

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 056**

51 Int. Cl.:

C09J 123/26	(2006.01)	C08G 18/69	(2006.01)
B32B 15/085	(2006.01)	C08G 18/73	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)	C08G 18/79	(2006.01)
C09J 125/04	(2006.01)	C09J 151/06	(2006.01)
C09J 163/00	(2006.01)	H01M 50/10	(2011.01)
C09J 175/04	(2006.01)		
C09J 201/00	(2006.01)		
C08F 255/02	(2006.01)		
C08G 18/40	(2006.01)		
C08G 18/62	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2019 PCT/JP2019/010255**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19188283**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2019 E 19777996 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 3778819**

54 Título: **Composición adhesiva a base de poliolefina**

30 Prioridad:

30.03.2018 JP 2018068498
30.03.2018 JP 2018068499

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2024

73 Titular/es:

TOYOBO MC CORPORATION (100.0%)
**Osaka Umeda Twin Towers South 13-1, Umeda 1-
chome Kita-ku**
Osaka-shi, Osaka 5300001, JP

72 Inventor/es:

SAKATA, HIDEYUKI;
OKANO, SHOHEI y
NAKAJIMA, MOMOKO

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 974 056 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 a base de poliolefina

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición adhesiva, a un laminado y a un material de empaquetamiento para una batería de ion de litio.

10 **Antecedentes de la técnica**

En los últimos años, las baterías de ion de litio (LIB), que pueden fabricarse en forma ultradelgada y en un tamaño pequeño, se han desarrollado activamente como baterías para el uso en ordenadores, dispositivos móviles, tales como teléfonos móviles, videocámaras, satélites y similares. Como material de empaquetamiento para dichas LIB, se ha utilizado un laminado compuesto por, por ejemplo, una capa de sustrato, una capa de barrera y una capa de sellante; lo anterior se debe a que presenta la ventaja de que, al contrario que las latas metálicas utilizadas convencionalmente, es ligero y la forma de las baterías puede seleccionarse libremente.

Como contenido de la batería, una LIB incluye un material de electrodo positivo y un material de electrodo negativo, así como una disolución de electrolito en la que se disuelve una sal de litio en un disolvente aprótico (por ejemplo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de etilometilo) o una capa electrolítica de un gel de polímero impregnado con la disolución de electrolito. En el caso de que dicho disolvente altamente penetrante pase a través de la capa de sellante, se reduce la fuerza de laminación entre la capa de barrera y la capa de sellante, causando deslaminación y resultando finalmente en la fuga de disolución de electrolito. Además, aunque se utiliza LiPF_6 , LiBF_4 y materiales similares como las sales de litio (electrolitos de las baterías), la reacción de hidrólisis de dichas sales con la humedad produce ácido fluorhídrico, que corroe la capa de barrera, reduciendo la fuerza de laminación. De esta manera, se requiere que los materiales de empaquetamiento de la batería presenten resistencia al electrolito.

Además, las LIB deben presentar resistencia a medios más agresivos, basándose en la premisa de que se utilizarán en diversos medios. Por ejemplo, cuando se utilizan las LIB en dispositivos móviles, se requiere que presenten resistencia a la fuga de líquidos en medios que están a una temperatura de hasta 60-70 °C, tal como en vehículos. Asimismo se requiere que las LIB presenten resistencia al agua con el fin de evitar que entre agua dentro de las mismas, basándose en la premisa de que se utilizarán en teléfonos móviles y pueden caer accidentalmente en el agua.

Bajo tales circunstancias, se han propuesto diversos materiales de empaquetamiento para las baterías de ion de litio con una resistencia mejorada a la disolución electrolítica (por ejemplo, ver la literatura de patentes 1 y 2).

40 Listado de referencias

Literatura de patentes

LPT 1: WO2014/123183
LPT 2: WO2017/187904

Sumario de la invención50 Problema técnico

Sin embargo, las composiciones adhesivas propuestas todavía resultan insuficientes en términos de moldeabilidad. Específicamente, cuando dicho material de empaquetamiento se procesa en la forma de una bolsa, la capa adhesiva podría no presentar la capacidad de seguimiento de forma de los sustratos, y podría despegarse. Además, la adhesión de los adhesivos después del curado en un medio a alta temperatura puede ser reducida, o puede producirse una rotura debido a una fuerza de tracción. De esta manera, las composiciones adhesivas propuestas todavía resultan insuficientes en términos de resistencia al calor y durabilidad.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que presente una buena adhesión a un sustrato de resina de poliolefina y a un sustrato metálico, y una buena resistencia a la disolución electrolítica, presente una capacidad notable de seguimiento de forma, sea capaz de unirse a baja temperatura y cumpla los requisitos de módulo de almacenamiento y elongación de rotura para mostrar una excelente resistencia al calor y durabilidad después del curado. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material de empaquetamiento para baterías, comprendiendo el material de empaquetamiento una capa adhesiva de la composición adhesiva, y una batería que utiliza el material de empaquetamiento.

65

Solución al problema

5 Los presentes inventores han llevado a cabo amplias investigaciones para conseguir los objetivos anteriormente mencionados, y han descubierto que la mezcla de dos tipos de poliolefinas modificadas que presentan diferentes puntos de fusión y una resina termoplástica resulta eficaz. De esta manera, los presentes inventores han propuesto la invención siguiente.

Una composición adhesiva que comprende:

- 10 una poliolefina modificada (A1);
- una poliolefina modificada (A2) que contiene propileno en una cantidad de 30 % en moles o superior y que presenta un punto de fusión superior a la de la poliolefina modificada (A1), y
- 15 una resina termoplástica (B).

La relación molar de propileno/1-buteno en la poliolefina modificada (A1) es preferentemente de 98 a 40/2 a 60, y la relación molar de propileno/1-buteno en la poliolefina modificada (A2) es preferentemente de 99 a 55/1 a 45.

20 Además, resulta preferido que la diferencia entre el punto de fusión de la poliolefina modificada (A1) y el punto de fusión de la poliolefina modificada (A2) sea de entre 3 °C y 55 °C, que los puntos de fusión se encuentren comprendidos en el intervalo de entre 50 °C y 160 °C y que la poliolefina modificada (A1) y la poliolefina modificada (A2) presenten, cada una, un valor ácido de entre 2 y 50 mgKOH/g.

25 La resina termoplástica (B) puede ser una resina termoplástica modificada con ácido y preferentemente presenta un valor ácido de entre 2 y 50 mgKOH/g. La resina termoplástica (B) asimismo es preferentemente una resina termoplástica a base de estireno y la relación de masa de la resina termoplástica (B) es preferentemente de 5 a 30 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de cantidad total de la poliolefina modificada (A1) y la poliolefina modificada (A2).

30 La composición adhesiva preferentemente comprende además un agente de curado (C) y el agente de curado (C) es preferentemente un agente de curado epoxi o un agente de curado isocianato.

35 La composición adhesiva descrita en cualquiera de lo expuesto anteriormente puede utilizarse para la unión de un sustrato de resina de poliolefina y un sustrato metálico.

40 Un laminado que comprende un sustrato de resina de poliolefina y un sustrato metálico pegados con la composición adhesiva descrita en cualquiera de lo expuesto anteriormente, y un material de empaquetamiento para una batería de ion de litio, que comprende el laminado como un elemento constituyente.

