Cl.:

C09J 123/26 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2011 PCT/JP2011/077929**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12090646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2011 E 11853386 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2660296**

54 Título: **Composición adhesiva y miembro térmicamente adhesivo usando el mismo**

30 Prioridad:

28.12.2010 JP 2010291817

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

25.03.2020

73 Titular/es:

**TOAGOSEI CO., LTD (100.0%)
1-14-1, Nishi shimbashi, Minato-ku
Tokyo 105-8419, JP**

72 Inventor/es:

**ITO TAKAHIRO;
IMAHORI MAKOTO y
NISHIO TATSUO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 750 317 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

Composición adhesiva y miembro térmicamente adhesivo usando el mismo

5 [Campo de la invención]

La presente invención se refiere a una composición adhesiva, y a un miembro térmicamente adhesivo que utiliza la composición adhesiva. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición adhesiva que exhibe una adhesión excelente, resistencia al calor en la junta excelente, y similares, y es útil para unir un cuerpo formado por resina poliolefínica (por ejemplo, película de resina poliolefínica) con otro miembro, y a un miembro térmicamente adhesivo en donde una lámina metálica (por ejemplo, papel de aluminio) y una película de resina térmicamente adhesiva se une usando la composición adhesiva.

15 [Antecedentes de la técnica]

Se han propuesto diversas composiciones adhesivas para unir un cuerpo formado por resina poliolefínica con poca adhesión a otro miembro. Por ejemplo, La Bibliografía de Patentes 1 desvela una composición adhesiva para una lámina a base de poliolefina que contiene una resina poliolefínica clorada modificada con ácido que tiene un punto de reblandecimiento de 70 °C a 100 °C, una cantidad específica de un isocianato bloqueado y un disolvente orgánico. La Bibliografía de Patentes 2 desvela una composición adhesiva en donde los componentes consisten en una resina poliolefínica que contiene ácido carboxílico, una resina epoxi que contiene ácido carboxílico, un compuesto de poliisocianato, y una resina epoxi opcional se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico.

Una composición adhesiva se usa para unir una pluralidad de miembros para obtener un compuesto. El material compuesto resultante se usa para un recipiente hermético (por ejemplo, un recipiente para alimentos o productos químicos), artículos para el hogar, y similares. Tal compuesto puede mantener la estabilidad de la forma cuando se usa en un entorno de vida normal, pero no necesariamente mantiene la estabilidad de la forma cuando se somete a una temperatura alta de aproximadamente 80 °C (por ejemplo, cuando se le permite estar parado en un automóvil en temporada de calor).

30 [Bibliografía de la técnica anterior]

[Bibliografía de Patentes]

35 Bibliografía de patentes 1: JP A H10-273637

Bibliografía de patentes 2: JP A H4-18480

40 [Divulgación de la invención]

[Problema que debe resolver la invención]

Las composiciones adhesivas desveladas en las Bibliografía de Patentes 1 y 2 exhiben una buena adhesión a temperatura ambiente, pero exhiben resistencia al calor insuficiente, particularmente resistencia a la unión a alta temperatura insuficiente (adhesión resistente al calor) en la junta cuando el producto obtenido al unir dos miembros se somete a una temperatura alta de aproximadamente 80 °C.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que exhiba suficiente fuerza de unión cuando se usa para unir un cuerpo formado por resina poliolefínica con poca adhesión al otro miembro. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que exhiba una excelente resistencia al calor (adhesión resistente al calor) en la unión cuando se usa para unir un cuerpo formado por resina poliolefínica y otro miembro. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un miembro térmicamente adhesivo en donde una lámina metálica (por ejemplo, lámina de aluminio) y una película de resina térmicamente adhesiva (por ejemplo, película de resina poliolefínica) se unen usando la composición adhesiva.

55 [Medios para resolver el problema]

Los presentes inventores realizaron amplios estudios para lograr los objetos anteriores. Como resultado, los inventores descubrieron que una composición que contiene una resina poliolefínica que tiene un grupo carboxilo y que tiene propiedades específicas, y un compuesto de isocianato polifuncional, exhibe una excelente adhesión y conduce a una excelente adhesión y excelente resistencia al calor (adhesión resistente al calor) en la unión cuando se usan dos tipos diferentes de resinas poliolefínicas que tienen un grupo carboxilo junto con un compuesto de isocianato polifuncional.

65 La presente invención es como sigue.

1. Una composición adhesiva según la reivindicación 1.
2. La composición adhesiva según 1 anterior, en donde un contenido del grupo carboxilo en la resina poliolefinica (A) está en un intervalo de 0,01 a 2,0 mmol basado en 1 g de la resina poliolefinica (A).
3. La composición adhesiva según 1 o 2 anteriores, que comprende además una resina poliolefinica (B) que tiene un punto de fusión de 120 °C a 170 °C, e incluye un grupo carboxilo.
4. La composición adhesiva según 3 anterior, en donde un contenido del grupo carboxilo en la resina poliolefinica (B) está en un intervalo de 0,01 a 2,0 mmol basado en 1 g de la resina poliolefinica (B).
5. La composición adhesiva según 3 o 4 anteriores, en donde un tamaño de partícula promedio de la resina poliolefinica (B) está en un intervalo de 1 a 50 µm.
6. La composición adhesiva según uno cualquiera de 3 a 5 anteriores, en donde un contenido de la resina poliolefinica (A) y un contenido de la resina poliolefinica (B) son respectivamente del 1 % al 70 % en masa y del 30 % al 99 % en masa en base al 100 % en masa de una cantidad total de la poliolefina resina (A) y la resina poliolefinica (B).
7. Un miembro térmicamente adhesivo que comprende una capa adhesiva que se obtiene curando la composición adhesiva según uno cualquiera de los apartados 1 a 6 anteriores, una capa metálica que está unida a un lado de la capa adhesiva, y una capa de resina térmicamente adhesiva que está unida al otro lado de la capa adhesiva.

[Efecto de la invención]

La composición adhesiva de la presente invención se usa adecuadamente para unir un cuerpo formado por resina poliolefinica y otro miembro tal como un miembro metálico y un miembro de resina, y puede usarse para unir cuerpos formados de resina poliolefinica como películas de resina poliolefinica, o unir una película de resina poliolefinica y una lámina metálica tal como una lámina de aluminio, o unir una película de resina poliolefinica y una capa metálica de una película compuesta que tiene una capa de resina y una capa metálica. La capa adhesiva exhibe una alta resistencia de la unión a temperatura ambiente (25 °C). En el caso de que la capa adhesiva incluya la resina poliolefinica (A) y la resina poliolefinica (B), se puede obtener una excelente resistencia al calor (adhesión resistente al calor) y similares en la junta a una temperatura que varía de aproximadamente 60 °C a 80 °C. El miembro térmicamente adhesivo obtenido usando la composición adhesiva de la presente invención se usa adecuadamente para formar un producto compuesto térmicamente unido excelente en resistencia al calor (adhesión resistente al calor). Por lo tanto, cuando el producto compuesto unido térmicamente se usa como un recipiente hermético que incluye un recipiente para alimentos y un recipiente para productos químicos, el deterioro del contenido puede evitarse mientras se mantiene la estructura del recipiente.

[Breve descripción del dibujo]

Fig. 1 es una vista esquemática en perspectiva que ilustra un ejemplo de un miembro térmicamente adhesivo.

Fig. 2 es una vista en perspectiva esquemática que ilustra otro ejemplo de un miembro térmicamente adhesivo.

[Realización para realizar la invención]

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención.

1. Composición adhesiva

La composición adhesiva de la presente invención incluye un disolvente orgánico, una resina poliolefinica (A) que se disuelve en el disolvente orgánico, y un compuesto de isocianato polifuncional, la resina poliolefinica (A) teniendo un índice de fluidez (en lo sucesivo denominado "MFR") medido a una temperatura de 130 °C entre 5 y 40 g/10 min, e incluye un grupo carboxilo. La composición adhesiva de la presente invención puede incluir además una resina poliolefinica (B) que se dispersa en el disolvente orgánico, la resina poliolefinica (B) teniendo un punto de fusión entre 120 °C y 170 °C, e incluye un grupo carboxilo.

