

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617478-7 A2**

(22) Data de Depósito: 16/10/2006
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*
C09J 175/04 2006.01
C09J 133/08 2006.01
C09J 133/10 2006.01

(54) Título: **ADESIVO DE CURA DUPLA, E, MÉTODO PARA UNIR UM PRIMEIRO SUBSTRATO A UM SEGUNDO SUBSTRATO**

(30) Prioridade Unionista: 19/10/2005 US 11/253904

(73) Titular(es): Henkel Corporation

(72) Inventor(es): Alexander P. Mgya, Balasubramaniam Ramalingam

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006040216 de 16/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/047513 de 26/04/2007

(57) Resumo: ADESIVO DE CURA DUPLA, E, MÉTODO PARA UNIR UM PRIMEIRO SUBSTRATO A UM SEGUNDO SUBSTRATO
Um adesivo que é capaz de ser curado em pelo menos dois estágios é preparado pela combinação de pelo menos um pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato, pelo menos um endurecedor e pelo menos um composto funcionalizado em (met)acrilato selecionado do grupo que consiste de grupos funcionais em hidroxila contendo (met)acrilatos de poliéster, adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos, (met)acrilatos de polibutadieno e polioxiálquilenos éter mono(met)acrilatos. Tais adesivos são particularmente úteis como adesivos de laminação de duas partes na montagem de laminados flexíveis.

“ADESIVO DE CURA DUPLA, E, MÉTODO PARA UNIR UM PRIMEIRO SUBSTRATO A UM SEGUNDO SUBSTRATO”

Campo da Invenção

Esta invenção diz respeito a um adesivo reativo capaz de ser curado em pelo menos dois estágios, à sua produção e ao seu uso como um adesivo de laminação e revestimento para materiais de múltiplas camadas.

Fundamentos da Invenção

Os adesivos com base em pré-polímeros de poliuretano (PU) que contêm grupos terminais reativos (adesivos reativos) são freqüentemente usados para a produção de materiais compósitos, particularmente películas de múltiplas camadas. Os grupos terminais são, em particular, grupos terminais tais como grupos de isocianato que são capazes de reagir com água ou outros compostos que contêm átomos de hidrogênio ácidos, causando deste modo extensão de cadeia e/ou reticulação adicionais do pré-polímero. Esta forma de reatividade permite que pré-polímeros UP reativos sejam levados na forma requerida ao lugar requerido no estado processável (geralmente de líquido a altamente viscoso) e a cura pela adição de água ou outros compostos contendo átomos de hidrogênio ácidos (conhecidos neste caso como endurecedores). Com estes sistemas chamados de duas partes, o endurecedor é no geral adicionado imediatamente antes da aplicação, de modo que apenas um tempo de processamento limitado é disponível para o processador depois da adição do endurecedor.

Os adesivos reativos adequado para a produção de materiais compósitos desejavelmente tem uma viscosidade de aplicação adequada, mas não contém nenhuma substância volátil ou migrável capaz de ser liberada no ambiente ou de migrar através de camadas de materiais compósitos. Além disso, os adesivos reativos do tipo em questão são esperados atingir a exigência de que, imediatamente depois da aplicação a pelo menos um dos materiais a serem unidos, eles tenham uma adesão inicial

depois que os materiais tenham sido unidos que seja suficiente para prevenir o material compósito de separar nos seus constituintes originais ou interromper os materiais unidos de mudar em relação um ao outro . Entretanto, a ligação formada é também esperada ser suficientemente flexível para suportar os
5 vários estresses extensíveis e elásticos aos quais o material de múltiplas camadas ainda no estágio de processamento é no geral exposto sem qualquer dano à união do adesivo ou ao material unido.

Uma desvantagem fundamental dos adesivos isentos de solventes convencionais reativos conhecidos na técnica anterior é que as
10 propriedades de adesão de adesivo reativo depois da aplicação são insatisfatórios por conta de sua viscosidade baixa de modo que a união não deve ser submetida a nenhuma carga antes da cura final para garantir que o material de múltiplas camadas retenha a sua forma pretendida. Entretanto, isto significa tempos de cura longos que freqüentemente tornam a produção dos
15 materiais de múltiplas camadas usando tais adesivos reativos não econômicos.