Efectos ventajosos de la invención

45 Debido a que la composición adhesiva de la presente invención comprende dos tipos de poliolefina modificada que presentan diferentes puntos de fusión y una resina termoplástica, y presenta una capacidad notable de seguimiento de la forma de un sustrato, las composiciones adhesivas presentan unas excelentes propiedades de procesamiento, tales como la moldeabilidad (capacidad de estirado profundo). La composición adhesiva muestra, además, una buena adhesión a un sustrato de resina de poliolefina y a un sustrato metálico, y una buena resistencia a la disolución electrolítica, aunque el pegado se lleve a cabo a una temperatura baja, de 80 °C o inferior, a la que el efecto de contracción térmica de un sustrato de poliolefina es pequeño, y aunque el envejecimiento se lleve a cabo a una temperatura baja, de 40 °C o inferior; y la composición muestra una excelente resistencia al calor y durabilidad después del curado.

Descripción de las formas de realización

55 Se describen en detalle a continuación las formas de realización de la presente invención.

Poliolefinas modificadas (A1) y (A2)

60 Las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) utilizadas en la presente invención se indican en las reivindicaciones, y preferentemente son aquellas obtenidas mediante la modificación de por lo menos uno de entre polietileno, polipropileno y un copolímero de propileno- α -olefina. Además, las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) son más preferentemente aquellas obtenidas mediante modificación de polipropileno o un copolímero de propileno- α -olefina.

65 El copolímero de propileno- α -olefina comprende principalmente propileno que está copolimerizado con una α -olefina. Entre los ejemplos de α -olefinas se incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-

5 penteno, acetato de vinilo y similares. Estos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más. La relación molar del componente propileno al componente α -olefina en el copolímero de propileno- α -olefina es preferentemente de entre 99 a 40/1 a 60, más preferentemente de entre 98 a 45/2 a 55, y todavía más preferentemente, de entre 94 a 60/6 a 40. La cantidad total del componente propileno y el componente 1-buteno en el copolímero de propileno- α -olefina es preferentemente de 72 % en moles o superior, más preferentemente de 80 % en moles o superior, todavía más preferentemente de 90 % en moles o superior, y de la manera más preferente, de 100 % en moles. El contenido de etileno en el copolímero de propileno- α -olefina es preferentemente bajo.

10 El contenido de propileno en la poliolefina modificada (A1) es preferentemente de 28 % en moles o superior, más preferentemente de 40 % en moles o superior, todavía más preferentemente de 50 % en moles o superior, y particularmente preferentemente de 65 % en moles o superior. El contenido de propileno en la poliolefina modificada (A1) asimismo es preferentemente de 100 % en moles o inferior, más preferentemente de 98 % en moles o inferior, y particularmente preferentemente de 90 % en moles o inferior. La presencia de propileno en una cantidad de 30 % en moles o superior contribuye a una buena adhesión a un sustrato de propileno. Además, la poliolefina modificada (A1) puede contener un componente α -olefina además de propileno.

20 La relación molar de propileno/1-buteno en la poliolefina modificada (A1) es preferentemente de 98 a 40/2 a 60. La relación molar de propileno es más preferentemente de 50 % o superior, todavía más preferentemente de 60 % o superior, y todavía más preferentemente de 70 % o superior. En el caso de que la relación molar de propileno sea de 40 % o superior, puede mostrarse una adhesión excelente a un sustrato de poliolefina, en particular, a un sustrato de polipropileno. La relación molar de propileno es asimismo más preferentemente de 95 % o inferior, todavía más preferentemente de 93 % o inferior, y de la manera más preferente, de 90 % o inferior. Además, en el caso de que la relación molar de 1-buteno sea de 2 % o superior, la poliolefina modificada deviene flexible, lo que mejora las propiedades de procesamiento, tales como la capacidad de seguimiento de la forma del sustrato. La relación molar de 1-buteno es más preferentemente de 5 % o superior, todavía más preferentemente de 7 % o superior, y de la manera más preferente de 10 % o superior. La relación molar de 1-buteno es asimismo más preferentemente de 50 % o inferior, todavía más preferentemente de 40 % o inferior, y de la manera más preferente, de 30 % o inferior.

30 El contenido de propileno en la poliolefina modificada (A2) es preferentemente de 30 % en moles o superior, más preferentemente de 40 % en moles o superior, todavía más preferentemente de 45 % en moles o superior, particularmente preferentemente de 60 % en moles o superior, y de la manera más preferente de 70 % en moles o superior. El contenido de propileno en la poliolefina modificada (A2) asimismo es preferentemente de 100 % en moles o inferior, más preferentemente de 99 % en moles o inferior, y particularmente preferentemente de 97 % en moles o inferior. Debido a la presencia de propileno en una cantidad de 30 % en moles o superior, tiende a mostrarse una buena adhesión a un sustrato de propileno. Además, la poliolefina modificada (A2) puede contener un componente α -olefina además de propileno.

40 La relación molar de propileno/1-buteno en la poliolefina modificada (A2) es preferentemente de 99 a 45/1 a 55. La relación molar de propileno es 55 % o más, preferentemente de 65 % o superior, y más preferentemente de 76 % o superior debido a que puede presentarse una adhesión excelente a un sustrato de poliolefina, en particular, a un sustrato de polipropileno. La relación molar de propileno es asimismo preferentemente de 97 % o inferior, más preferentemente de 94 % o inferior, y de la manera más preferente, de 92 % o inferior. Además, en el caso de que la relación molar de 1-buteno sea de 1 % o superior, la poliolefina modificada deviene flexible, lo que mejora las propiedades de procesamiento, tales como la capacidad de seguimiento de la forma del sustrato. La relación molar de 1-buteno es más preferentemente de 3 % o superior, todavía más preferentemente de 6 % o superior, y de la manera más preferente de 8 % o superior. La relación molar de 1-buteno es asimismo más preferentemente de 45 % o inferior, todavía más preferentemente de 35 % o inferior, y de la manera más preferente, de 24 % o inferior.

50 Entre los ejemplos específicos de la modificación de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) utilizadas en la presente invención se incluyen la modificación con ácido, la modificación con cloro, la modificación acrílica, la modificación con hidroxilo, y similares. Cada una de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) debe prepararse mediante una o más de dichas modificaciones. Además, cada una de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) particularmente preferentemente es una poliolefina modificada con ácido.

60 Las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) preferentemente son poliolefinas modificadas con ácido, con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un anhídrido ácido del mismo. Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados y anhídridos ácidos de los mismos se incluyen ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico y anhídridos ácidos de los mismos. Entre ellos, resultan preferidos los anhídridos ácidos y resulta más preferido el anhídrido maleico. Dichos ácidos carboxílicos α,β -insaturados y anhídridos ácidos de los mismos pueden utilizarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

65 Cada una de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) preferentemente presenta un valor ácido de entre 2 y 50 mgKOH/g, más preferentemente de entre 3 y 45 mgKOH/g, todavía más preferentemente de entre 5 y 40 mgKOH/g, y particularmente preferentemente de entre 7 y 35 mgKOH/g, en términos de adhesión a un sustrato de

resina de poliolefina y a un sustrato metálico, y resistencia a la disolución electrolítica. En el caso de que el valor ácido sea inferior a 2 mgKOH/g, la compatibilidad con el agente de curado puede ser reducida. Lo anterior podría reducir la densidad de reticulación y reducir la fuerza de adhesión y la resistencia química (resistencia a la disolución electrolítica). En el caso de que el valor ácido sea excesivamente alto, el peso molecular podría ser bajo y la fuerza cohesiva podría ser débil, resultando en una fuerza de adhesión disminuida y en una resistencia química disminuida (resistencia a la disolución electrolítica). Además, asimismo se reduce la eficiencia de producción. Por lo tanto, un valor ácido que sea excesivamente alto resulta desfavorable. Los valores ácidos de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) pueden ser iguales o diferentes, aunque preferentemente son iguales.