El contenido del grupo carboxilo en la resina poliolefinica se determina como un valor por 1 gramo de la resina poliolefinica dividiendo el contenido de ácido en la resina poliolefinica que se calcula a partir de una curva de calibración dibujada usando un espectro infrarrojo entre el peso de la fórmula (45) de un grupo carboxilo.

El punto de fusión de la resina poliolefinica se mide según los "Métodos de ensayo para temperaturas de transición de plásticos" en JIS K 7121-1987.

En la descripción, la composición adhesiva que contiene la resina poliolefinica (A), y que no contiene la resina poliolefinica (B) se denomina en lo sucesivo "primera composición adhesiva", y la composición adhesiva que contiene tanto la resina poliolefinica (A) como la resina poliolefinica (B) en lo sucesivo se denomina "segunda composición adhesiva".

La primera composición adhesiva es una composición en donde la resina poliolefinica (A) se disuelve en el

disolvente orgánico.

La segunda composición adhesiva es una composición en donde al menos la resina poliolefínica (A) se disuelve en el disolvente orgánico, y la resina poliolefínica (B) puede o no disolverse en el disolvente orgánico.

La resina poliolefínica (A) no está particularmente limitada siempre que sea una resina poliolefínica que contenga un grupo carboxilo que tenga un índice de fluidez (MFR) medido a 130 °C de 5 a 40 g/10 min. Los ejemplos de la resina poliolefínica (A) incluyen una resina poliolefínica modificada (A1) obtenida sometiendo una resina poliolefínica no modificada y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un anhídrido del mismo a la polimerización por injerto, y una resina de copolímero (A2) obtenida por polimerización de un monómero de olefina y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado. Estas resinas poliolefínicas se pueden usar solas o en combinación. La resina poliolefínica (A) se puede producir por métodos conocidos públicamente. Por ejemplo, la resina poliolefínica (A) se puede producir por el método desvelado en WO2005/82963 o WO2008/13085.

Los ejemplos de la resina poliolefínica no modificada para la formación de la resina poliolefínica modificada (A1) incluyen homopolímeros y copolímeros de un monómero de olefina tal como etileno, propileno, y 1-buteno, copolímeros del monómero olefínico y dicitlopentadieno, 4-metilpenteno-1, o acetato de vinilo, y similares. Un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y etileno, y un copolímero de propileno y 1-buteno son preferentes como resina poliolefínica no modificada. Cuando la resina poliolefínica no modificada es un copolímero, el contenido de la unidad de monómero de propileno está preferentemente en el intervalo de 50 % a 90 % en masa basado en 100 % en masa de la cantidad total de unidades de monómero que constituyen el copolímero.

Los ejemplos del ácido carboxílico etilénicamente insaturado para la formación de la resina poliolefínica modificada (A1) o la resina de copolímero (A2) incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido 5-norbomeno-2,3-dicarboxílico, y similares. Estos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

La resina poliolefínica (A) es preferentemente la resina poliolefínica modificada (A1), más preferentemente una resina obtenida modificando un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno, y particularmente una resina obtenida modificando un homopolímero de propileno.

El MFR de la resina poliolefínica (A) está en el intervalo de 5 a 40 g/10 min. y preferentemente de 5 a 30 g/10 min. desde el punto de vista de la adhesión. Si el MFR de la resina poliolefínica (A) es inferior a 5 g/10 min, la estabilidad de la composición adhesiva puede deteriorarse significativamente, o la adhesión puede deteriorarse. Si el MFR de la resina poliolefínica (A) excede los 40 g/10 min, la adhesión a una temperatura que oscila entre 60 °C y 80 °C puede deteriorarse.

El MFR de la resina poliolefínica (A) se puede ajustar utilizando un material de resina de copolímero de propileno obtenido copolimerizando propileno con etileno, 1-buteno, o similar en una proporción apropiada y ajustando el MFR como materia prima que se va a modificar con un ácido.

El contenido del grupo carboxilo en la resina poliolefínica (A) está preferentemente en el intervalo de 0,10 a 2,0 mmol, y más preferentemente de 0,15 a 1,0 mmol basado en 1 g de la resina poliolefínica (A) desde el punto de vista de la adhesión. Si el contenido del grupo carboxilo es inferior a 0,10 mmol, la composición adhesiva puede conducir a una mala adhesión a un adherente que tiene una superficie que incluye una sustancia de alta polaridad como aluminio. Si el contenido del grupo carboxilo supera 2,0 mmol, la composición adhesiva puede conducir a una mala adhesión a un adherente que tiene una superficie que incluye una sustancia de baja polaridad como una poliolefina. Por otra parte, la composición adhesiva puede conducir a la corrosión de un adhesivo cuando el adhesivo incluye aluminio o similar.

El punto de fusión de la resina poliolefínica (A) está en el intervalo de 84 °C a 90 °C. Si el punto de fusión de la resina poliolefínica (A) es inferior a 50 °C, la resistencia de la unión en una junta puede deteriorarse a una temperatura igual o superior a 80 °C. Si el punto de fusión de la resina poliolefínica (A) excede los 90 °C, la viscosidad de la composición adhesiva puede aumentarse, y la estabilidad de almacenamiento de la composición adhesiva puede deteriorarse.

La resina poliolefínica (A) que tiene un punto de fusión dentro del intervalo preferente puede obtenerse ajustando las condiciones de producción para la resina poliolefínica no modificada que se usa para producir la resina poliolefínica modificada (A1), o las condiciones de producción para la resina de copolímero (A2), por ejemplo.

En la composición adhesiva de la presente invención, la resina poliolefínica (A) se disuelve en un disolvente orgánico. Específicamente, el disolvente orgánico es una sustancia que disuelve la resina poliolefínica (A).

Es preferente que el disolvente orgánico en donde se disuelve la resina poliolefínica (A) sea un disolvente orgánico que pueda volatilizarse y eliminarse fácilmente calentando la composición adhesiva. Los ejemplos de dicho disolvente orgánico incluyen un disolvente orgánico aromático tal como tolueno y xileno, un disolvente orgánico

alifático tal como n-hexano, un disolvente orgánico alicíclico tal como ciclohexano y metilciclohexano, un disolvente orgánico a base de cetona tal como metil etil cetona y similares. Estos disolventes orgánicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

5 La relación de masa entre el disolvente orgánico y la resina poliolefínica (A) en la primera composición adhesiva no está particularmente limitada. La relación de masa entre el disolvente orgánico y la resina poliolefínica (A) puede determinarse dependiendo del tipo de disolvente orgánico, el tipo de resina poliolefínica y similares. El contenido de la resina poliolefínica (A) es preferentemente del 5 % al 25 % en masa, y particularmente del 10 % al 20 % en masa basado en el 100 % en masa de la cantidad total del disolvente orgánico y la resina poliolefínica (A). Si el contenido de la resina poliolefínica (A) está dentro del intervalo anterior, la composición adhesiva se puede aplicar fácilmente a un adhesivo y se logra una excelente trabajabilidad.

15 Si la resina poliolefínica (A) se disuelve o no, se puede determinar aplicando una solución (disolvente orgánico: tolueno/metil etil cetona = 8/2) de la resina poliolefínica (A) a una concentración del 20 % en una película de tereftalato de polietileno o similar utilizando un recubridor de barras para formar un recubrimiento que tiene un grosor de 150 a 200 μm , secar el recubrimiento, y determinar si la película resultante (grosor: 30 a 40 μm) tiene una rugosidad superficial de 50 μm o menos. La rugosidad de la superficie de la película se puede medir utilizando un probador de rugosidad de la superficie de tipo lápiz especificado en JIS B 0651.