Um modo de evitar as desvantagens descritas acima é usar um sistema de adesivo reativo que cure em diversos estágios na produção de materiais compósitos. Os adesivos reativos usados são submetidos em um primeiro estágio a uma primeira reação de cura por irradiação. A força da
20 ligação depois desta primeira reação de cura é suposta ser tal que os objetos ou materiais ligados podem ser manuseados sem dificuldades. Em um segundo estágio de cura, o adesivo continua a curar até que tenha desenvolvido até a última força requerida.

Um tal método é descrito, por exemplo, no Pedido de Patente
25 dos Estados Unidos publicado Nº 2004-0084138, que diz respeito a os adesivos reativos que são misturas de um pré-polímero de poliuretano tendo pelo menos um grupo funcional reativo com uma composição contendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido e pelo menos um composto contendo um grupo funcional polimerizável por irradiação. Esta publicação descreve

certos tipos específicos de substâncias adequadas para o uso como último composto. O adesivo reativo é curado pela radiação de UV ou radiação de feixe de elétron e pela reação de grupos livres de isocianato no pré-polímero com a composição contendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido.

5 Entretanto, seria ainda desejável desenvolver um adesivo de cura dupla reativo com propriedades melhoradas que seria ainda mais adequado para a produção de materiais compósitos, mais particularmente para a produção de laminados de película.

Sumário da Invenção

10 Esta invenção fornece um adesivo de cura dupla que compreende pelo menos um pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato, pelo menos um endurecedor contendo hidrogênio ácido e pelo menos um composto funcionalizado em (met)acrilato selecionado do grupo que consiste de poliéster (met)acrilatos contendo grupos funcionais de
15 hidroxila, adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos, (met)acrilatos de polibutadieno e polioxialquilenos éter mono(met)acrilatos. Em uma forma de realização, o adesivo reativo é um adesivo de duas partes que compreende Parte A e Parte B, em que Parte A compreende o pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato e
20 Parte B compreende o endurecedor e em que a Parte A ou a Parte B ou tanto a Parte A e Parte B são adicionalmente compreendidas de um ou mais compostos funcionalizados em (met)acrilatos. O adesivo é particularmente útil como um adesivo de laminação onde, por exemplo, duas ou mais películas ou folhas finas devem ser unidas para formar um laminado flexível
25 adequado para aplicações de embalagem e outros.

O adesivo de cura dupla da invenção pode fornecer algumas vantagens ou benefícios. É capaz de ser parcialmente curado muito rapidamente pela exposição à ultravioleta ou radiação de feixe de elétron, permitindo deste modo o desenvolvimento quase instantâneo de força de

união suficiente para prender um substrato a um outro (por exemplo, pegajosidade verde imediata pode ser atingida). Ao mesmo tempo, entretanto, a vida de pote é suficientemente longa de modo que o adesivo pode ser facilmente adaptado para o uso nos processos e equipamento de laminado de película convencionais. O tempo de cura total requerido é no geral reduzido quando comparado aos adesivos de laminação de duas partes convencionais que não contém nenhum componente curável por radiação. Adicionalmente, o adesivo pode ser formulado para ser livre de solvente (evitando deste modo problemas de emissão), embora ainda tenha uma viscosidade suficientemente baixa como para permitir aplicação e manuseio fáceis. O adesivo curado tem boa hidrólise e resistência química, assim como força de união.

Descrição Detalhada da Invenção

Um “grupo funcional polimerizável” é entendido ser um grupo que é capaz de reagir com um outro grupo funcional adequado pela polimerização por radical, aniônica ou catiônica, por policondensação ou por poliadição, resultando em um aumento no peso molecular da molécula que porta este grupo. No caso de um aumento no peso molecular pela polimerização por radical livre, o grupo funcional é preferivelmente uma ligação dupla olefinicamente insaturada. No caso de um aumento no peso molecular pela policondensação, o grupo funcional pode ser, por exemplo, um grupo ácido ou um grupo álcool. No caso de poliadição, grupos funcionais adequados são, por exemplo, grupos de isocianato ou grupos epóxido.

