

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

FE 5 DIC. 1978

ES

11

21

22

469154

A1

FECHA DE PRESENTACION

26 ABR. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 18 615.8	27 de abril de 1.977	Alemania.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE SE DIVISIONARIA
-------------------------------	---------------------------------------	---

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LAMINAS COMPUESTAS.

71 SOLICITANTE (S)
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Düsseldorf, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Hans Bauriedl, Dr. Rainer Hasenkamp.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de láminas compuestas empleando adhesivos libres de disolvente a base de isocianatos polifuncionales y aminas reactivas polifuncionales.

5 Las láminas compuestas se obtienen por lo general mediante adhesivos que contienen disolvente: que se aplican mediante rodillos sobre una banda de lámina. Después de evaporar el disolvente se efectua entonces la unión con la segunda banda bajo una presión de breve duración. Como adhesivos
10 sirven en este procedimiento, conocido como adhesión en seco, casi exclusivamente sistemas de poliuretano que contienen disolventes, en forma de prepolímeros con isocianato en posición final, endurecedores bajo humedad o mezclas de poliol/poliisocianato de dos componentes. La moderna limitación de la cesión
15 de disolventes a la atmósfera hace necesario la absorción o la combustión ulterior de las mezclas de disolvente/aire como etapas de procedimiento costosas. El cometido de la presente invención era hallar un sistema adhesivo para la fabricación de láminas compuestas que esté libre de disolvente y por lo
20 tanto se pueda elaborar sin peligro de incendio o bien explosión y que, además, permita un procedimiento más económico.

Un ulterior cometido de la presente invención era hallar un procedimiento para la obtención de láminas compuestas que en forma tecnológicamente poco costosa condujera
25 a láminas compuestas claras, resistentes a la adhesión. Este cometido se soluciona según la presente invención aplicando sobre una de las dos láminas a adherir uno o varios poliéteres conteniendo como mínimo dos grupos isocianato en posición final cuyos peros moleculares se encuentren entre 2000 y 5000 y sobre
30 bre la otra lámina uno o varios compuestos de cadena más larga,

que lleven como mínimo dos grupos amino reactivos, encontrándose la proporción molar entre grupos isocianato y grupos amino entre 1:1 y 5:1 y ambos componentes se encuentran juntos en una cantidad de 0,5 hasta 5,0 g/m², comprimiéndose durante breve tiempo ambas capas de láminas.

Los isocianatos como mínimo bifuncionales, adecuados y utilizables para el procedimiento de la presente invención se pueden obtener en forma conocida por reacción de poliéterdioles anhidro con isocianatos como mínimo bifuncionales. Poliéterdioles preferentes se derivan de glicoles que contienen 2 a 4 átomos de carbono. Por lo tanto entran en consideración el polietilenglicol y/o polipropilenglicol y/o politetrametilenglicol (obtenido por polimerización de abertura de anillo de tetrahidrofurano). En primer lugar entran en consideración para la reacción con los poliéterdioles los diisocianatos de bajo peso molecular, tales como hexametilendiisocianato, trimetilhexametilendiisocianato, dicitlohexilmetandiisocianato, isofofondiisocianato, tolulendiisocianato (mezcla de isómeros) y otros más. Por razones prácticas, especialmente toxicológicas, tiene preferencia el difenilmetandiisocianato.

Para la formación del producto de adición de isocianato es especialmente preferente una proporción de reacción de 1,8:1 hasta 2,2:1 (mol diisocianato : mol diol). En principio es posible una proporción de reacción inferior, siempre y cuando no se obtenga un producto de adición altamente viscoso con cuya aplicación ya no esté dada un trabajo en máquina impecable. Una proporción de reacción eventualmente superior a 2,2:1 sería en principio también tolerable si por razones toxicológicas no hubiesen impedimentos debido al entonces contenido alto en diisocianato libre.

Se debe prestar atención a que los compuestos de isocianato que se obtienen en la elaboración no superen una viscosidad de unos 10.000 cP. En caso dado se pueden aplicar estos componentes de reacción también a temperaturas más elevadas hasta unos 80°C. Por lo general se dará sin embargo preferencia a temperaturas de 50 hasta 65°C.