20 El compuesto de isocianato polifuncional es uno que reacciona con un grupo carboxilo incluido en la resina poliolefínica y se cura para formar un adhesivo. El compuesto de isocianato polifuncional no está particularmente limitado siempre que tenga dos o más grupos isocianato en la molécula. Un compuesto de isocianato aromático, un compuesto de isocianato alifático, un compuesto de isocianato alicíclico, o un producto modificado del mismo puede usarse como el compuesto de isocianato polifuncional. Un ejemplo específico del mismo incluye un compuesto de diisocianato tal como diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de hexametileno, y diisocianato de isoforona, productos modificados con isocianurato, productos modificados con biuret, y productos modificados por adición de alcohol polihídrico (por ejemplo, trimetilolpropano) de estos compuestos de diisocianato, isocianatos bloqueados que se estabilizan enmascarando un isocianato usando un agente bloqueante, y similares. Estos compuestos de isocianato polifuncionales pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Es preferente usar un compuesto que tenga tres o más grupos isocianato en la molécula como el compuesto isocianato polifuncional. El compuesto de isocianato polifuncional incluido en la composición adhesiva de la presente invención se disuelve normalmente en el disolvente orgánico.

35 En la primera composición adhesiva, la relación de masa de la resina poliolefínica (A) al compuesto de isocianato polifuncional no está particularmente limitada. La resina poliolefínica (A) y el compuesto de isocianato polifuncional se usan de modo que la relación equivalente (NCO/OH) de un grupo isocianato (NCO) incluido en el compuesto de isocianato polifuncional a un grupo hidroxilo (OH) en el grupo carboxilo incluido en la resina poliolefínica (A) está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 12,0, más preferentemente de 0,04 a 12,0, más preferentemente de 0,1 a 12,0, y particularmente de 0,1 a 9,0. Cuando la relación equivalente está en el intervalo de 0,01 a 12,0, es posible obtener una composición adhesiva que conduzca a una excelente adhesión inicial, y formar un producto curado (adhesivo) que tenga suficiente densidad de reticulación y que sea excelente en flexibilidad y similares.

45 La composición adhesiva de la presente invención puede incluir además una resina poliolefínica que contiene un grupo carboxilo (B) que tiene un punto de fusión entre 120 °C y 170 °C (segunda composición adhesiva). Las resinas ejemplificadas en la explicación de la resina poliolefínica (A) pueden usarse como la resina poliolefínica (B). Ejemplo de ello incluye una resina poliolefínica modificada obtenida sometiendo una resina poliolefínica no modificada y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un anhídrido del mismo a la polimerización por injerto, y una resina de copolímero obtenida polimerizando un monómero olefínico y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado. Estas resinas se pueden usar solas o en combinación de dos o más tipos de las mismas. Los ejemplos de la resina poliolefínica no modificada y el ácido carboxílico etilénicamente insaturado utilizado para la producción de la resina poliolefínica (B) incluyen los mencionados anteriormente en relación con la resina poliolefínica (A). Las resinas poliolefínicas no modificadas preferentes son un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y etileno, y un copolímero de propileno y 1-buteno. Cuando la resina poliolefínica no modificada es un copolímero, el contenido de la unidad de monómero de propileno está preferentemente en el intervalo de 50 % a 90 % en masa basado en 100 % en masa de la cantidad total de unidades de monómero que constituyen el copolímero.

60 La resina poliolefínica (B) es preferentemente una resina obtenida modificando un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y etileno, o un copolímero de propileno y 1-buteno ya que la unión entre dos miembros exhibe una alta adhesión a una temperatura alta de hasta aproximadamente 80 °C, y la adhesión a un adherente de baja polaridad puede mejorarse.

65 El punto de fusión de la resina poliolefínica (B) está preferentemente en el intervalo de 120 °C a 170 °C, y más preferentemente de 130 °C a 160 °C. Cuando está contenida la resina poliolefínica (B) que tiene un punto de fusión entre 120 °C y 170 °C, la unión entre dos miembros exhibe una resistencia de unión mejorada a una temperatura alta de hasta aproximadamente 80 °C. Si el punto de fusión de la resina poliolefínica (B) supera los 170 °C, dos miembros pueden no estar lo suficientemente unidos. Por otra parte, la trabajabilidad puede deteriorarse ya que

puede ser necesario aumentar la temperatura de unión.

La resina poliolefínica (B) que tiene un punto de fusión dentro del intervalo preferente puede obtenerse ajustando las condiciones de producción para la resina poliolefínica no modificada que se usa para producir la resina poliolefínica modificada, o las condiciones de producción para la resina de copolímero, por ejemplo.

el contenido del grupo carboxilo en la resina poliolefínica (B) está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 2,0 mmol, y particularmente de 0,1 a 1,0 mmol basado en 1 g de la resina poliolefínica (B) desde el punto de vista de la adhesión resistente al calor. Si el contenido del grupo carboxilo es inferior a 0,01 mmol, la composición adhesiva puede conducir a una mala adhesión a un adherente que tiene una superficie que incluye una sustancia de alta polaridad como aluminio. Si el contenido del grupo carboxilo supera 2,0 mmol, la composición adhesiva puede conducir a una mala adhesión a un adherente que tiene una superficie que incluye una sustancia de baja polaridad como una poliolefina. Por otra parte, la composición adhesiva puede conducir a la corrosión de un adhesivo cuando el adhesivo incluye aluminio o similar.

La resina poliolefínica (B) según la segunda composición adhesiva puede disolverse en el disolvente orgánico de manera similar a la resina poliolefínica (A), o puede ser insoluble en el disolvente orgánico. La resina poliolefínica (B) puede o no disolverse en el disolvente orgánico dependiendo de la temperatura del disolvente orgánico o del método de producción de la resina poliolefínica (B).

Es preferente que la resina poliolefínica (B) se disperse en el disolvente orgánico sin disolverse en el disolvente orgánico. En este caso, la resina poliolefínica (B) puede tener una forma arbitraria como una forma esférica, una forma de huso, una forma de plato, una forma lineal, una forma de racimo, y una forma irregular. El tamaño medio de partícula (D50) de la resina poliolefínica (B) está preferentemente en el intervalo de 1 a 50 μm , y más preferentemente de 5 a 20 μm desde el punto de vista de la adhesión resistente al calor. Si el tamaño promedio de partícula (D50) es demasiado grande, pueden producirse elevaciones y depresiones significativamente debido a las grandes partículas de resina, y la apariencia de un producto compuesto unido térmicamente o similar producido usando un miembro adhesivo térmicamente (descrito posteriormente) puede deteriorarse. Por otra parte, alrededor de las partículas de resina puede ocurrir fallo de adhesión.

El tamaño de partícula promedio (D50) es un tamaño de partícula promedio en volumen, y se refiere al tamaño de partícula al 50 % en la distribución de tamaño de partícula acumulada obtenida usando un analizador "Coulter Counter" fabricado por Beckman Coulter, Inc., o similares.

En la segunda composición adhesiva, el contenido de la resina poliolefínica (A) y el contenido de la resina poliolefínica (B) son preferentemente del 1 % al 70 % en masa y del 30 % al 99 % en masa, más preferentemente del 3 % al 50 % en masa y del 50 % al 97 % en masa, y particularmente del 5 % al 40 % en masa y del 60 % al 95 % en masa, respectivamente, basado en el 100 % en masa de la cantidad total de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B). Si el contenido de la resina poliolefínica (A) es inferior al 1 % en masa, la resistencia de la unión a temperatura ambiente (25 °C) puede ser insuficiente. Por otro lado, si el contenido de la resina poliolefínica (A) supera el 70 % en masa, la resistencia de la unión a alta temperatura puede deteriorarse y la adhesión resistente al calor puede deteriorarse.

En la segunda composición adhesiva, la relación de masa de la cantidad total de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) al compuesto de isocianato polifuncional no está particularmente limitada. La resina poliolefínica (A), la resina poliolefínica (B) y el compuesto de isocianato polifuncional se usan de modo que la relación equivalente (NCO/OH) de un grupo isocianato (NCO) incluido en el compuesto de isocianato polifuncional a un grupo hidroxilo (OH) en el grupo carboxilo incluido en la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) están preferentemente en el intervalo de 0,01 a 12,0, más preferentemente de 0,04 a 12,0, más preferentemente de 0,1 a 12,0, y particularmente de 0,1 a 9,0. Cuando la relación equivalente está en el intervalo de 0,01 a 12,0, es posible obtener una composición adhesiva que conduzca a una excelente adhesión inicial, y formar un producto curado (adhesivo) que tenga suficiente densidad de reticulación y que sea excelente en flexibilidad y similares.