Por “irradiação” é intencionado a exposição à luz UV ou a feixes de elétron. Um grupo funcional adequado polimerizável pela exposição à luz UV ou a feixes de elétron é, por exemplo, um grupo com uma ligação dupla olefinicamente insaturada. De acordo com a invenção, as ligações duplas olefinicamente insaturadas preferidas são aquelas presentes, por exemplo, em derivados de ácido acrílico ou estireno. Os derivados de ácido acrílico, por exemplo acrilatos e metacrilatos, são particularmente adequados

e preferidos para o propósito da invenção.

O termo “(met)acrilato” é aqui usado para significar um grupo porção ou substituinte funcionais que podem ser um acrilato e/ou um metacrilato.

5 Os termos “endurecer”, “curar” ou semelhante como tipicamente usados pelo perito são usados de modo freqüentemente regular a seguir onde quer que referência seja feita às propriedades de um adesivo. O “endurecer” ou “curar” de uma composição contendo compostos polimerizáveis são no geral com base em uma reação de polimerização que é
10 acompanhada pelo menos por um aumento no peso molecular do composto presente na composição. Normalmente, entretanto, as reticulações de reação também ocorrem ao mesmo tempo. Conseqüentemente, os termos “endurecer”, “curar” ou termos dizem respeito a seguir às reações de polimerização que podem ocorrer em componentes individuais da composição
15 considerados em conjunção com o termo, por exemplo a polimerização induzida por radiação de um componente contendo ligações duplas. Os termos também dizem respeito às reações de polimerização que podem ocorrer entre vários componentes da composição particular sob consideração, por exemplo a reação de um componente contendo grupos de isocianato com
20 um componente contendo grupos OH. Os termos também dizem respeito às reações de polimerização que podem ocorrer entre um componente da composição sob consideração e um componente que entra na composição através de uma influência externa, por exemplo a reação entre grupos de isocianato e umidade atmosférica.

25 Um composto contendo um átomo de hidrogênio ácido é entendido ser um composto que contém um átomo de hidrogênio ativo ligado a um átomo de N, O ou S e determinado por um teste de Zerewitinoff. Átomos de hidrogênio ativos incluem, por exemplo, os átomos de hidrogênio da água assim como dos grupos carbóxi, hidroxila, amino, imino e tiol.

O adesivo reativo da presente invenção contém em particular um pré-polímero de poliuretano obtido pela reação de pelo menos um poliisocianato e pelo menos um poliol, embora outras substâncias também possam estar presentes quando a reação é realizada.

5 Os pré-polímeros de poliuretano funcionalizados em isocianato adequados para o uso de acordo com a invenção podem ser produzidos pela reação de pelo menos um poliisocianato monomérico ou uma mistura de dois ou mais poliisocianatos monoméricos com pelo menos um composto contendo pelo menos um (preferivelmente, pelo menos dois) átomo
10 de hidrogênio ácido. Os poliisocianatos monoméricos adequados contêm em média dois até no máximo cerca de quatro grupos de isocianato. Em uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção, diisocianatos são usados como os poliisocianatos monoméricos. Os Exemplos dos poliisocianatos monoméricos adequados são diisocianato de 1,5-naftileno,
15 diisocianato de 2,2'-, 2,4- e 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado (H₁₂MDI), MDI alofanatos, xilileno diisocianato (XDI), tetrametil xilileno diisocianato (TMXDI), 4,4'-difenil dimetilmetano diisocianato, di- e tetraalquil difenilmetano diisocianato, 4,4'-dibenzil diisocianato, 1,3-fenileno diisocianato, 1,4-fenileno diisocianato, os isômeros de diisocianato de tolueno
20 (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato diisocianato-2,4,4-trimetil 1,6-hexano - cicloexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetil hexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil cicloexano (IPDI), diisocianatos clorados e bromados, diisocianatos contendo fósforo, 4,4'-diisocianatofenil perfluoroetano, tetrametóxi-butano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-
25 diisocianato (HDI), dicicloexilmetano diisocianato, cicloexano-1,4-diisocianato, etileno diisocianato, bis-isocianatoetil éster do ácido ftálico; diisocianatos contendo átomos de halogênio reativos, tais como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,6-diisocianato ou diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-di-fenila. Os poliisocianatos