Las adhesiones que se efectúan solo con productos de adición que llevan como mínimo dos grupos isocianato en posición final, como componente isocianato, en combinación con los compuestos de amina más abajo mencionados, como componente amina, dan unas resistencias de adhesión suficientes. Se ha demostrado sin embargo que estas se pueden aumentar considerablemente si se agregan 0,5 hasta 20, preferentemente 1,0 hasta 10% en peso de un compuesto conteniendo como mínimo tres grupos isocianato al producto de adición de isocianato, refiriéndose las cantidades en peso al producto de adición de isocianato. Con el componente isocianato así modificado se logra especialmente una mayor pegajosidad inicial, pero también una resistencia de adhesión final mejorada. Como compuestos adicionales con tres grupos isocianato como mínimo son adecuados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales con diisocianatos (proporción de reacción: 1 mol de diisocianato por grupos hidroxilo), por ejemplo, el producto de reacción de trimetilolpropano y toluilendiisocianato, así como los productos de reacción de 1 mol de agua y 3 moles de diisocianato, por ejemplo, partiendo de hexametilendiisocianato, además también otros triisocianatos aromáticos, tales como 4,4',4"-triisocianatotrifenilmetano y asimismo poliisocianatos, tales como polimetilénpolifenilisocianato.

Para que las mezclas de isocianato resultantes en

la aplicación a máquina se puedan aplicar fácilmente sobre las bandas de láminas debieran calentarse en la artesa de aplicación para reducir la viscosidad de elaboración. No se debiera sobrepasar aquí una elevación de la temperatura de un máximo de 80°C. Por lo general es totalmente suficiente una temperatura de 60°C. Hasta esta temperatura se apreció en la aplicación con el componente isocianato escrito en el ejemplo 1, mediante mediciones en la máquina de aplicación, que no se presentó en la atmósfera del lugar de trabajo ninguna concentración de isocianato que sobrepasase el valor MAK permisible de 0,02 ppm.

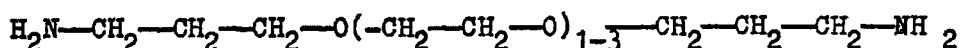
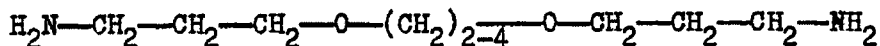
El segundo componente reactivo que se emplea en el procedimiento de la presente invención es una amina como mínimo bifuncional. Deben estar presentes como mínimo dos grupos amino que pueden ser tanto primarios como también secundarios. Tales compuestos son conocidos o bien se obtienen en forma conocida.

Un armazón básico preferente para el compuesto amino son los poliéterdioles ó también los glicoles oligómeros. Según una forma de ejecución conveniente se procede adicionando acrilonitrilo a los poliéterdioles. Los productos de adición así resultantes se hidrogenan entonces en forma conocida formando de los grupos nitrilo grupos amino primarios. Para la obtención de los dos componentes reactivos del adhesivo libre de disolvente tienen preferencia los glicoles oligómeros o bien los poliéter-glicoles que se derivan del polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol con un peso molecular entre unos 200 y 4500, especialmente 300 y 2000.

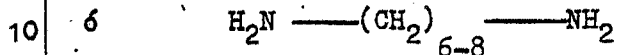
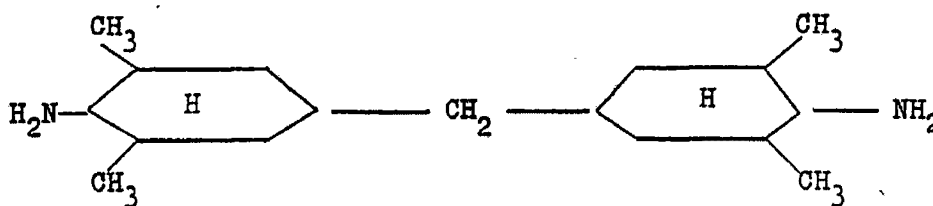
Asímismo es posible partir de diaminas de peso molecular relativamente bajo con una longitud de cadena de 2 a

18 átomos de carbono, que parcialmente también pueden estar sustituidas por átomos de oxígeno, y hacer reaccionar estas diaminas con compuestos que contengan como mínimo dos grupos funcionales reactivos con la amina (prolongación de cadena).