En la segunda composición adhesiva, la relación de masa del disolvente orgánico a la cantidad total de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) no está particularmente limitada. La relación de masa del disolvente orgánico a la cantidad total de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) puede determinarse dependiendo del tipo de disolvente orgánico, el tipo de resina poliolefínica y similares. El contenido total de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) está preferentemente en el intervalo de 5 % a 25 % en masa, y particularmente de 10 % a 20 % en masa basado en 100 % en masa del total cantidad del disolvente orgánico, la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B). Si el contenido total de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) está dentro del intervalo anterior, la composición adhesiva se puede aplicar fácilmente a un adhesivo y se logra una excelente trabajabilidad.

Se puede determinar si la resina poliolefínica (B) se disuelve o no, del mismo modo descrito anteriormente, aplicando una solución de la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B), y determinando si la película resultante tiene una rugosidad superficial de 50 μm o menos.

La composición adhesiva de la presente invención puede incluir un acelerador de reacción, una resina adhesiva, un elastómero termoplástico que no se modifica con un ácido, una resina termoplástica que no se modifica con un ácido, un plastificante, y similares, además de la resina poliolefínica y el compuesto de isocianato polifuncional.

5 El acelerador de reacción es uno que tiene una función que promueve la reacción entre la resina poliolefínica y el compuesto de isocianato polifuncional. Los ejemplos del acelerador de reacción incluyen un compuesto de organoestaño y una amina terciaria.

10 Los ejemplos del compuesto de organoestaño incluyen un ácido graso de dialquilestaño en donde el número de átomos de carbono del grupo alquilo es de 3 a 10, tal como dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, y dimaleato de dioctilestaño, y similares. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

15 Los ejemplos de la amina terciaria incluyen una tetraalquiletilendiamina tal como tetrametilendiamina; una N,N'-dialquibencilamina tal como dimetilbencilamina; trietilendiamina, pentametildietilentriamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, 1-metil-4-dimetilamina etilpiperazina, y similares. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

20 Un compuesto de organoestaño y una amina terciaria pueden usarse en combinación como el acelerador de reacción. El contenido del acelerador de reacción está preferentemente en el intervalo de 0,01 % a 1 % en masa basado en el contenido total del componente de resina.

25 Los ejemplos del agente adhesivo incluyen una resina a base de politerpeno, una resina a base de colofonia, una resina de petróleo alifática, una resina de petróleo alicíclica, una resina de petróleo copolimérica, una resina de petróleo hidrogenada, y similares. Estos adhesivos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

30 Los ejemplos de la resina a base de politerpeno incluyen un polímero de α -pineno, un polímero de β -pineno, y un copolímero de al menos un monómero entre estos con fenol, bisfenol A, o similares. Los ejemplos de resina a base de colofonia incluyen colofonia natural, rosina de polímero, derivados de éster de los mismos, y similares. La resina de petróleo alifática (resina basada en C₅) normalmente se sintetiza a partir de fracciones de petróleo C₅. La resina de petróleo alicíclica (resina basada en C₉) normalmente se sintetiza a partir de fracciones de petróleo C₉. La resina de petróleo copolimérica se puede denominar resina copolimérica C₅/C₉. La resina de petróleo hidrogenada se produce normalmente hidrogenando las resinas de petróleo anteriores.

35 Los ejemplos preferentes del elastómero termoplástico que no se modifica con un ácido incluyen SEBS, SEPS, y similares. Los ejemplos preferentes de la resina termoplástica que no se modifica con un ácido incluyen una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo, una resina de copolímero de etileno-acrilato de etilo, cera, y similares. Los ejemplos preferentes del plastificante incluyen un caucho líquido tal como poliisopreno y polibuteno; un aceite de procesamiento, y similares.

40 El contenido del adhesivo, el elastómero termoplástico, o similar, es preferentemente 70 % o menos en masa, más preferentemente en el intervalo de 10 % a 60 % en masa, y más preferentemente de 20 % a 50 % en masa basado en 100 % en masa de la cantidad total de la composición adhesiva de la presente invención. Esto hace posible obtener una composición adhesiva que exhibe suficiente adhesión, adhesión resistente al calor, y similares.

45 En la presente invención, El método de producción preferente de la primera composición adhesiva es un método en donde se mezcla una solución preparada disolviendo la resina poliolefínica (A) en un disolvente orgánico y un componente adicional distinto del compuesto de isocianato polifuncional, y luego la mezcla resultante y un compuesto de isocianato polifuncional se mezclan. La temperatura de mezcla es normalmente de 40 °C o inferior, y preferentemente en el intervalo de 10 °C a 30 °C.

50 Para el compuesto de isocianato polifuncional se puede usar un producto disponible comercialmente. Los ejemplos de un compuesto de isocianato modificado con isocianurato disponible comercialmente incluyen "Coronate HX" (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), "Duranate TPA-100" (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation), "Takenate D-170N" (fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.), y similares. Los ejemplos de un compuesto de isocianato modificado con biuret disponible comercialmente incluyen "Takenate D-165NN" (fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.) y similares. Los ejemplos de un compuesto de isocianato modificado con adición de trimetilolpropano disponible comercialmente incluyen "Coronate L" (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), "Takenate D-102" (fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.), "Takenate D-140N" (fabricado por Mitsui Takeda Chemicals Inc.), y similares. Los ejemplos de un isocianato bloqueado disponible comercialmente que se estabiliza enmascarando un isocianato usando un agente bloqueante incluyen "Coronate 2507" (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), "Coronate 2513" (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), y similares.

En la presente invención, el método de producción preferente de la segunda composición adhesiva es un método en donde una solución preparada disolviendo la resina poliolefínica (A) en un disolvente orgánico (S-1), una solución o dispersión preparada disolviendo o dispersando la resina poliolefínica (B) en un disolvente orgánico (S-2), y se mezclan un componente adicional distinto del compuesto de isocianato polifuncional, y luego se mezclan la mezcla resultante y el compuesto de isocianato polifuncional. La temperatura de mezcla es normalmente de 40 °C o inferior, y preferentemente en el intervalo de 10 °C a 30 °C. El disolvente orgánico (S-1) y el disolvente orgánico (S-2) pueden ser idénticos o diferentes.

Los ejemplos del método de preparación de la dispersión que contiene la resina poliolefínica (B) incluyen un método en donde una resina poliolefínica (B) que es insoluble en el disolvente orgánico (S-2) se pulveriza físicamente, y luego el polvo resultante se somete a dispersión en el disolvente orgánico (S-2), un método en el cual una resina poliolefínica (B) soluble en un disolvente orgánico a alta temperatura (S-2) se calienta y disuelve en el disolvente orgánico (S-2), y luego la solución resultante se enfría para precipitar y obtener una dispersión donde la resina poliolefínica (B) se dispersa en el disolvente orgánico (S-2), un método en donde se prepara una solución de la resina poliolefínica (B) usando un buen disolvente, y entonces se agrega un disolvente pobre a la solución para precipitar la resina poliolefínica (B), y similares. Cuando la segunda composición adhesiva se prepara usando la dispersión de la resina poliolefínica (B), la resina poliolefínica (B) se dispersa normalmente en el disolvente orgánico (es decir, la mezcla de disolventes orgánicos (S-1) y (S-2)) sin disolverse en el disolvente orgánico.

Según la presente invención, cuando se forma un recubrimiento usando la composición adhesiva y se seca para volatilizar el disolvente orgánico, una película seca, es decir, se puede obtener un producto curado. La película seca exhibe pegajosidad y adherencia a una temperatura igual o superior a 60 °C. La temperatura de secado para el recubrimiento no está particularmente limitada, y está preferentemente entre 30 °C y 100 °C desde el punto de vista de la trabajabilidad. La película seca contiene un producto de reacción de la resina poliolefínica (A) y el compuesto de isocianato polifuncional, o un producto de reacción de las resinas poliolefínicas (A) y (B) y el compuesto de isocianato polifuncional (es decir, un compuesto obtenido por la reacción entre un grupo carboxilo incluido en la resina poliolefínica y un grupo isocianato incluido en el compuesto de isocianato polifuncional), y el producto de reacción funciona como un adhesivo capaz de unir dos miembros. Cuando se desea unir firmemente dos miembros, los dos miembros pueden estar unidos por compresión a una temperatura igual o superior a 80 °C, por ejemplo.