Los valores ácidos de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) pueden ajustarse a partir de las cantidades utilizadas de ácido carboxílico α,β -insaturado, anhídrido ácido de ácido carboxílico α,β -insaturado y generador de radicales.

Se requiere que las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) presenten unos puntos de fusión diferentes. La utilización de la poliolefina modificada con un punto de fusión elevado y de la poliolefina modificada con un punto de fusión bajo en combinación permite obtener una buena adhesión a un sustrato de resina de poliolefina y a un sustrato metálico, y una buena resistencia química, aunque el pegado se lleve a cabo a una temperatura baja, de 80 °C o inferior, a la que el efecto de contracción térmica del sustrato de poliolefina es pequeño, y aunque el envejecimiento se lleve a cabo a una temperatura baja, de 40 °C o inferior. Dicho uso asimismo consigue una excelente resistencia al calor posterior al curado.

Las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) presentan unos puntos de fusión diferentes, y la poliolefina modificada (A2) presenta un punto de fusión más alto que el de la poliolefina modificada (A1). La diferencia entre el punto de fusión de la poliolefina modificada (A1) y el punto de fusión de la poliolefina modificada (A2) es preferentemente de entre 3 °C y 55 °C, más preferentemente de entre 4 °C y 45 °C, y todavía más preferentemente, de entre 5 °C y 30 °C. En el caso de que la diferencia de punto de fusión esté fuera del intervalo anteriormente indicado, podría resultar difícil conseguir la totalidad de procesabilidad a baja temperatura, resistencia a la disolución electrolítica y durabilidad bajo condiciones de alta temperatura.

El punto de fusión (T_m) de la poliolefina modificada (A1) preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 50 °C y 155 °C, más preferentemente entre 55 °C y 120 °C, todavía más preferentemente entre 60 °C y 100 °C, y de la manera más preferente, entre 70 °C y 90 °C. En el caso de que el punto de fusión sea excesivamente bajo, la fuerza cohesiva derivada de los cristales podría ser débil, resultando en una baja adhesión y una resistencia química reducida. En el caso de que el punto de fusión sea excesivamente alto, la estabilidad de la disolución y la fluidez podrían ser bajas, y la operabilidad durante el pegado podría, de esta manera, resultar problemática.

El punto de fusión (T_m) de la poliolefina modificada (A2) preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 55 °C y 160 °C, más preferentemente entre 60 °C y 125 °C, todavía más preferentemente entre 65 °C y 105 °C, y de la manera más preferente, entre 75 °C y 95 °C. En el caso de que el punto de fusión sea excesivamente bajo, la fuerza cohesiva derivada de los cristales podría ser débil, resultando en una baja adhesión y una resistencia química reducida. En el caso de que el punto de fusión sea excesivamente alto, la estabilidad de la disolución y la fluidez podrían ser bajas, y la operabilidad durante el pegado podría, de esta manera, resultar problemática.

La relación de masa de la poliolefina modificada (A1)/poliolefina modificada (A2) es de 99 a 21/1 a 79, preferentemente de 75 a 25/25 a 75, y más preferentemente, de 60 a 40/40 a 60. En el caso de que la relación de masa se encuentre comprendida dentro del intervalo anteriormente indicado, puede conseguirse procesabilidad a baja temperatura, resistencia a la disolución electrolítica y durabilidad bajo condiciones de alta temperatura.

Cada uno de entre calor de fusión (ΔH) de la poliolefina modificada (A1) y calor de fusión (ΔH) de la poliolefina modificada (A2) preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 1 y 60 J/g, más preferentemente de entre 3 y 50 J/g, y de la manera más preferente, de entre 5 y 40 J/g. En el caso de que el calor de fusión sea excesivamente bajo, la fuerza cohesiva derivada de los cristales podría ser débil, resultando en mala adhesión y una resistencia química reducida. En el caso de que el calor de fusión sea excesivamente alto, la estabilidad de la disolución y la fluidez podrían ser bajas, y la operabilidad durante el pegado podría, de esta manera, resultar problemática.

El método para producir las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) no se encuentra particularmente limitado. Entre los ejemplos del método se incluyen una reacción de injertación de radicales en la que se forma una especie de radical en un polímero que sirve como la cadena principal, y ácido carboxílico insaturado y anhídrido ácido se polimerizan por injertación utilizando la especie de radical como punto de inicio de la polimerización, y similares.

Entre los ejemplos de generadores de radicales se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, peróxidos orgánicos, azonitrilos y similares. Resulta preferido utilizar un peróxido orgánico. Entre los ejemplos de peróxidos orgánicos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, di-terc-butilperoxi-ftalato, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoílo, benzoato de terc-butilperoxi, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de di-terc-butilperóxido, peróxido de lauroílo, y similares. Entre los ejemplos de azonitrilos se incluyen azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-isopropionitrilo y similares.

El peso molecular medio en peso (Mw) de la poliolefina modificada (A1) y el peso molecular medio en peso (Mw) de la poliolefina modificada (A2) se encuentran, cada una, preferentemente comprendidas en el intervalo de entre 10.000 y 200.000, más preferentemente de entre 20.000 y 180.000, todavía más preferentemente de entre 30.000 y 160.000, particularmente preferentemente de entre 40.000 y 140.000, y de la manera más preferente, de entre 50.000 y 110.000. En el caso de que el peso molecular medio en peso sea excesivamente bajo, la fuerza cohesiva podría ser débil, resultando en mala adhesión. En el caso de que el peso molecular medio en peso sea excesivamente alto, la fluidez podría ser baja, y la operabilidad durante el pegado podría, de esta manera, resultar problemática. Resulta preferido un peso molecular medio en peso comprendido en el intervalo anteriormente indicado, debido a que se utiliza una reacción de curado con un agente de curado.

Resina termoplástica (B)

La resina termoplástica (B) utilizada en la presente invención no se encuentra particularmente limitada, y puede utilizarse una resina termoplástica que presenta un esqueleto de estireno. Entre los ejemplos específicos de resinas termoplásticas a base de estireno se incluyen elastómeros a base de estireno, tales como resinas de copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno, resinas de copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno, resinas de copolímero de estireno-butadieno, resinas de copolímero de estireno-etileno, resinas de copolímero de estireno-butileno, resinas de copolímero de estireno-etileno-estireno y resinas de copolímero de estireno-butileno-estireno y similares. Entre los ejemplos de resinas termoplásticas que no presentan un esqueleto de estireno se incluyen los elastómeros a base de olefina, tales como las resinas de copolímero de etileno-propileno, las resinas de copolímero de etileno-buteno, las resinas de copolímero de etileno-acetato de vinilo y las resinas de copolímero de etileno-acrilato de etilo, y similares. Entre ellas, los elastómeros a base de estireno, tales como las resinas de copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno y de estireno-etileno-propileno-estireno resultan preferidos en términos de compatibilidad con las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) y la resistencia al calor.

La resina termoplástica (B) podría presentar un valor ácido. La resina termoplástica (B) preferentemente presenta un valor ácido comprendido en el intervalo de entre 2 y 50 mgKOH/g, más preferentemente de entre 3 y 45 mgKOH/g, todavía más preferentemente de entre 5 y 40 mgKOH/g, y particularmente preferentemente de entre 7 y 35 mgKOH/g. Además, cuando la resina termoplástica (B) es modificada con ácido, la resina termoplástica (B) preferentemente se modifica con anhídrido maleico. Un valor ácido de la resina termoplástica (B) comprendido en el intervalo anteriormente indicado mejora la compatibilidad con las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) y el agente de curado (C), e incrementa la fuerza cohesiva, la adhesión y la resistencia al calor debido a la reticulación con el agente de curado (C).