contendo enxofre são obtidos, por exemplo, pela reação de 2 mol de diisocianato de hexametileno com 1 mol de tiodiglicol ou sulfeto de dihidroxidiexila. Outros diisocianatos adequados são, por exemplo, hexametileno trimetil-adiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-
5 diisocianato-dodecano e diisocianato de ácido graxo dimérico. Os diisocianatos particularmente adequados são tetrametileno, hexametileno, undecano, dodecametileno, 2,2,4-trimetilexano, 2,3,3-trimetilexametileno, 1,3-ciclo-exano, 1,4-cicloexano, xileno de 1,3- e 1,4-tetrametila, isoforona, 4,4-dicicloexanometano e éster diisocianatos de lisina.

10 Os isocianatos pelo menos trifuncionais adequados são poliisocianatos formados pela trimerização ou oligomerização de diisocianatos ou pela reação de diisocianatos com compostos polifuncionais contendo grupos hidroxila ou amino.

Os isocianatos adequados para a produção de trímeros são os
15 diisocianatos mencionados acima, os produtos de trimerização de HDI, MDI, TDI e IPDI sendo particularmente preferidos.

Os isocianatos poliméricos formados, por exemplo, como resíduo na destilação de diisocianatos são também adequado para o uso. O MDI polimérico obtido do resíduo da destilação na destilação de MDI é
20 particularmente adequado.

Em uma forma de realização da presente invenção, IPDI, HDI, MDI e/ou TDI são usados individualmente ou em mistura como o poliisocianato que é reagido com o poliol para formar o pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato.

25 Os polióis são compostos que contêm pelo menos dois grupos hidróxi (OH) por molécula como grupos funcionais. Um exemplo de um poliol adequado é um poliol polimérico selecionado do grupo que consiste de poliésteres, poliéteres, poliacetais ou policarbonatos com um peso molecular (Mn) de pelo menos cerca de 200 g/mol ou misturas de dois ou de tais

polímeros que contêm grupos terminais OH.

Os poliésteres adequados para o uso de acordo com a invenção como poliol para a produção do pré-polímero de PU podem ser obtidos de uma maneira conhecida pela policondensação dos componentes do ácido e
5 álcool, mais particularmente pela policondensação de um ácido policarboxílico ou uma mistura de dois ou mais ácido policarboxílicos e um poliol ou uma mistura de dois ou mais polióis.

Os ácidos policarboxílicos adequados de acordo com a presente invenção para a produção do poliol podem ser com base em um
10 composto precursor alifático, cicloalifático, aralifático, aromático ou heterocíclico e, além disso os pelo menos dois grupos de ácido carboxílico, podem opcionalmente conter um ou mais substituintes que não reagem na forma de uma reação de condensação, por exemplo, átomos de halogênio ou ligações duplas olefinicamente insaturadas. Os ácidos carboxílicos livres
15 podem ser substituídos por seus anidridos (onde eles existem) ou ésteres com C₁₋₅ monoalcoóis ou misturas de dois ou mais destes para a reação de policondensação.

Os ácidos policarboxílicos adequados são, por exemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido
20 glutárico, anidrido glutárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimetillítico, anidrido ftálico, anidrido tetraidroftálico, anidrido hexaidroftálico, anidrido tetracloroftálico, anidrido endometileno tetraidroftálico, anidrido glutárico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácidos graxos diméricos ou ácidos graxos triméricos ou misturas de
25 dois ou mais destes. Pequenas quantidades de ácidos graxos monofuncionais podem opcionalmente estar presentes na mistura da reação.