El miembro térmicamente adhesivo de la presente invención tiene una capa adhesiva que se obtiene curando la composición adhesiva de la presente invención, una capa metálica que está unida a un lado de la capa adhesiva, y una capa de resina térmicamente adhesiva que está unida al otro lado de la capa adhesiva.

Las FIGS. 1 y 2 son vistas esquemáticas que ilustran el miembro térmicamente adhesivo de la presente invención. Un miembro térmicamente adhesivo 1 mostrado en la FIG. 1 tiene secuencialmente una capa de resina térmicamente adhesiva 11, una capa adhesiva 12, y una capa metálica 13. Un miembro térmicamente adhesivo 1 mostrado en la FIG. 2 tiene secuencialmente una capa de resina térmicamente adhesiva 11, una capa adhesiva 12, una capa metálica 13, y una capa adicional 14.

La forma del miembro térmicamente adhesivo de la presente invención se selecciona apropiadamente dependiendo de la aplicación y similares. El miembro térmicamente adhesivo puede tener una forma de lámina (véanse las FIGS. 1 y 2), una forma lineal, una forma puntiaguda, una forma reticular, una forma de patrón a cuadros, o similar.

La capa de resina térmicamente adhesiva es una capa que contiene una resina que se funde debido al calor y une un material que constituye una capa en un lado de la capa de resina térmicamente adhesiva y un material que constituye una capa en el otro lado de la capa de resina térmicamente adhesiva. La capa de resina térmicamente adhesiva es preferentemente una capa que contiene una resina que se funde a una temperatura entre 50 °C y 200 °C. Los ejemplos de dicha resina incluyen una resina poliolefínica, una resina de poliamida, una resina de poliéster, y similares. Entre estas, es preferente una resina poliolefínica ya que es posible unir térmicamente los materiales con suficiente resistencia. La resina poliolefínica es preferentemente un polipropileno. Un polipropileno no estirado es particularmente preferente ya que se produce un cambio dimensional (contracción) solo en una pequeña extensión cuando se une otro miembro usando el miembro adhesivo térmicamente.

La capa de resina térmicamente adhesiva puede ser una capa que incluye opcionalmente aditivos tales como un lubricante, una carga, un estabilizador térmico, un antioxidante, un absorbente de rayos UV, un agente antiestático, un material ignífugo, un agente colorante, un dispersante, y un promotor de adhesión.

El grosor de la capa de resina térmicamente adhesiva no está particularmente limitado dependiendo de los tipos de resina y similares, pero normalmente está en el intervalo de 10 a 200 µm. Por ejemplo, cuando la capa de resina termoadhesiva contiene polipropileno sin estirar, el grosor de la capa de resina térmicamente adhesiva está preferentemente en el intervalo de 10 a 200 µm, más preferentemente de 20 a 100 µm, y además preferentemente de 60 a 100 µm. Cuando el grosor de la capa de resina térmicamente adhesiva que contiene polipropileno no estirado está en el intervalo de 10 a 200 µm, es posible obtener un producto compuesto unido térmicamente como un recipiente hermético que no se rompe fácilmente y presenta una alta durabilidad.

La capa adhesiva es una capa formada por curado de la composición adhesiva mencionada anteriormente. Específicamente, la capa adhesiva es una capa que consiste en un producto curado que incluye un producto de reacción de la resina poliolefínica (A) y el compuesto de isocianato polifuncional; una mezcla de un producto de reacción de la resina poliolefínica (A) y el compuesto de isocianato polifuncional y un producto de reacción de la resina poliolefínica (B) y el compuesto de isocianato polifuncional; o un producto de reacción de las resinas poliolefínicas (A) y (B) con el compuesto de isocianato polifuncional. El grosor de la capa adhesiva no está particularmente limitado dependiendo de los tipos de material, la aplicación del miembro térmicamente adhesivo, y similares, pero preferentemente está en el intervalo de 1 a 20 μm , y más preferentemente de 2 a 10 μm . Cuando el grosor de la capa adhesiva está en el intervalo de 1 a 20 μm , es fácil doblar o plegar un miembro térmicamente adhesivo en forma de lámina, por ejemplo.

La capa metálica es una capa que incluye un metal o una aleación. El metal o la aleación no están particularmente limitados, pero normalmente se usa aluminio debido a su excelente trabajabilidad. El grosor de la capa metálica se selecciona adecuadamente según el material, la aplicación del miembro térmicamente adhesivo, y similares. Por ejemplo, cuando la capa metálica está formada por aluminio, el grosor de la capa metálica está preferentemente en el intervalo de 20 a 100 μm , más preferentemente de 20 a 80 μm , y más preferentemente de 30 a 60 μm .

Cuando el miembro térmicamente adhesivo de la presente invención tiene la capa metálica, la capa adicional 14 puede proporcionarse en la superficie de la capa metálica 13 (véase FIG. 2). Es preferente que un material para formar la capa adicional contenga una resina desde el punto de vista de proteger la capa metálica. Específicamente, es preferente que la capa adicional sea una capa de resina. La resina no está particularmente limitada, y se puede usar una resina de poliamida, una resina de poliéster, o similar. La capa de resina puede ser o no transparente. En el caso de que la capa de resina sea transparente o translúcida, se puede obtener una apariencia excelente cuando el producto compuesto unido térmicamente es un recipiente hermético o similar.

El grosor de la capa adicional no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 30 a 60 μm , y particularmente de 30 a 50 μm .

El método de producción del miembro térmicamente adhesivo mostrado en la FIG. 1 es el siguiente.

(1) Un método en donde la composición adhesiva se aplica a la superficie de una lámina metálica, una película metálica, o similar para formar la capa metálica 13, el disolvente orgánico se elimina de la composición para formar la capa adhesiva 12, una película de resina (película de resina térmicamente adhesiva) para formar la capa de resina térmicamente adhesiva 11 se pone en contacto con el lado en donde se forma la capa adhesiva 12, y luego se une por compresión mientras se calienta.

(2) Un método en donde la composición adhesiva se aplica a la superficie de una película de resina (película de resina térmicamente adhesiva) para formar la capa de resina térmicamente adhesiva 11, el disolvente orgánico se elimina de la composición para formar la capa adhesiva 12, una lámina metálica o similar para formar la capa metálica 13 se pone en contacto con el lado en donde se forma la capa adhesiva 12, y luego se une por compresión mientras se calienta.

(3) El método de producción del miembro termoadhesivo mostrado en la FIG. 2 es como sigue. Un método en donde la composición adhesiva se aplica a la superficie de la capa metálica 13 de una película compuesta que tiene una capa de resina que constituye la capa adicional 14, y la capa metálica 13 que se forma en un lado de la capa de resina por evaporación (deposición) o similar, el disolvente orgánico se elimina de la composición para formar la capa adhesiva 12, una película de resina (película de resina térmicamente adhesiva) para formar la capa de resina térmicamente adhesiva 11 se pone en contacto con el lado en donde se forma la capa adhesiva 12, y luego se une por compresión mientras se calienta.

(4) Un método en donde la composición adhesiva se aplica a la superficie de una película de resina (película de resina térmicamente adhesiva) para formar la capa de resina térmicamente adhesiva 11, el disolvente orgánico se elimina de la composición para formar la capa adhesiva 12, la superficie de la capa metálica 13 de una película compuesta que tiene una capa de resina que constituye la capa adicional 14, y la capa metálica 13 que se forma en un lado de la capa de resina por evaporación (deposición) o similar se pone en contacto con el lado en donde se forma la capa adhesiva 12, y luego se une por compresión mientras se calienta.

(5) Un método en donde se forma una película para formar la capa adicional 14, por moldeo por extrusión, en la superficie de la capa metálica 13 en el laminado obtenido por (1) o (2).