5 Tales aminas son, por ejemplo:

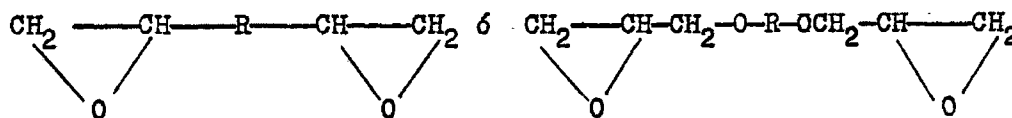


ó también



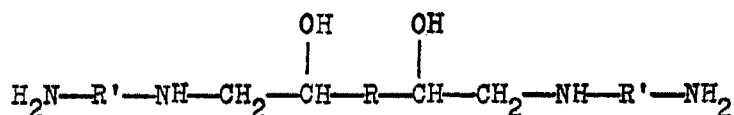
Los grupos funcionales de los agentes prolongadores de cadena pueden ser aquí, por ejemplo, restos epóxido o restos isocianato ó también ésteres α , β -insaturados o átomos de halógeno. Los grupos OH que se forman en esta reacción, los grupos amino secundarios o bien las agrupaciones úrea o bien las agrupaciones éster introducidas pueden repercutir bajo circunstancias favorablemente sobre la adhesión o bien la resistencia de la unión por adhesión.

20 En el caso de un diepóxido o compuesto diglicídico

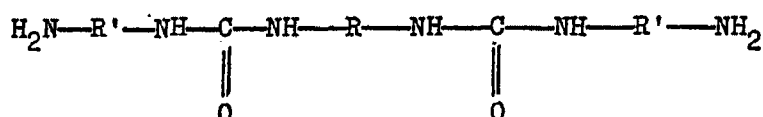


donde R es un resto alifático o cicloalifático con hasta 25 átomos de carbono, tal como por ejemplo metileno, etileno, propileno, neopentileno, hexametileno, dodecametileno, ciclohe-

xileno, dicitclohexileno, metilendicitclohexilo ó también un resto dietileno trietilenglicoléter, y la amina diprimaria corresponde a la fórmula general $H_2N - R' - NH_2$, donde R' significa un resto etileno, tetrametileno, hexametileno, dietilenglicoléter, dipropilenglicoléter, o también trietilenglicoléter, dipropilenglicoléter o también trietilenglicoléter, se obtienen compuestos conteniendo dos grupos amino primarios en posición final de fórmula general



En el caso de la prolongación de cadena con isocianatos, tal como por ejemplo toluilen-, hexametilen- e isoforodisocianato, se obtienen compuestos conteniendo dos grupos amino en posición final así como grupos úrea de fórmula general



donde R' tiene el significado anteriormente indicado, mientras R representa el resto R del isocianato empleado.

Reacciones para la prolongación de cadena de aminas adecuadas se describen además en la solicitud de patente alemana P 25 49 371.4.

En algunos casos puede ser conveniente agregarles a los compuestos de cadena larga que llevan los grupos amino un 1 hasta 50% en peso, preferentemente un 1 hasta 15% en peso de agua. De esta manera se puede lograr una elevación o un alcance más rápido de la resistencia final e influenciarla en forma favorable la capacidad de sellado de la lámina compuesta.

En la aplicación a máquina se forma espontáneamente una pegajosidad inicialmente suficientemente alta, de manera que al enrollar no se presenta una deslaminación o bien "telescopización" de la lámina compuesta. En el plazo de 7 días después de su preparación alcanza la resistencia a la adhesión al almacenar a temperatura ambiente su valor final. Las películas de adhesivo están químicamente reticuladas y presentan un comportamiento que es suficiente desde el punto de vista de embalaje para todas las exigencias respecto a adhesión de la unión y estabilidad térmica, lo que es una condición previa para la sellabilidad. Las uniones terminadas se caracterizan además por propiedades ópticas muy buenas. Así presentan, por ejemplo, las uniones transparentes una alta transparencia. Los defectos de unión que se presentan frecuentemente tales como "estructura de ojo de pez" ó "estructura de cáscara de naranja" no se pueden apreciar en estas uniones. Con el adhesivo de dos componentes descritos se pueden realizar todas las uniones en láminas de material sintético tales como láminas de polietileno, polipropileno, poliéster, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliamida, etc. Además es posible la obtención de láminas compuestas empleando láminas de metal, por ejemplo, láminas de aluminio o también distintos vidrios de celulosa o bien papel.

El procedimiento de la presente invención se explica mediante los ejemplos siguientes sin por ello limitarla. Los compuestos denominados en los ejemplos como polipropilenglicoles "aminopropilados" se obtuvieron por adición de acrilonitrilo al glicol e hidrogenación catalítica a continuación.

EJEMPLO 1.-

Componente A.-

2000 g de producto de adición de isocianato de polipropilenglicol con el peso molecular 2000 y difenilmetan-4,4'-diisocianato en proporción molar 1:2 y

5 100 g de producto de reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua.

Contenido en grupos isocianato libres: 4,2% o bien 1,0 mE/g

Viscosidad a 23°C: 25.000 cP

Viscosidad a 50°C: 8.000 cP

Viscosidad a 60°C: 2.500 cP

10 (en cada caso viscosidad según Brookfield).