La cantidad de la resina termoplástica (B) es preferentemente de entre 3 y 60 partes en masa, más preferentemente de entre 5 y 40 partes en masa, todavía más preferentemente de entre 8 y 30 partes en masa, y particularmente preferentemente de entre 10 y 20 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2). Debido a que la cantidad de la resina termoplástica (B) se encuentra dentro del intervalo anteriormente indicado, la composición adhesiva presenta una flexibilidad adecuada y presenta ambas propiedades de procesamiento, tales como la capacidad de estirado profundo y la adhesión a un sustrato de poliolefina.

Composición adhesiva

La composición adhesiva de la presente invención comprende las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) y la resina termoplástica (B). La composición adhesiva de la presente invención puede comprender, además, un agente de curado (C). La cantidad total de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) y de la resina termoplástica (B) en los componentes no volátiles de la composición adhesiva es preferentemente de 60 % en masa o superior, más preferentemente de 70 % en masa o superior, y de la manera más preferente, de 80 % en masa o superior.

Agente de curado (C)

Entre los ejemplos del agente de curado (C) utilizado en la presente invención se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, agentes de curado epoxi, agentes de curado isocianato, agentes de curado a base de carbodiimida, agentes de curado a base de oxazolona, y similares. El agente de curado (C) es preferentemente un agente de curado epoxi o un agente de curado isocianato.

El agente de curado epoxi utilizado en la presente invención no se encuentra particularmente limitado y pueden utilizarse preferentemente las resinas epoxi y compuestos derivados de ellas. Entre los ejemplos específicos se incluyen resinas epoxi de tipo glicidilamina, resinas epoxi de tipo éter glicidílico, ésteres de glicidilo, tales como éster glicidílico de ácido hexahidroftálico y dimero de éster de ácido glicidílico; epóxidos alicíclicos o alifáticos, tales como 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, polibutadieno epoxidado y aceite de soja epoxidado, y similares. Estos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Entre los ejemplos específicos de resinas epoxi de tipo glicidilamina que pueden utilizarse en la presente invención

se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, resinas a base de glicidilamina, tales como tetraglicidil-diaminodifenilmetano, triglicidil-para-aminofenol, tetraglicidil-bis-aminometil-ciclohexanona y N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina. Entre ellos, resulta preferida la N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilendiamina. Estas resinas epoxi de tipo glicidilamina pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Entre los ejemplos específicos de resinas epoxi de tipo éter glicidílico se incluyen, aunque sin limitarse a ellas, resinas epoxi de tipo fenol-novolac y resinas epoxi de tipo cresol-novolac. Estas resultan preferidas en términos de adhesión a un sustrato metálico y de resistencia química. Estas resinas epoxi de tipo éter glicidílico pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

En términos de adhesión a un sustrato metálico y de resistencia química, preferentemente se utilizan en combinación una resina epoxi de tipo glicidilamina y una resina epoxi de tipo éter glicidílico como el agente de curado epoxi utilizado en la presente invención. La relación de masa de la resina epoxi de tipo glicidilamina a la resina epoxi de tipo éter glicidílico es preferentemente de entre 1 a 30/99 a 70, más preferentemente de 5 a 20/95 a 80, y todavía más preferentemente de 8 a 15/92 a 85.

El agente de curado isocianato utilizado en la presente invención no se encuentra particularmente limitado y pueden utilizarse preferentemente diisocianatos, triisocianatos y compuestos derivados de ellos. Entre los ejemplos se incluyen diisocianatos, tales como 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de hexametileno, bis(4-isocianatociclohexil)metano y diisocianato de difenilmetano hidrogenado, compuestos derivados de los diisocianatos, tales como isocianuratos, aductos, biurets, uretidionas y alofanatos de los diisocianatos, y prepolímeros que presentan residuos de isocianato (polímeros bajos obtenidos de un diisocianato y un poliol), isocianurato de triglicidilo y compuestos de los mismos. Estos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Entre ellos, resultan preferidos los isocianuratos de los compuestos de diisocianato como el agente de curado isocianato utilizado en la presente invención, en términos de excelente resistencia a la disolución electrolítica.

Entre los ejemplos del agente de curado (C) utilizado en la presente invención asimismo se incluyen compuestos carbodiimida, compuestos de oxazolina, agentes de acoplamiento, y similares, además de los agentes de curado epoxi y los agentes de curado isocianato. Entre los ejemplos de compuestos de carbodiimida se incluyen compuestos de monocarbodiimida, tales como dimetilcarbodiimida, diisopropilcarbodiimida, dicitclohexilcarbodiimida, t-butilisopropilcarbodiimida, difenilcarbodiimida y di-β-naftilcarbodiimida; compuestos de policarbodiimida que pueden producirse sometiendo un diisocianato orgánico, tal como un diisocianato alifático, un diisocianato aromático o diisocianato alicíclico, a una reacción de condensación por descarboxilación sin un disolvente o en un disolvente inerte en la presencia de un catalizador de condensación, y similares. Entre los ejemplos de compuestos de oxazolina se incluyen compuestos de monooxazolina, tales como 2-oxazolina, 2-metil-2-oxazolina, 2-fenil-2-oxazolina, 2,5-dimetil-2-oxazolina y 2,4-difenil-2-oxazolina; compuestos de dioxazolina, tales como 2,2'-(1,3-fenilén)-bis(2-oxazolina), 2,2'-(1,2-etilén)-bis(2-oxazolina), 2,2'-(1,4-butilén)-bis(2-oxazolina) y 2,2'-(1,4-fenilén)-bis(2-oxazolina), y similares. Entre los ejemplos de agentes de acoplamiento se incluyen agentes de acoplamiento silano, agentes de acoplamiento titanato, y similares.

En el caso de que la composición adhesiva de la presente invención contenga el agente de curado (C), la cantidad del agente de curado (C) preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,5 y 40 partes en masa, más preferentemente de entre 1 y 35 partes en masa, todavía más preferentemente de entre 2 y 30 partes en masa, y particularmente preferentemente de entre 3 y 25 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) ((A1)+(A2)). En el caso de que el contenido sea excesivamente bajo, podrían no obtenerse efectos de curado suficientes, resultando en mala adhesión y una resistencia química reducida. En el caso de que el contenido sea excesivamente alto, podrían reducirse las propiedades de tiempo de trabajo en la mezcla y la adhesión podría reducirse, y la capacidad de seguimiento de forma asimismo podría reducirse, causando poros durante el moldeo. Además, una cantidad del agente de curado (C) que exceda el intervalo anteriormente indicado resulta desfavorable desde el punto de vista del coste.

La composición adhesiva según la presente invención puede comprender aditivos, tales como agentes de pegajosidad, plastificadores, aceleradores del curado, retardantes de llama, pigmentos y agentes antibloqueo, además de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2), la resina termoplástica (B) y el agente de curado (C), con la condición de que no resulte perjudicado el rendimiento de la presente invención.