La composición adhesiva se aplica normalmente a un material de formación de capa metálica, tal como una lámina metálica, o la superficie de una capa metálica de una película compuesta que tiene una capa metálica y una capa adicional (capa de resina). La composición adhesiva puede aplicarse a un material arbitrario. En el caso de una lámina de metal, es preferente utilizar una lámina de aluminio que tenga un grosor de 20 a 100 μm . Esto hace posible formar fácilmente un miembro térmicamente adhesivo que no se rompe fácilmente. En el caso de una película compuesta, es preferente que la capa metálica incluya aluminio, y la capa adicional (capa de resina) incluya una resina de poliamida, una resina de poliéster, o similar. Cuando el miembro térmicamente adhesivo mostrado en la FIG. 2 se produce sin usar una película compuesta (es decir, cuando se realiza el método (5)), es preferente usar una película que contenga una resina de poliamida, una resina de poliéster, o similar como la película para formar la capa adicional 14.

La película de resina térmicamente adhesiva puede ser una película de resina poliolefínica, una película de resina de poliamida, una película de resina de poliéster, o similar. Estas películas de resina se pueden obtener por un método de extrusión, un método de moldeo por fusión, un método de troquel en T, un método de hinchamiento o similar. El grosor de la película de resina térmicamente adhesiva está normalmente en el intervalo de 10 a 200 μm . En la presente invención, se usa preferentemente una película de resina poliolefínica y se usa particularmente una película de polipropileno sin estirar ya que es posible producir fácilmente el miembro térmicamente adhesivo y el producto compuesto unido térmicamente mediante unión térmica. Cuando se usa la película de polipropileno sin estirar, su grosor está preferentemente en el intervalo de 10 a 200 μm , más preferentemente de 20 a 100 μm , y además preferentemente de 60 a 100 μm .

La composición adhesiva puede aplicarse mediante un método conocido públicamente. Por ejemplo, la composición adhesiva se puede aplicar usando una barra de recubrimiento, un recubridor de huecograbado, o similar. El grosor del recubrimiento y la temperatura de secado no están particularmente limitados. La temperatura de secado del recubrimiento está preferentemente en el intervalo de 30 °C a 100 °C. Dado que la película seca normalmente exhibe pegajosidad y adherencia como se mencionó anteriormente, dos miembros se pueden unir sin calentar. Cuando se produce el miembro térmicamente adhesivo de la presente invención, dos miembros se someten a unión por compresión o similar mientras se calientan los miembros a una temperatura que se determina teniendo en cuenta el punto de fusión, la viscosidad de fusión, y similares del componente de resina que incluye resina poliolefínica (A) o resinas poliolefínicas (A) y (B). Las condiciones de calentamiento y las condiciones de unión por compresión empleadas para el acabado del elemento adhesivo térmico no están particularmente limitadas. Es preferente establecer las condiciones de calentamiento y las condiciones de unión por compresión teniendo en cuenta el material de la lámina metálica, el material, el punto de fusión, y similares de la película de resina termoadhesiva, la composición de la capa adhesiva, y similares.

Cuando la capa de resina térmicamente adhesiva contiene un polipropileno no estirado en el miembro térmicamente adhesivo de la presente invención, es posible obtener un producto compuesto unido térmicamente como un recipiente hermético que no se rompe fácilmente y presenta una alta durabilidad.

30 [Ejemplos]

La invención se describe adicionalmente a continuación mediante Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Observar que la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

35 1. Método de evaluación

MFR, punto de fusión, tamaño medio de partícula, viscosidad, y resistencia al desprendimiento se midieron como se describe a continuación. 1-1. MFR

40 MFR se midió según JIS K 7210. La temperatura de medición se ajustó a 130 °C.

1-2. Punto de fusión

45 El punto de fusión se midió usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) según JIS K 7121-1987. La velocidad de aumento de temperatura se ajustó a 10 °C/min.

1-3. Tamaño medio de partícula (D50)

50 El tamaño medio de partícula (D50) se midió usando un analizador "Coulter Counter" fabricado por Beckman Coulter, Inc.

1-4. Viscosidad

55 La viscosidad se midió a una temperatura de 25 °C \pm 0,5 °C utilizando un viscosímetro rotativo Brookfield fabricado por Tokyo Keiki Inc.

1-5. Resistencia al pelado

60 (1) Preparación de la muestra

La composición adhesiva se aplicó usando un recubridor de barras a una lámina de aluminio (100x200 mm) que tenía un grosor de 40 μm y se sometió a un tratamiento químico de superficie. El recubrimiento se secó a una temperatura de 80 °C durante 60 segundos, y luego se secó a 180 °C durante 20 segundos para eliminar el disolvente orgánico en la composición adhesiva para formar una capa adhesiva que tiene un grosor de 4 μm . Se usó una película de polipropileno sin estirar (abreviada en lo sucesivo como "CPP") que tiene un grosor de 80 μm como la película de resina térmicamente adhesiva, y se unió a la superficie en la capa adhesiva. A continuación, se usó un

probador de sellado térmico y se realizó una unión por compresión mientras se aplicaba presión al papel de aluminio. La temperatura de unión se ajustó a 180 °C, la presión se ajustó a 0,3 MPa, y el tiempo de unión se ajustó a 2 segundos. El material compuesto resultante se almacenó en un horno de circulación de chorro caliente (40 °C) durante 3 días para obtener una muestra.

5

(2) Medición de la resistencia al pelado en T

10

La muestra se cortó para tener un ancho de 15 mm. La resistencia al desprendimiento en T (N/15 mm) entre el papel de aluminio y el CPP se midió en condiciones de temperatura de 25 °C u 80 °C, y una velocidad de tracción de 100 mm/min.

2. Producción de resina poliolefínica (A) y solución de resina poliolefínica (A)

15

Ejemplo de síntesis 1-1

20

100 partes en masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (MFR: 10 g/10 min, punto de fusión: 85 °C, contenido de la unidad de propileno: 97 % en moles, contenido de la unidad de etileno: 3 % en moles, en lo sucesivo denominado "copolímero aleatorio basado en propileno") que se produjo usando un catalizador de metaloceno como catalizador de polimerización, 2 partes en masa de anhídrido maleico, 1 parte en masa de metacrilato de laurilo y 1,5 partes en masa de peróxido de di-*terc*-butilo se amasaron usando una extrusora de doble tornillo (temperatura máxima del cilindro: 170 °C) para reaccionar. La mezcla se desgasificó en la extrusora a presión reducida, y el material sin reaccionar se eliminó para sintetizar una resina poliolefínica (a1). La resina poliolefínica (a1) tenía un MFR de 12 g/10 min, un punto de fusión de 85 °C, un índice de acidez de 20 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,4 mmol por 1 g de la resina.

25

Posteriormente, se cargan 680 g de tolueno y 170 g de metil etil cetona (en lo sucesivo denominado "MEK") en un matraz de tres cuellos (volumen interno: 1 l) equipado con un agitador, un termómetro, y un condensador, y la mezcla se calentó a una temperatura de 60 °C mientras se agitaba. Se suministraron 150 g de la resina poliolefínica (a1) a la mezcla y se agitó durante aproximadamente 1 hora. La resina se disolvió y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente para obtener una solución que tenía un contenido sólido del 15 %. La solución se conoce como "Solución PP a1".

30

Ejemplo de síntesis 1-2

35

Se sintetizó una resina poliolefínica (a2) de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1, excepto que se usó un copolímero aleatorio basado en propileno que tenía un MFR de 20 g/10 min. La resina poliolefínica (a2) tenía un MFR de 23 g/10 min, un punto de fusión de 85 °C, un índice de acidez de 20 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,4 mmol por 1 g de la resina. La resina poliolefínica (a2) se disolvió de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1 para obtener una "solución de PP a2".

40

Ejemplo de síntesis 1-3

45

Se sintetizó una resina poliolefínica (a3) de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1, excepto que se usó un copolímero aleatorio basado en propileno que tenía un MFR de 25 g/10 min. La resina poliolefínica (a3) tenía un MFR de 28 g/10 min, un punto de fusión de 84 °C, un índice de acidez de 20 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,4 mmol por 1 g de la resina. La resina poliolefínica (a3) se disolvió de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1 para obtener una "solución de PP a3".