Vários polióis podem ser usados como os dióis para produzir um poliéster ou policarbonato adequado para o uso como poliol. Os Exemplos de tais polióis são polióis alifáticos contendo de 2 a 4 grupos OH por

molécula. Estes grupos OH podem ser grupos OH tanto primários quanto secundários. Os polióis alifáticos adequados incluem, por exemplo, etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, butano-2,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol e os pentanodióis, pentenodióis ou pentinodióis isoméricos ou misturas de dois ou mais destes, hexano-1,6-diol e os hexanodióis, hexenodióis ou hexinodióis isoméricos ou misturas de dois ou mais destes, heptano-1,7-diol e os heptano, hepteno ou heptinodióis isoméricos, octano-1,8-diol e os octano, octeno ou octinodióis isoméricos e homólogos ou isômeros superiores dos compostos mencionados, que são obtidos de uma maneira conhecida de uma extensão gradativa da cadeia hidrocarbônica por um grupo CH_2 de uma vez ou pela introdução de ramificações na cadeia carbônica, ou misturas de dois ou mais destes.

Outros polióis adequados são alcoóis de funcionalidade relativamente alta, tais como glicerol, trimetilol propano, pentaeritritol, ou alcoóis de açúcar, tais como sorbitol ou glicose e éteres oligoméricos das substâncias mencionadas como tais ou na forma de uma mistura de dois ou mais dos compostos mencionados com um outro, por exemplo poliglicerol com um grau de polimerização de cerca de 2 a cerca de 4. Nos alcoóis de funcionalidade relativamente alta, um ou mais grupos OH podem ser esterificados com ácidos carbocíclicos monobásicos contendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, com a condição de que, em média, pelo menos dois grupos OH permaneçam intactos. Os alcoóis de funcionalidade relativamente alta mencionados pode ser usado na forma pura ou, onde possível, na forma das misturas técnicas obtidas no curso da sua síntese.

Poliéter polióis também podem ser usados como o polioliol. Poliéter polióis que devem ser usados como o polioliol ou para a produção de poliésteres adequados como o polioliol são preferivelmente obtidos pela reação de polióis de peso molecular baixo com óxidos de alquilenos. Os óxidos de

alquilenos preferivelmente contêm de 2 a cerca de 4 átomos de carbono. Os poliéteres polióis adequados são, por exemplo, os produtos da reação da água, etileno glicol, propileno glicol, os butanodióis isoméricos ou hexanodióis, como mencionados acima, ou misturas de dois ou mais destes com óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno ou misturas de dois ou mais destes. Outro poliéteres polióis adequados são produtos da reação dos alcoóis poliídricos, tais como glicerol, trimetilol etano ou trimetilol propano, pentaeritritol ou alcoóis de açúcar ou misturas de dois ou mais destes, com os óxidos de alquilenos mencionados para formar poliéter polióis. A alcoxilação de aminas tais como amônia, metil amina, etilenodiamina, tetra- ou hexametilenodiamina, trietanolamina, anilina, fenilenodiamina, 2,4- e 2,6-diaminotolueno e polifenil polimetileno poliaminas também podem ser praticados para formar poliéter polióis adequados. Os poliéter polióis adequados também podem ser formados pela polimerização de abertura de anel de éteres cíclicos tais como tetraidrofurano. Os poliéter polióis com um peso molecular (M_n) de cerca de 100 a cerca de 3.000 g/mol são preferivelmente na faixa de cerca de 200 a cerca de 2.000 g/mol obtidos das reações mencionadas são particularmente adequados. Os poliéter polióis mencionados podem ser reagidos com os ácidos policarboxílicos mencionados acima em uma reação de policondensação para formar os poliésteres adequados para o uso como o polioli.

Por exemplo, um poliéter polioli e/ou poliéster polioli com um peso molecular numérico de 200 a 4.000 ou alternativamente de 200 a 2.000 g/mole ou uma mistura de poliéter polióis e/ou poliéster polióis, que satisfaçam o critério limitante do peso molecular, podem ser usados como o polioli.

Em uma outra forma de realização, uma mistura de um ou mais poliéster polióis e um ou mais poliéter polióis é usada como o polioli. Os vários polímeros básicos podem diferir, por exemplo, em seu peso molecular

(M_n) ou em sua estrutura química ou em ambos.