La composición adhesiva según la presente invención puede contener, además, un disolvente orgánico con la condición de que no resulte perjudicado el rendimiento de la presente invención. El disolvente orgánico no se encuentra particularmente limitado con la condición de que sea un disolvente para la disolución o dispersión de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2), la resina termoplástica (B) y el agente de curado (C). Entre los ejemplos de disolventes orgánicos se incluyen disolventes de baja polaridad, tales como hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos alicíclicos, disolventes de alta polaridad, tales como disolventes a base de alcohol, disolventes a base de éter, disolventes a base de cetona y disolventes a base de éster, y similares. Resulta preferido utilizar un

disolvente de baja polaridad y un disolvente de alta polaridad en combinación, en términos de estabilidad de almacenamiento y tiempo de trabajo en la mezcla. La proporción de contenido de disolvente de alta polaridad a disolvente de baja polaridad es preferentemente de 50 a 3/50 a 97 (relación de masa), más preferentemente de 45 a 5/55 a 95, y todavía más preferentemente, de 40 a 10/60 a 90.

5 Entre los ejemplos de hidrocarburos alifáticos se incluyen hexano, heptano, octano, decano y similares. Entre los ejemplos de hidrocarburos alicíclicos se incluyen ciclohexano, ciclohexeno, metilciclohexano, etilciclohexano y similares. Entre los ejemplos de disolventes a base alcohol se incluyen metanol, etanol, alcohol isopropílico, butanol, pentanol, hexanol, propanodiol y similares. Entre los ejemplos de disolventes a base de éter se incluyen
10 mono-n-butyl-éter de etilenglicol, mono-iso-butyl-éter de etilenglicol, mono-terc-butyl-éter de etilenglicol, mono-n-butyl-éter de dietilenglicol, mono-isobutyl-éter de dietilenglicol, mono-n-butyl-éter de trietilenglicol, mono-n-butyl-éter de tetraetilenglicol, y similares. Entre los ejemplos de disolventes a base de cetona se incluyen acetona, metil-isobutyl-cetona, metiletil-cetona, pentanona, hexanona, ciclohexanona, isoforona, acetofenona y similares. Entre los ejemplos de disolventes a base de éster se incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de metilo, formato de butilo y similares.

Entre los disolventes orgánicos anteriormente indicados, resulta preferido el ciclohexano, que es un hidrocarburo alicíclico, o similar, como un disolvente de baja polaridad; metiletil-cetona, que es un disolvente a base de cetona, o similar resulta preferido como un disolvente de alta polaridad, y resulta particularmente más preferente un
20 disolvente mixto de ciclohexano y metiletil-cetona. La cantidad de dichos disolventes orgánicos preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 80 y 2000 partes en masa, más preferentemente de entre 90 y 1600 partes en masa, todavía más preferentemente de entre 100 y 1200 partes en masa, y particularmente preferentemente de entre 110 y 800 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de las poliolefinas modificadas (A1) y (A2) y la resina termoplástica (B). En el caso de que la cantidad se encuentre
25 comprendida en el intervalo anteriormente indicado, es probable que el estado de la disolución y las propiedades de tiempo de trabajo en la mezcla sean buenos.

Laminado

30 El laminado de la presente invención es uno en el que el sustrato de resina de poliolefina y el sustrato metálico se laminan utilizando la composición adhesiva según la presente invención.

La laminación podría llevarse a cabo utilizando una técnica conocida de producción de laminados. Aunque no existe ninguna limitación particular, por ejemplo, la composición adhesiva podría aplicarse en la superficie de un
35 sustrato metálico utilizando un medio de recubrimiento adecuado, tal como un aparato de recubrimiento de rodillos o un aparato de recubrimiento de barra, seguido del secado. Después del secado, puede pegarse mediante laminación un sustrato de resina de poliolefina a la superficie de recubrimiento, mientras la capa de la composición adhesiva (capa adhesiva) formada sobre la superficie del sustrato metálico se encuentra en un estado fundido, obteniendo de esta manera un laminado.

40 El grosor de la capa adhesiva formada a partir de la composición adhesiva no se encuentra particularmente limitado, y es preferentemente de entre 0.5 y 10 μm , más preferentemente de entre 0.8 y 9.5 μm , y todavía más preferentemente, de entre 1 y 9 μm .

45 Sustrato de resina de poliolefina

El sustrato de resina de poliolefina puede seleccionarse convenientemente de entre las resinas de poliolefina previamente conocidas. Por ejemplo, pueden utilizarse, sin limitación, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y similares. De entre ellos, resulta preferido utilizar una película de polipropileno fundido (a la que se hace referencia a continuación como "CPP"). El grosor del sustrato de resina de poliolefina no se encuentra particularmente limitado, y es preferentemente de entre 20 y 100 μm , más preferentemente de entre 25 y 95 μm , y todavía más preferentemente, de entre 30 y 90 μm . El sustrato de resina de poliolefina puede contener un pigmento y diversos aditivos, o puede someterse a tratamiento de superficie, en caso necesario.

55 Sustrato metálico

Entre los ejemplos del sustrato metálico se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, diversos metales, tales como aluminio, cobre, acero, cromo, cinc, duraluminio y metales fundidos a presión, y aleaciones de los mismos. El sustrato metálico puede presentar cualquier forma, tal como una hoja metálica, una plancha de acero laminado,
60 un panel, una tubería, una lata o una tapa. En general, la hoja de aluminio resulta preferida en términos de procesabilidad, etc. El sustrato metálico generalmente se utiliza en la forma de una hoja con un grosor de entre 0.01 y 10 mm, y preferentemente de entre 0.02 y 5 mm, aunque esto varía según el propósito del uso.

La superficie de dicho sustrato metálico podría someterse previamente a tratamiento de la superficie, o podría dejarse sin tratar. En cualquier caso, pueden mostrarse efectos comparables.

Ejemplos

Se proporcionan unos ejemplos a continuación a fin de ilustrar la presente invención con mayor detalle; sin embargo, la presente invención no se encuentra limitada a los mismos.

5

Ejemplos de producción de poliolefina modificada (A)

Ejemplo de producción 1

10 Se introdujeron 100 partes en masa de un copolímero de propileno-1-buteno (Tm: 80 °C, propileno/1-buteno=80/20 (relación molar)), en una autoclave de 1 litro, 233 partes en masa de tolueno, 20 partes en masa de anhídrido maleico y 5 partes en masa de peróxido de di-terc-butilo. La mezcla se calentó a 140 °C y a continuación se sometió a agitación adicional durante 1 hora (a lo que se hace referencia en la presente memoria como "se hizo reaccionar" durante 1 hora). Después, la mezcla de reacción resultante se enfrió a 100 °C, se vertió en un recipiente que contenía 717 partes en masa de tolueno y 950 partes en masa de metiletil-cetona precalentada a 40 °C bajo agitación; se enfrió a 40 °C, se sometió a agitación adicional durante 30 minutos y se enfrió adicionalmente a 25 °C para precipitar la resina (en la presente memoria, la operación de verter la mezcla de reacción en disolventes, tales como metiletil-cetona bajo agitación y el enfriamiento de la mezcla de reacción para precipitar la resina se denomina "reprecipitación"). El líquido de suspensión que contenía la resina se centrifugó a continuación para separarlo en un copolímero de propileno-1-buteno modificado con ácido en el que se polimerizó por injertación anhídrido maleico y anhídrido poli(maleico) y sustancias de bajo peso molecular.

15

20

25

30

Además, el copolímero de propileno-1-buteno modificado con ácido separado mediante centrifugación se introdujo en un nuevo recipiente que contenía 2000 partes en masa de metil-etil-cetona precalentada a 25 °C bajo agitación, seguido de agitación continua durante 1 hora. A continuación, el líquido de suspensión se centrifugó para separarlo adicionalmente en un copolímero de propileno-1-buteno modificado con ácido y anhídrido (poli)maleico y sustancias de bajo peso molecular. Se repitió dos veces dicha operación para la purificación (en la presente memoria, la operación de añadir el copolímero de propileno-1-buteno modificado con ácido y separado mediante centrifugación a la metiletil-cetona bajo agitación y la repetición de la centrifugación para mejorar la purificación se denomina "resuspensión" -"reslurry"-).