Ejemplo de síntesis 1-4

50

Se sintetizó una resina poliolefínica (x1) de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1, excepto que se usó un copolímero aleatorio basado en propileno que tenía un MFR de 44 g/10 min. La resina poliolefínica (x1) tenía un MFR de 47 g/10 min, un punto de fusión de 84 °C, un índice de acidez de 20 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,4 mmol por 1 g de la resina. La resina poliolefínica (x1) se disolvió de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1 para obtener una "solución de PP x1".

55

Ejemplo de síntesis 1-5

60

Se sintetizó una resina poliolefínica (x2) de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1, excepto que se usó un copolímero aleatorio basado en propileno que tenía un MFR de 90 g/10 min. La resina poliolefínica (x2) tenía un MFR de 94 g/10 min, un punto de fusión de 83 °C, un índice de acidez de 20 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,4 mmol por 1 g de la resina. La resina poliolefínica (x2) se disolvió de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1-1 para obtener una "solución de PP x2".

65

3. Producción de resina poliolefínica (B) y dispersión de resina poliolefínica (B)

Ejemplo de síntesis 2-1

100 partes en masa de un polímero de propileno que tiene un punto de fusión de 163 °C y 435 partes en masa de tolueno se cargaron en un autoclave (volumen interno: 1,5 l) equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a una temperatura de 140 °C mientras se agitaba para disolver completamente el polímero. 16 partes en masa de anhídrido maleico y 1,5 partes en masa de peróxido de dicumilo se añadieron respectivamente gota a gota a la solución mantenida a 140 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Cuando se terminó la adición, la mezcla se agitó adicionalmente a 140 °C durante 1 hora para efectuar una reacción posterior para obtener un polímero modificado. Después de finalizar la reacción, la solución se enfrió a temperatura ambiente y luego se añadió acetona a la solución para precipitar el polímero modificado. El polímero modificado se lavó repetidamente con acetona, se secó y se recogió. El polímero modificado tenía un contenido de anhídrido maleico injertado de 2,8 % en masa, un punto de fusión de 156 °C, un índice de acidez de 32 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,6 mmol por 1 g de la resina.

Posteriormente, Se cargaron 15 partes en masa del polímero modificado y 85 partes en masa de tolueno en un autoclave equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 130 °C mientras se agitaba para disolver completamente la resina. La mezcla se enfrió a 90 °C mientras se agitaba a una velocidad de enfriamiento de 25 °C/hora, se enfrió a 60 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/hora, y luego se enfrió a 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/hora para obtener una dispersión blanca lechosa homogénea que tiene un contenido sólido del 15 %. Se midió el tamaño medio de partícula (D50) de las partículas de resina dispersas, y se encontró que era de 11,0 µm. La dispersión se denomina "dispersión PP b1".

Ejemplo de síntesis 2-2

100 partes en masa de un copolímero de propileno-etileno (punto de fusión: 140 °C, contenido de la unidad de propileno: 95,7 % en moles, contenido de la unidad de etileno: 4,3 % en moles) y 435 partes en masa de tolueno se cargaron en un autoclave (volumen interno: 1,5 l) equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 140 °C mientras se agitaba para disolver completamente el copolímero. 16 partes en masa de anhídrido maleico y 1,5 partes en masa de peróxido de dicumilo se añadieron respectivamente gota a gota a la solución mantenida a 140 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Cuando se terminó la adición, la mezcla se agitó adicionalmente a 140 °C durante 1 hora para efectuar una reacción posterior para obtener un polímero modificado. Después de finalizar la reacción, la solución se enfrió a temperatura ambiente y luego se añadió acetona a la solución para precipitar el polímero modificado. El polímero modificado se lavó repetidamente con acetona, se secó y se recogió. El polímero modificado tenía un contenido de anhídrido maleico injertado de 2,6 % en masa, un punto de fusión de 136 °C, un índice de acidez de 30 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,5 mmol por 1 g de la resina.

Posteriormente, 15 partes en masa del polímero modificado, se cargaron 70 partes en masa de tolueno y 15 partes en masa de MEK a un autoclave equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 130 °C mientras se agitaba para disolver completamente la resina. La mezcla se enfrió a 90 °C mientras se agitaba a una velocidad de enfriamiento de 25 °C/hora, se enfrió a 60 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/hora, y luego se enfrió a 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/hora para obtener una dispersión blanca lechosa homogénea que tiene un contenido sólido del 15 %. Se midió el tamaño medio de partícula (D50) de las partículas de resina dispersas, y se encontró que era de 10,3 µm. La dispersión se denomina "dispersión PP b2".

Ejemplo de síntesis 2-3

100 partes en masa de un copolímero de propileno-buteno (punto de fusión: 117 °C, contenido de la unidad de propileno: 82 % en moles, contenido de la unidad de buteno: 18 % en moles) y 435 partes en masa de tolueno se cargaron en un autoclave (volumen interno: 1,5 l) equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 140 °C mientras se agitaba para disolver completamente el copolímero. 16 partes en masa de anhídrido maleico y 1,5 partes en masa de peróxido de dicumilo se añadieron respectivamente gota a gota a la solución mantenida a 140 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Cuando se terminó la adición, la mezcla se agitó adicionalmente a 140 °C durante 1 hora para efectuar una reacción posterior para obtener un polímero modificado. Después de finalizar la reacción, la solución se enfrió a temperatura ambiente y luego se añadió acetona a la solución para precipitar el polímero modificado. El polímero modificado se lavó repetidamente con acetona, se secó y se recogió. El polímero modificado tenía un contenido de anhídrido maleico injertado de 2,4 % en masa, un punto de fusión de 113 °C, un índice de acidez de 27 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,5 mmol por 1 g de la resina.

Posteriormente, 15 partes en masa del polímero modificado, se cargaron 17 partes en masa de tolueno y 68 partes en masa de MEK a un autoclave equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 130 °C mientras se agitaba para disolver completamente la resina. La mezcla se enfrió a 90 °C mientras se agitaba a una velocidad de enfriamiento de 25 °C/hora, se enfrió a 60 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/hora, y luego se enfrió a 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/hora para obtener una dispersión blanca lechosa homogénea que tiene un contenido sólido del 15 %. Se midió el tamaño medio de partícula (D50) de las partículas de resina dispersas, y se encontró que era de 11,2 µm. La dispersión se denomina "dispersión PP y1".

Ejemplo de síntesis 2-4

5 100 partes en masa de un copolímero de propileno-buteno (punto de fusión: 110 °C, contenido de la unidad de propileno: 74 % en moles, contenido de la unidad de buteno: 26 % en moles) y 435 partes en masa de tolueno se cargaron en un autoclave (volumen interno: 1,5 l) equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 140 °C mientras se agitaba para disolver completamente el copolímero. 16 partes en masa de anhídrido maleico y 1,5 partes en masa de peróxido de dicumilo se añadieron respectivamente gota a gota a la solución mantenida a 140 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Cuando se terminó la adición, la mezcla se agitó adicionalmente a 140 °C durante 1 hora para efectuar una reacción posterior para obtener un polímero modificado. Después de finalizar la reacción, la solución se enfrió a temperatura ambiente y luego se añadió acetona a la solución para precipitar el polímero modificado. El polímero modificado se lavó repetidamente con acetona, se secó y se recogió. El polímero modificado tenía un contenido de anhídrido maleico injertado de 2,6 % en masa, un punto de fusión de 107 °C, un índice de acidez de 30 mg de KOH/g, y un contenido de grupo carboxilo de 0,5 mmol por 1 g de la resina.

15 Posteriormente, 15 partes en masa del polímero modificado, se cargaron 17 partes en masa de tolueno y 68 partes en masa de MEK a un autoclave equipado con un agitador. La mezcla se calentó a una temperatura de 130 °C mientras se agitaba para disolver completamente la resina. La mezcla se enfrió a 90 °C mientras se agitaba a una velocidad de enfriamiento de 25 °C/hora, se enfrió a 60 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/hora, y luego se enfrió a 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 °C/hora para obtener una dispersión blanca lechosa homogénea que tiene un contenido sólido del 15 %. Se midió el tamaño medio de partícula (D50) de las partículas de resina dispersas, y se encontró que era de 10,0 µm. La dispersión se denomina "dispersión PP y2".