Os poliéter polióis modificados pelos polímeros de vinila também são adequados para o uso como o poliál. Produtos tais como estes podem ser obtidos, por exemplo, pelo estireno de polimerização ou acrilonitrila ou uma mistura destes na presença de poliéter polióis.

Os poliacetais também são adequados para o uso como o poliál. Os poliacetais são entendidos serem compostos obtidos pela reação de glicóis, por exemplo, dietileno glicol ou hexanodiol, com formaldeído. Os poliacetais adequados para o propósito da invenção também podem ser obtidos pela polimerização de acetais cíclicos.

Os policarbonatos também são adequados ou uso como o poliál. Os policarbonatos podem ser obtidos, por exemplo, pela reação de polióis mencionados acima, mais particularmente dióis, tais como propileno glicol, butano-1,4-diol ou hexano-1,6-diol, dietileno glicol, trietileno glicol ou tetraetileno glicol ou misturas de dois ou mais destes, com carbonatos de diarila, por exemplo difenil carbonato ou fosgeno.

Além dos polióis até aqui mencionados, outros compostos também podem ser usado para a produção de pré-polímero de poliuretanos, por exemplo aminas e também água. Os seguintes compostos também podem ser usados, entre outros:

ácido succínico di-2-hidroxi-etilamida, ácido succínico di-N-metil-(2-hidroxi-etil)-amida, 1,4-di-(2-hidroxi-etilmercapto)-2,3,5,6-tetraclorobenzeno, 2-metileno-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-pirrolidino-1,2-propanodiol, 2-metileno-2,4-pentanediol, 3-alcóxi-1,2-propanodiol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 3-fenóxi-1,2-propanodiol, 3-benzilóxi-1,2-propanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 3-(4-metoxifenóxi)-1,2-propanodiol e álcool hidroximetil benzílico;

diaminas alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas, tais como

etilenodiamina, hexametilenodiamina, 1,4-cicloexilenodiamina, piperazina, N-metil propilenodiamina, diaminodifenil sulfona, éter diaminodifenílico, diaminodifenil dimetil metano, 2,4-diamino-6-fenil triazina, isoforono-diamina, diamina de ácido graxo dimérico, diaminodifenil metano,
 5 aminodifenilamina ou isômeros de fenilenodiamina;

carboidrazidas ou hidrazidas de ácidos dicarboxílicos;

aminoalcoóis, tais como etanolamina, propanolamina, butanolamina, N-metil etanolamina, N-metil isopropanolamina, dietanolamina, trietanolamina e di- ou tri(alcanolaminas) superiores;

10 ácidos mono- e diamino-carboxílicos, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e heterocíclicos, tais como glicina, 1- e 2-alanina, ácido 6-aminocapróico, ácido aminobutírico, os ácidos mono- e diaminobenzóicos isoméricos e os ácidos mono- e diaminonaftóicos isoméricos.

15 O poliol e o poliisocianato monomérico são preferivelmente usados em uma razão equivalente de 1: > 2.

Se é desejado evitar a formação de oligômeros de peso molecular relativamente alto, os poliisocianatos monoméricos são preferivelmente usados em um excesso estequiométrico grande em relação
 20 aos polióis. Uma razão de NCO:OH de 2:1 a 10:1 ou 3:1 a 7:1 pode ser usada, por exemplo.

A reação pode ser realizada, por exemplo, na presença de solventes. Basicamente, os solventes adequados são qualquer um dos solventes tipicamente usados na química de poliuretano, mais particularmente
 25 ésteres, cetonas, hidrocarbonetos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarbonetos aromáticos. Os exemplos de tais solventes são cloreto de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butila, acetato de amila, acetato de isobutila, metil isobutil cetona, metoxiacetato de butila, cicloexano, cicloexanona, diclorobenzeno, dietil cetona, diisobutil cetona, dioxano,

acetato de etila, acetato de éter monobutílico de etileno glicol, monoacetato de etila de etileno glicol, acetato de 2-etil hexil, glicol diacetato, heptano, hexano, acetato de isobutila, isooctano, acetato de isopropila, metil etil cetona, tetraidrofurano ou tetracloroetileno ou misturas de dois ou mais dos
5 solventes mencionados. Se os componentes da reação são eles próprios líquidos ou se pelo menos um ou mais dos componentes da reação formam uma solução ou dispersão de outro, componentes de reação insuficientemente líquidos, não existe absolutamente nenhuma necessidade par ao uso de solventes. Uma reação sem solvente é preferida para o propósito da invenção.