35

Tras la purificación, se llevó a cabo el secado a 70 °C bajo presión reducida durante 5 horas, obteniendo de esta manera un copolímero de propileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico (PO-1, valor ácido: 25 mgKOH/g, peso molecular medio en peso: 60,000, Tm: 80 °C), que es una poliolefina modificada.

Ejemplo de producción 2

40 Un copolímero de propileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico (PO-2, valor ácido: 25 mgKOH/g, peso molecular medio en peso: 60,000, Tm: 90 °C), que es una poliolefina modificada, que se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo de producción 1, excepto en que se utilizó un copolímero de propileno-1-buteno (Tm: 90 °C, propileno/1-buteno=85/15 (relación molar)) en lugar del copolímero de propileno-1-buteno (Tm: 80 °C) utilizado en el ejemplo de producción 1 y que la operación de resuspensión se llevó a cabo una vez, y la cantidad de la metil-etil-cetona utilizada en la operación de resuspensión era de 1000 partes en masa.

45

Ejemplo de producción 3

50 Un copolímero de propileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico (PO-3, valor ácido: 5 mgKOH/g, peso molecular medio en peso: 90,000, Tm: 80 °C), que es una poliolefina modificada, que se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo de producción 1, excepto en que las cantidades de anhídrido maleico y peróxido de di-terc-butilo eran, respectivamente, 3 partes en masa y 1 parte en masa, que la operación de resuspensión se llevó a cabo una vez, y que la cantidad de metil-etil-cetona utilizada en la operación de resuspensión era de 1000 partes en masa.

55

Ejemplo de producción 4

60 Un copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (PO-4, valor ácido: 25 mgKOH/g, peso molecular medio en peso: 60,000, Tm: 100 °C), que es una poliolefina modificada, que se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo de producción 1, excepto en que se utilizó un copolímero de etileno-propileno (Tm: 100 °C, etileno/propileno/=75/25 (relación molar)) en lugar del copolímero de propileno-1-buteno utilizado en el ejemplo de producción 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Polioléfina modificada (A) (partes en masa)	PO-1	79	50	21	15	15	21	21		50	50
	PO-2	21	50	79	85	85	79	79	50	50	50
	PO-3								50		
	PO-4										
Resina termoplástica modificada con ácido (B) (partes en masa)	B-1	15	15	15	15				15		
	B-2									15	
	B-3										15
	B-4										
	B-5										
	B-6						15				
	B-7							15			
Agente de curado (C) (partes en masa)	C-1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	C-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	C-3										
Propiedades de tiempo de trabajo en mezcla	A	A	A	A	A	E	D	D	A	B	A
Capacidad de estirado profundo	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	C	C	D	D	D	A	C	C
Resistencia a la disolución electrolítica a 85 °C	C	B	A	B	C	D	D	D	A	B	B
	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	A
Elongación de rotura	25°C	B	A	A	C	B	B	C	A	B	B
	85°C	C	B	A	B	B	B	C	A	B	B
	80°C	C	B	A	B	B	B	B	A	A	A
Módulo de almacenamiento	110°C	C	C	A	C	B	B	B	A	A	A

Tabla 2

	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Polioléfina modificada (A) (partes en masa)	PO-1	50	50	50	100			50	50	50
	PO-2	50	50	50	100			50		
	PO-3								50	
	PO-4									50
Resina termoplástica modificada con ácido (B) (partes en masa)	B-1	5	25	15	15	15	15		15	15
	B-2									
	B-3									
	B-4	15								
	B-5									
	B-6									
	B-7									
Agente de curado (C) (partes en masa)	C-1	3.8	3.8		3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	C-2	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	C-3				5					
Propiedades de tiempo de trabajo en mezcla	A	A	B	C	A	A	E	A	A	C
Capacidad de estirado profundo	A	C	B	A	A	A	B	D	A	D
Adhesión inicial	C	A	B	A	C	E	E	A	C	D
Resistencia a soluciones electrolíticas a 85 °C	B	A	B	B	E	E	E	A	E	E
Elongación de rotura	A	A	A	A	A	A	A	D	A	D
	A	B	A	A	A	A	A	E	A	E
Módulo de almacenamiento	A	B	A	A	C	B	D	A	C	C
	A	B	A	A	C	B	B	B	C	D

Las resinas termoplásticas (B) mostradas en las tablas 1 y 2 son tal como se indica a continuación.

B-1: Kraton (marca comercial registrada) FG1924 (resina de estireno-etileno-butileno-estireno modificada con anhídrido maleico, valor ácido: 11 mgKOH/g) producida por Kraton Corporation.

B-2: Tuffec (marca comercial registrada) M1911 (resina de estireno-etileno-butileno-estireno modificada con anhídrido maleico, valor ácido: 2 mgKOH/g) producida por Asahi Kasei Corp.

B-3: Kraton (marca comercial registrada) FG1901 (resina de estireno-etileno-butileno-estireno modificada con anhídrido maleico, valor ácido: 19 mgKOH/g) producida por Kraton Corporation.

B-4: Tafmer (marca comercial registrada) MH7020 (copolímero de etileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico, valor ácido: 11 mgKOH/g)

B-5: Tuffec (marca comercial registrada) H1517 (resina de estireno-etileno-butileno-estireno, valor ácido: 0 mgKOH/g) producida por Asahi Kasei Corp.

B-6: Kraton (marca comercial registrada) G1730 (resina de estireno-etileno-propileno-estireno, valor ácido: 0 mgKOH/g) producida por Kraton Corporation.

B-7: Tafmer (marca comercial registrada) DF640 (resina de etileno-butadieno, valor ácido: 0 mgKOH/g) producida por Mitsui Chemicals, Inc.

Ejemplo 1

Se introdujeron 90 partes en masa del copolímero de propileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico (PO-1) obtenido en el ejemplo de producción 1, 10 partes en masa del copolímero de propileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico (PO-2), 15 partes en masa de la resina termoplástica Kraton FG1924 (B-1), 424 partes en masa de ciclohexano y 228 partes en masa de metiletil-cetona, en un matraz de cuatro cuellos de 500 ml provisto de un condensador de reflujo enfriado por agua y un agitador. La mezcla se calentó a 80 °C bajo agitación, seguido de agitación continua durante 1 hora. Después, se añadieron 3.8 partes en masa de un agente de curado (C) y 0.5 partes en masa de un agente de curado (C-2), obteniendo de esta manera una composición adhesiva. Se produjo un laminado utilizando dicha composición adhesiva de la manera siguiente. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación.

Ejemplos 2 a 15 y ejemplos comparativos 1 y 6

Las composiciones y laminados de los ejemplos 2 a 15 y ejemplos comparativos 1 y 6 se obtuvieron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se utilizó el copolímero o copolímeros de propileno-1-buteno modificados con ácido y/o el copolímero de etileno-propileno modificado con ácido, y la resina termoplástica, mostrados en las tablas 1 y 2. Las tablas 1 y 2 muestran las cantidades de los componentes y los resultados de evaluación.

Producción de laminado que comprende sustrato metálico y sustrato de resina de poliolefina

Se utilizó como un sustrato metálico una hoja de aluminio (producida por Sumikei Aluminum Foil Co., Ltd., 8079-0, grosor: 40 µm) y se utilizó una película de polipropileno fundido (PYLEN (marca comercial registrada) Film-CT producida por Toyobo Co., Ltd., grosor: 40 µm) (asimismo denominada posteriormente "CPP") como un sustrato de resina de poliolefina.