4. Preparación y evaluación de la composición adhesiva

Ejemplo 1

Se cargaron 10 g de la solución de PP a1 y 190 g de la dispersión b1 de PP en un matraz (volumen interno: 300 ml) equipado con un condensador y un agitador, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos para obtener una mezcla líquida. Luego se añadieron 0,15 mg de dilaurato de dibutilestano (DBTL) como acelerador de reacción a la mezcla líquida y los componentes se mezclaron adicionalmente para obtener una composición de resina líquida turbia que tiene una viscosidad a 25 °C de 43 mPa·s y una concentración de resina de 15 % en masa.

Posteriormente, se formuló un compuesto de isocianato polifuncional ("Duranate TPA-100" fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) en la composición de resina como una resina base, de modo que la proporción equivalente "NCO/OH" fue de 1,5 para obtener una composición adhesiva. El ensayo de adhesión se realizó usando la composición adhesiva. La muestra se preparó usando la composición adhesiva dentro de 1 hora después de la adición del compuesto de isocianato polifuncional. La composición y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 a 9

Las composiciones adhesivas se prepararon de la misma manera que las del Ejemplo 1, excepto que las cantidades y tipos de la solución PP, la dispersión de PP, el acelerador de reacción y el compuesto de isocianato polifuncional se cambiaron como se muestra en la Tabla 1. El ensayo de adhesión se realizó de la misma manera que la descrita anteriormente. Las composiciones y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

En el ejemplo 8, la viscosidad (25 °C) de la composición de resina antes de agregar el compuesto de isocianato polifuncional fue de 68 mPa·s.

Ejemplo Comparativo 1

La dispersión b1 de PP se usó como composición adhesiva y se sometió al ensayo de adhesión. La composición y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

La viscosidad (25 °C) de la composición de resina antes de agregar el compuesto de isocianato polifuncional fue de 40 mPa·s.

Ejemplos comparativos 2 y 3

60 Las composiciones adhesivas se prepararon de la misma manera que las del Ejemplo 1, excepto que las cantidades y tipos de la solución PP, la dispersión de PP, el acelerador de reacción y el compuesto de isocianato polifuncional se cambiaron como se muestra en la Tabla 1. El ensayo de adhesión se realizó de la misma manera que la descrita anteriormente. Las composiciones y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo												Ejemplo comparativo		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3			
Solución a1 de PP (g)	10	60	140	60			200	60							
Solución a2 de PP (g)					60										
Solución a3 de PP (g)						60					60				
Solución x1 de PP (g)															
Solución x2 de PP (g)												60			
Dispersión b1 de PP (g)	190	140	60		140	140				200	140	140			
Dispersión b2 de PP (g)				140											
Dispersión y1 de PP (g)								140							
Dispersión y2 de PP (g)															
Dilaurato de dibutilestato (mg)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15			
Compuesto de isocianato polifuncional (g)	4,6	4,1	3,4	3,9	4,1	4,1	2,9	3,6	3,9	4,7	4,1	4,1			
Relación equivalente (NCO/OH)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			
Resistencia al pelado en T (N/15 mm)	25 °C											11	8		
	80 °C											7	7		

5 Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que las composiciones adhesivas de los Ejemplos 1 a 9 condujeron a fuerzas de unión a 25 °C de 13 N o más, y la fuerza de unión de las composiciones adhesivas de los Ejemplos 1 a 7 a 80 °C fue tan alta como 9 N o superior, siendo excelente en resistencia al calor. Por otro lado, como el Ejemplo comparativo 1 es un ejemplo de una composición adhesiva que consiste en la dispersión b1 de PP, la fuerza de unión a 25 °C fue baja. Las composiciones adhesivas de los ejemplos comparativos 2 y 3 exhibieron una resistencia de unión insuficiente a 25 °C y 80 °C ya que la composición adhesiva se preparó usando la solución de PP que queda fuera del alcance de la invención y la dispersión b1 de PP.

10 [Aplicabilidad industrial]

15 La composición adhesiva de la presente invención se usa adecuadamente para unir un cuerpo formado por resina poliolefínica y otro miembro tal como un miembro metálico y un miembro de resina, y puede usarse para unir cuerpos formados de resina poliolefínica como películas de resina poliolefínica, o unir un película de resina poliolefínica y una capa metálica de una película compuesta que tiene una capa de resina y una capa metálica. El miembro adhesivo térmicamente obtenido usando la composición adhesiva de la presente invención que contiene la resina poliolefínica (A) y la resina poliolefínica (B) exhibe una excelente resistencia al calor (adhesión resistente al calor), y puede usarse para formar un material de envasado de alimentos, un material de embalaje químico, y similares.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición adhesiva que comprende un disolvente orgánico, una resina poliolefínica (A) que se disuelve en dicho disolvente orgánico, y un compuesto de isocianato polifuncional, teniendo dicha resina poliolefínica (A) un caudal de fusión medido a 130°C de 5 a 40 g/10 min según JIS K 7210, e incluyendo un grupo carboxilo, en donde dicha resina poliolefínica (A) tiene un punto de fusión de 84 °C a 90 °C.
- 10 2. La composición adhesiva según la reivindicación 1, en donde un contenido de dicho grupo carboxilo en dicha resina poliolefínica (A) está en un intervalo de 0,01 a 2,0 mmol basado en 1 g de dicha resina poliolefínica (A).
- 15 3. La composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, que comprende además una resina poliolefínica (B) que tiene un punto de fusión de 120 °C a 170 °C, e incluye un grupo carboxilo.
- 20 4. La composición adhesiva según la reivindicación 3, en donde un contenido de dicho grupo carboxilo en dicha resina poliolefínica (B) está en un intervalo de 0,01 a 2,0 mmol basado en 1 g de dicha resina poliolefínica (B).
- 25 5. La composición adhesiva según la reivindicación 3 o 4, en donde un tamaño de partícula promedio de dicha resina poliolefínica (B) está en un intervalo de 1 a 50 µm.
6. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde un contenido de dicha resina poliolefínica (A) y un contenido de dicha resina poliolefínica (B) son respectivamente de 1 % a 70 % en masa y de 30 % a 99 % en masa basado en 100 % en masa de una cantidad total de dicha poliolefina resina (A) y dicha resina poliolefínica (B).
7. Un miembro térmicamente adhesivo que comprende una capa adhesiva que se obtiene curando dicha composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, una capa metálica que está unida a un lado de dicha capa adhesiva, y una capa de resina térmicamente adhesiva que está unida al otro lado de dicha capa adhesiva.

FIG. 1

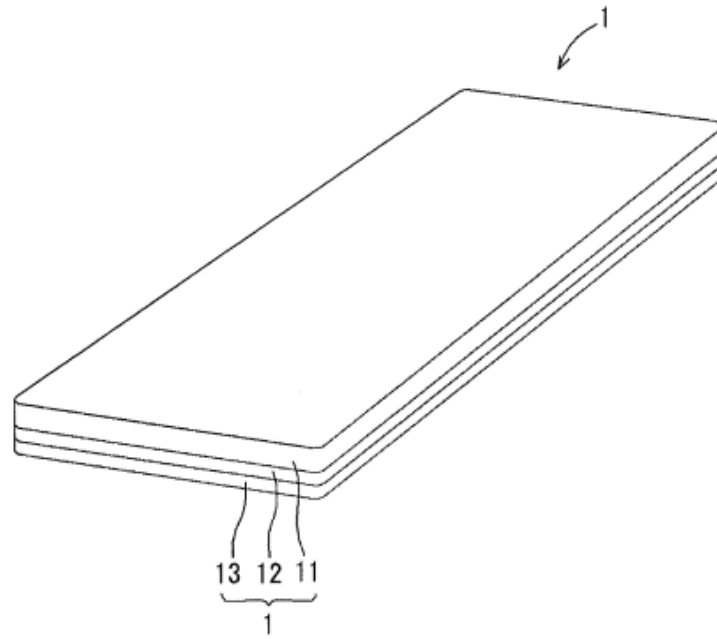


FIG. 2