Componente B:

300 g de polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 400)

15 500 g de polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 2000)

Contenido en amina: 2,5 mE/g

20 1,68 g/m² del componente A calentado a 60°C se aplicaron a máquina sobre lámina de poliéster (espesor de lámina 12 μm) y 0,35 g/m² del componente B a temperatura ambiente sobre una lámina de polietileno de bajo peso específico, tratada previamente con descarga de corona (espesor de lámina 50 μm). La proporción molar entre componente isocianato y componente amina ascendió, referido a los grupos isocianato y grupos amino a 1,9:1. Los lados de las láminas recubiertos se

25 comprimieron a través de cilindros.

La película adhesiva presentaba una pegajosidad inicial espontánea alta (30 segundos después de la adhesión se apreció una resistencia del pegado contra el desprendimiento de 30 p/15 mm con una velocidad de arrancado de 100 mm/min).

30 Después de una duración de la aplicación de 8 ho-

ras se pudieron seguir elaborando bien los componentes bajo desarrollo de una pegajosidad inicial igualmente alta. Debido al incremento de la viscosidad ascendió la cantidad de aplicación del componente isocianato a $1,92 \text{ g/m}^2$ mientras la cantidad de aplicación del componente A amina se había mantenido constante con $0,35 \text{ g/m}^2$. De esto se obtiene una proporción de aplicación molar de 2,2:1.

Después de almacenar durante 7 días a temperatura ambiente se apreció una resistencia de la adhesión al pelado de 350 p/15 mm. Este valor se apreció tanto en una sección de unión preparada al principio como también en una preparada al final de periodo de aplicación de 8 horas.

EJEMPLO 2.-

Componente A:

Producto de adición de isocianato de polipropilenglicol (peso molecular medio 2000) y difenilmetan-4,4'-diisocianato en proporción molar 1:2.

Contenido en grupos isocianato libres: 3,4% o bien 0,81 mE/g.

Viscosidad a 23°C : 20.000 cP

Viscosidad a 60°C : 2.000 cP

Componente B:

300 g de polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 400)

500 g de polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 2000)

Contenido en amino: 2,5 mE/g

$2,1 \text{ g/m}^2$ del componente A calentado a 60°C se aplicó sobre lámina de aluminio (espesor de lámina 12 mm) y $0,4 \text{ g/m}^2$ del componente B sobre lámina de polietileno de peso específico más bajo, previamente tratada por descarga de corona

(espesor de lámina $50 \mu\text{m}$). La proporción molar de los componentes ascendió a 1,7:1 (isocianato:grupo amino).

Al unir las caras de las láminas recubiertas se logró una pegajosidad inicial suficientemente alta (resistencia al pelado por tracción : 6 p/15 mm con una velocidad de arrancado de 100 mm/min 30 minutos después de la preparación).
Después de almacenar durante 7 días se alcanzó la resistencia final (250 p/15 mm).

EJEMPLO 3.-

Componente A:

2000 g de producto de adición de isocianato de polipropulenglicol (peso molecular medio 3000) y difenilmetan-4,4'-diisocianato en proporción molar 1:2 y

100 g de producto de reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua.

Contenido en grupos isocianato libres: 3,3% o bien 0,79 mE/g

Viscosidad a 23°C : 29.000 cP

Viscosidad a 60°C : 6.000 cP

Componente B:

Polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 400)

Contenido en amino: 5 mE/g

2.56 g/m^2 del componente A calentado a 60°C se aplicó sobre lámina de poliéster (espesor de lámina $9 \mu\text{m}$) y $0,2 \text{ g}/\text{m}^2$ del componente B sobre lámina de aluminio (espesor de lámina $12 \mu\text{m}$). La proporción molar de ambos componentes ascendió aquí, referido a los grupos isocianato y amino, a 2:1.

Pegajosidad inicial (30 segundos después de la adhesión): 15 p/15mm.

Resistencia final (después de 7 días): 300 p/15 mm.

EJEMPLO 4.-

Componente A:

5 2000 g de producto de adición de isocianato de polipropilenglicol (peso molecular medio 2000) y difenil-4,4'-diisocianato en proporción molar 1:2 y

100 g de producto de reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua.

Contenido en grupos isocianato libres: 4,2% o bien 1,0 mE/g

10 Viscosidad a 23°C: 25.000 cP

Viscosidad a 60°C: 2.500 cP.

Componente B:

15 300 g de polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 400)

500 g de polipropilenglicol aminopropilado (peso molecular medio 2000) y

20 g de agua.