La composición adhesiva obtenida se aplicó en el sustrato metálico con un aparato de recubrimiento de barra de manera que el grosor de la película de la capa adhesiva después del secado fuese de 3 µm. Se secó la superficie de recubrimiento con un secador de aire caliente a 100 °C durante 1 minuto para obtener el sustrato metálico, sobre el que se laminó una capa adhesiva con un grosor de película de 3 µm. El sustrato de resina de poliolefina se laminó sobre la superficie de la capa adhesiva a una temperatura de laminación de 80 °C, 0.3 MPa y 1 m/min, utilizando un laminador de laboratorio de sobremesa (SA-1010-S) producido por Tester Sangyo Co., Ltd., seguido de envejecimiento a 40 °C y 50 % de HR durante 5 días, obteniendo de esta manera un laminado.

Se evaluó la adhesión, la resistencia a la disolución electrolítica, la moldeabilidad, la elongación de rotura y el módulo de almacenamiento de cada uno de los laminados obtenidos. Las tablas 1 y 2 muestran los resultados.

Los agentes de curado mostrados en las tablas 1 y 2 son tal como se indica a continuación.

C-1: resina epoxi de tipo éter glicidílico: jER (marca comercial registrada) 152 (producida por Mitsubishi Chemical Corporation)

C-2: resina epoxi de tipo glicidilamina: TETRAD (marca comercial registrada)-X (producida por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.)

C-3: poliisocianato multifuncional: Desmodur (marca comercial registrada) N3300 (producida por Covestro)

La medición y la evaluación analítica de las poliolefinas modificadas y composiciones adhesivas obtenidas de esta manera se llevaron a cabo de la manera siguiente.

Medición del valor ácido

El valor ácido (mgKOH/g) en la presente invención se refiere a la cantidad de KOH necesaria para neutralizar 1 g de una muestra, y se midió de acuerdo con el método de ensayo según la norma JIS K0070 (1992). Específicamente, se disolvió 1 g de una poliolefina modificada o una resina termoplástica en 100 g de xileno ajustado a una temperatura de 100 °C y después se tituló con una disolución en etanol de hidróxido potásico 0.1 mol/l (nombre comercial: «0.1 mol/L Potassium Hydroxide Ethanolic Solution», producida por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), utilizando fenolftaleína como un indicador a la misma temperatura. Se convirtió la cantidad de hidróxido potásico requerida para la titulación en miligramos para calcular el número ácido (mgKOH/g).

Medición del peso molecular medio en peso (Mw)

El peso molecular medio en peso en la presente invención es un valor medido con un cromatógrafo de permeación en gel Alliance e2695 (denominado posteriormente "GPC"; sustancia patrón: resina de poliestireno, fase móvil: tetrahidrofurano, columna: Shodex KF-806 + KF-803, temperatura de la columna: 40 °C, caudal: 1.0 ml/min, detector: detector de matriz de fotodiodos (longitud de onda: 254 nm = luz ultravioleta)), producido por Nihon Waters K.K.

Medición del punto de fusión

El punto de fusión en la presente invención es un valor medido con un calorímetro de barrido diferencial (denominado posteriormente "CBD"; Q-2000 producido por TA Instruments Japan Inc.) desde la temperatura máxima del pico de fusión al calentar una muestra a 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, se enfrió a -50 °C a la misma velocidad y se calentó nuevamente a la misma velocidad.

Evaluación de las propiedades de tiempo de trabajo en mezcla

Las propiedades de tiempo de trabajo en mezcla se refieren a la estabilidad de una disolución inmediatamente después de la mezcla de las poliolefinas modificadas con un agente de curado o después de un determinado tiempo después de la mezcla. Unas buenas propiedades de tiempo de trabajo en mezcla se refieren a que la disolución puede almacenarse durante un periodo de tiempo prolongado debido a un menor incremento de la viscosidad de la disolución. Unas malas propiedades de tiempo de trabajo en mezcla se refieren a que la disolución no puede almacenarse durante un periodo de tiempo prolongado debido a que la viscosidad de la disolución se incrementa (la disolución se espesa) y, en casos extremos, ocurre un fenómeno de gelación, dificultando la aplicación de la disolución sobre un sustrato.

Las propiedades de tiempo de trabajo en mezcla de la composición adhesiva se evaluaron mediante la medición de la viscosidad de la disolución a 25 °C con un viscosímetro de tipo B tras almacenar la disolución a 25 °C durante 24 horas.

Las tablas 1 y 2 muestran los resultados de evaluación.

Criterios de evaluación

- A (extremadamente excelente en el uso práctico): menos de 300 mPa·s
- B (especialmente excelente en el uso práctico) 300 mPa·s o más y menos de 500 mPa·s
- C (excelente en el uso práctico): 500 mPa·s o más y menos de 800 mPa·s
- D (utilizable): 800 mPa·s o más y menos de 1000 mPa·s
- E (no utilizable): 1000 mPa·s o más o no pudo medirse la viscosidad debido a gelación.

Evaluación de la adhesión inicial

Se cortó un laminado a un tamaño de 100 mm x 15 mm y se evaluó la adhesión de acuerdo con el ensayo de pelado en «T» mediante la aplicación de los criterios siguientes.

El ensayo de pelado en T se llevó a cabo mediante la medición de la resistencia al pelado a una tasa de fracción de 50 mm/min a 25 °C de acuerdo con el método de ensayo según la norma ASTM-D1876-61 mediante la utilización de un aparato Tensilon RTM-100 producido por Orientec Corporation. La media de cinco valores de ensayo se define como la resistencia al pelado (N/cm) entre el sustrato metálico y un sustrato de resina de poliolefina.

Los criterios de evaluación fueron los siguientes.

- 10 A (extremadamente excelente en el uso práctico) 8.0 N/cm o más
- B (especialmente excelente en el uso práctico) 7.5 N/cm o más y menos de 8.0 N/cm
- 15 C (excelente en el uso práctico): 7.0 N/cm o más y menos de 7.5 N/cm
- D (utilizable): 6.5 N/cm o más y menos de 7.0 N/cm
- E (no utilizable): menos de 6.5 N/cm.

20 Evaluación de la resistencia a la disolución electrolítica a 85 °C

Se evaluó la resistencia a la disolución electrolítica para investigar la utilizabilidad como material de empaquetamiento para una batería de ion de litio. Se cortó un laminado a un tamaño de 100 mm x 15 mm y se sumergió en una disolución electrolítica (disolución obtenida mediante la adición de 13 g de hexafluorofosfato de litio a 100 g de carbonato de etileno, carbonato de dietilo y carbonato de dimetilo en una proporción en volumen de 1:1:1), a 85 °C durante 1 día. Después, se sacó el laminado, se lavó con agua de intercambio iónico, se limpió con un paño de papel y se secó suficientemente, y se evaluó la resistencia a la disolución electrolítica de acuerdo con el ensayo de pelado en T mediante la utilización de los criterios siguientes.

- 30 A (extremadamente excelente en el uso práctico) 8.0 N/cm o más
- B (especialmente excelente en el uso práctico) 7.5 N/cm o más y menos de 8.0 N/cm
- 35 C (excelente en el uso práctico): 7.0 N/cm o más y menos de 7.5 N/cm
- D (utilizable): 6.5 N/cm o más y menos de 7.0 N/cm
- E (no utilizable): menos de 6.5 N/cm.

40 Evaluación de la moldeabilidad

Se evaluó la moldeabilidad según la profundidad límite de moldeo (capacidad de estirado profundo) del laminado producido. Se midió la profundidad límite de moldeo de la manera siguiente.