Contenido en amina: 2,44 mE/g.

20 2,17 g/m² del componente A calentado a 60°C se aplicaron sobre lámina de poliéster (espesor de lámina 12 µm) y 0,41 g/m² del componente B a temperatura ambiente sobre lámina de polietileno de peso específico más reducido, previamente tratado por descarga de corona (espesor de lámina 40 µm).

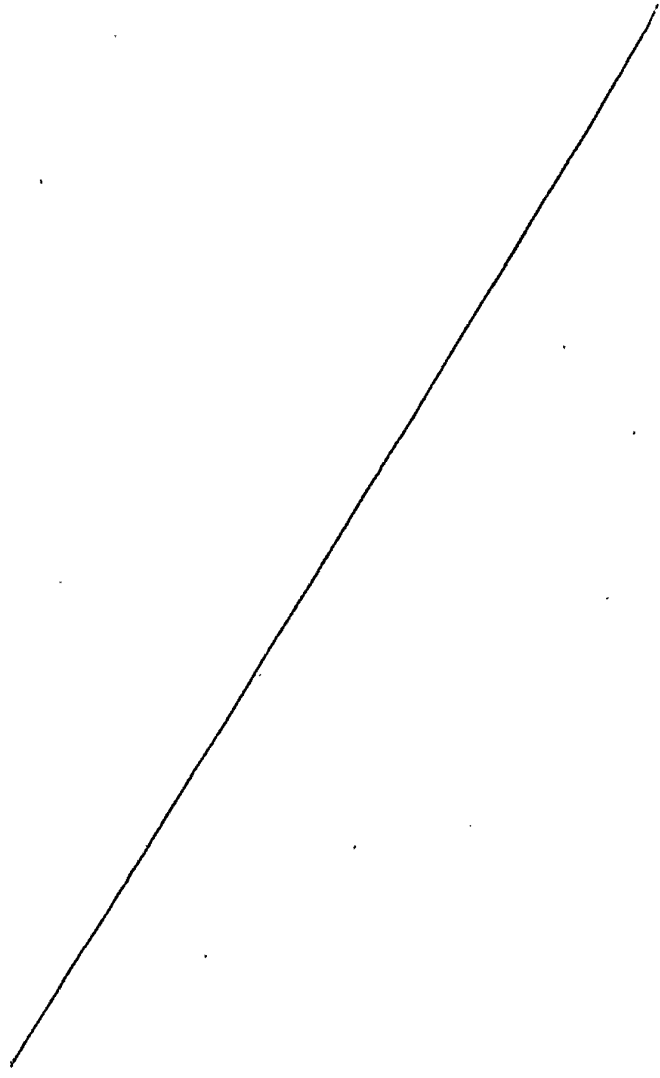
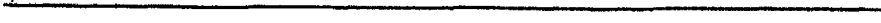
25 La proporción molar de los componentes ascendió a 2,2:1 (isocianato: amino).

Pegajosidad inicial (30 segundos después de la adhesión): 10 p/15 mm,

Resistencia final (después de tres días): 380 p/15 mm.

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-

cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de láminas
compuestas empleando adhesivos de isocianato, caracterizado
porque sobre una de las dos láminas a adherir se aplican uno
o varios poliéteres conteniendo como mínimo dos grupos isocia-
nato en posición final, cuyos pesos molares se encuentran en-
tre 2000 y 5000, y sobre la otra lámina uno o varios compuestos
de cadena más larga que llevan como mínimo dos grupos amino
reactivos, siendo la proporción molar entre grupos isocianato
10 y grupos amino entre 1:1 y 5:1 presentandose ambos componentes
juntos en una cantidad de 0,5 hasta 5,0 g/m², y las dos super-
ficies de láminas formadas se comprimen brevemente entre sí.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque al poliéter que lleva grupos isocianato se
le agregan 0,5 hasta 20, preferentemente 1 a 10% en peso de
un compuesto que lleva como mínimo 3 grupos isocianato, refi-
riendose la cantidad al poliéter que lleva los grupos isociana-
to.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2,
caracterizado porque como compuestos que llevan como mínimo
dos grupos amino reactivos se emplean los productos de reac-
ción de poliéteres conacrilonitrilo que a continuación se hidro-
genan.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3,
caracterizado porque al compuesto que lleva los grupos amino
se le agregan 1 a 50, preferentemente, 1 hasta 15% en peso de

agua, refiriendose la cantidad al compuesto que lleva los grupos amino.

5.- Procedimiento para la obtención de láminas compuestas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
P. p. Firmador: J. Suarez Diaz