45 Se cortó un laminado a un tamaño de 80 x 120 mm y se llevó a cabo el moldeo en frío. Específicamente, se llevó a cabo el moldeo en frío, modificando la profundidad de moldeo de 0.5 mm en incrementos de 0.5 mm bajo una presión de prensado de 0.4 MPa utilizando un aparato de abombamiento (número de producto: TP-25C-X2) producido por Amada Co., Ltd., un molde (molde hembra) con un tamaño de abertura de 55 mm x 35 mm, y un molde correspondiente (molde macho). Se utilizaron 10 muestras para cada laminado. La profundidad de moldeo más profunda a la que ninguna de las 10 muestras presentaba dobleces tras el moldeo en frío, o poros o grietas en la hoja de aluminio, se definió como la profundidad límite de moldeo de las muestras. Se evaluó la moldeabilidad de un material de empaquetamiento para baterías a partir de la profundidad límite de moldeo aplicando los criterios siguientes. Las tablas 1 y 2 muestran los resultados de evaluación.

55 Criterios de evaluación

- A (extremadamente excelente en el uso práctico): profundidad límite de moldeo de 6.0 mm o superior.
- 60 B (especialmente excelente en el uso práctico): profundidad límite de moldeo de 4.0 mm o superior, e inferior a 6.0 mm.
- C (excelente en el uso práctico): profundidad límite de moldeo de 3.0 mm o superior, e inferior a 4.0 mm.
- 65 D (utilizable): profundidad límite de moldeo de 2.0 mm o superior, e inferior a 3.0 mm.
- E (no utilizable): profundidad límite de moldeo inferior a 2.0 mm.

Se evaluó la resistencia al calor y la durabilidad de acuerdo con la elongación de rotura bajo tracción y el módulo de almacenamiento.

5 Medición de la elongación de rotura

Se midió la elongación de rotura bajo tracción (Eb) a 25 °C de acuerdo con el método de ensayo según la norma JIS K7161 (2014). Específicamente, se midió la elongación (%) de rotura bajo tracción a una tasa de 50 mm/min a 25 °C utilizando un aparato Tensilon RTM-100 producido por Orientec Corporation.

10 La elongación de rotura a 85 °C era un valor medido a 85 °C de la misma manera. La composición adhesiva obtenida se aplicó a una hoja de Teflon (marca comercial registrada) con un aplicador de 500 µm de manera que el grosor de la película de la capa adhesiva después del secado fuese de 50 µm. La superficie de recubrimiento se secó con un secador de aire caliente a 100 °C durante 1 minuto. Se despegó la capa adhesiva de la hoja de Teflon para obtener una pieza de ensayo con un grosor de película de 50 µm. Se cortó la probeta a un tamaño de 15 50 mm x 15 mm. Se llevó a cabo el mismo método que el ensayo de pelado en T y se llevó a cabo la evaluación de acuerdo con la elongación en el momento de rotura de la probeta.

- 20 A (extremadamente excelente en el uso práctico) 300 % o más
- B (especialmente excelente en el uso práctico) 250 % o más y menos de 300 %
- C (excelente en el uso práctico): 220 % o más y menos de 250 %
- 25 D (utilizable): 200 % o más y menos de 220 %
- E (no utilizable): menos de 200 %.

30 Medición del módulo de almacenamiento

Se midió el módulo de almacenamiento (E') en la presente invención de acuerdo con el método de ensayo según la norma JIS K7244-4 (1999). Específicamente, el módulo de almacenamiento es un valor medido utilizando un analizador viscoelástico dinámico DVA-200 producido por IT Keisoku Seigyo Co., Ltd., a una frecuencia de 10 Hz, incrementando la temperatura a una tasa de 5 °C/min desde -50 °C. Se midió el módulo de almacenamiento en un medio a 80 °C y 110 °C. Se preparó la probeta utilizada de la misma manera que la probeta utilizada en la medición de la elongación de rotura.

- 40 A (extremadamente excelente en el uso práctico) 1.0×10^6 Pa o superior
- B (especialmente excelente en el uso práctico) 1.0×10^5 Pa o superior o inferior a 1.0×10^6 Pa
- C (excelente en el uso práctico): 5.0×10^4 Pa o superior e inferior a 1.0×10^5 Pa
- 45 D (utilizable): 1.0×10^4 Pa o superior e inferior a 5.0×10^4 Pa.
- E (no utilizable): inferior a 1.0×10^4 Pa

Aplicabilidad industrial

50 Debido a que la composición adhesiva de la presente invención comprende las poliolefinas modificadas que presentan diferentes puntos de fusión, la resina termoplástica y el agente de curado, y muestra una capacidad de seguimiento de forma notable del sustrato, la composición adhesiva es excelente en sus propiedades de procesamiento, tales como la capacidad de estirado profundo. Además, la composición según la presente invención muestra una buena adhesión a un sustrato de resina de poliolefina y a un sustrato metálico, y resistencia química, incluso bajo condiciones de pegado a baja temperatura, y presenta una excelente resistencia al calor y durabilidad tras el curado. De esta manera, puede utilizarse un laminado de un sustrato de resina de poliolefina y un sustrato metálico formado utilizando la composición adhesiva de la presente invención para una amplia diversidad de campos, tales como no sólo paneles exteriores de dispositivos eléctricos del hogar, materiales de mobiliario y componentes de interior de edificios, sino asimismo materiales de empaquetamiento (bolsas) para baterías de ion de litio utilizadas en ordenadores, teléfonos móviles, videocámaras, etc.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que comprende:
- 5 una poliolefina modificada (A1);
- una poliolefina modificada (A2) que contiene propileno en una cantidad de 30 % en moles o más y que presenta un punto de fusión superior al de la poliolefina modificada (A1); y
- 10 una resina termoplástica (B),
- en la que la relación molar de propileno/1-buteno en la poliolefina modificada (A1) es de 98 a 40/2 a 60, y la relación molar de propileno/1-buteno en la poliolefina modificada (A2) es de 99 a 55/1 a 45, y en la que la resina termoplástica (B) es un elastómero a base de estireno o un elastómero a base de olefina.
- 15 2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que la diferencia entre el punto de fusión de la poliolefina modificada (A1) y el punto de fusión de la poliolefina modificada (A2) es de 3 a 55 °C.
3. Composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, en la que la poliolefina modificada (A1) y la poliolefina modificada (A2) presentan cada una un valor ácido de 2 a 50 mgKOH/g.
- 20 4. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la poliolefina modificada (A1) y la poliolefina modificada (A2) presentan cada una un punto de fusión de 50 a 160 °C.
- 25 5. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina termoplástica (B) es una resina termoplástica modificada con ácido.
6. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina termoplástica (B) presenta un valor ácido de 2 a 50 mgKOH/g.
- 30 7. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un agente de curado (C).
8. Composición adhesiva según la reivindicación 7, en la que el agente de curado (C) es un agente de curado epoxi o un agente de curado isocianato.
- 35 9. Composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación de masa de la resina termoplástica (B) es de 5 a 30 partes en masa, basada en 100 partes en masa de la cantidad total de la poliolefina modificada (A1) y la poliolefina modificada (A2).
- 40 10. Utilización de la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para pegar un sustrato de resina de poliolefina y un sustrato metálico.
- 45 11. Laminado que comprende un sustrato de resina de poliolefina y un sustrato metálico pegados con la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Material de empaquetamiento para una batería de ion de litio, que comprende el laminado según la reivindicación 11 como un elemento constituyente.