10 Para acelerar a reação, a temperatura é normalmente aumentada. Por exemplo, a mistura de reação pode ser aquecida em torno de 40 a 80 graus C. A reação exotérmica que começa fornece então um aumento na temperatura. A temperatura da mistura de reação é mantida a cerca de 70 a cerca de 110 graus C, por exemplo a cerca de 85 a 95 graus C ou mais
15 particularmente a cerca de 75 a cerca de 85 graus C. Se necessário, a temperatura pode ser regulada pelos meios externos adequados, por exemplo aquecimento ou esfriamento.

Os catalisadores amplamente usados na química de poliuretano podem ser opcionalmente adicionados à mistura de reação para acelerar a
20 reação. Dilaurato de dibutil estanho ou diazabisciclooctano (DABCO) podem ser adicionados, por exemplo. Onde é desejado usar um catalisador, o catalisador é no geral adicionado à mistura de reação em uma quantidade de cerca de 0,001% em peso ou cerca de 0,01 a cerca de 0,2% em peso, com base na mistura como um todo.

25 O tempo de reação depende do poliol usado, o poliisocianato monomérico, a temperatura de reação e o catalisador presente, se algum. O tempo de reação total é tipicamente, por exemplo, cerca de 30 minutos a cerca de 20 horas.

Um teor baixo de poliisocianato monomérico no pré-polímero

de poliuretano pode ser obtido, se desejado, pela remoção do poliisocianato monomérico do produto de reação depois a reação de pelo menos um poliisocianato monomérico com pelo menos um poliol. A etapa de purificação pode ser realizada pelos métodos conhecidos por si mesmo, tais como
5 destilação, extração, cromatografia ou cristalização e combinações dos mesmos.

O produto obtido deste modo é um pré-polímero de poliuretano com um teor baixo de poliisocianato monomérico que porta pelo menos dois grupos terminais de isocianato.

10 Em uma forma de realização da invenção, o pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato pertence ao grupo de pré-polímero de poliuretanos terminados em NCO obtidos pela reação de polióis com IPDI, MDI, HDI e/ou TDI.

15 Em uma outra forma de realização, o pré-polímero de poliuretano pertence ao grupo de pré-polímeros de PU terminados em NCO obtidos pela reação de uma mistura de um poliéter poliol e/ou poliéster poliol tendo um peso molecular de cerca de 800 a cerca de 2.000 e um poliéter poliol e/ou poliéster poliol tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 700 com PDI, MDI, HDI e/ou TDI.

20 A razão molar entre o poliisocianato e o poliol pode ser calibrada em um tal modo que, depois a reação destes componentes, o pré-polímero de PU pode ainda, por exemplo, conter de 1 a 30% em peso ou alternativamente de 1 a 20% em peso de grupos NCO livres.

25 O pré-polímero de poliuretano contendo grupos NCO livres podem ser depois misturados com os outros componentes de adesivo reativo. Em uma forma de realização, o adesivo reativo é um adesivo de duas partes, em que o pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato é mantido separado (como Parte A) da Parte B (contendo o endurecedor contendo hidrogênio ácido) até curto tempo antes do adesivo ser usado para unir dois

ou mais substratos juntos.

O adesivo reativo adicionalmente contém pelo menos um dos seguintes compostos (met)acrilato-funcionalizado: poliéster (met)acrilatos contendo grupos funcionais de hidroxila, adutos de resinas poli-(met)acrílicas
5 funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos, (met)-acrilatos de polibutadieno e polioxialquilenos éter mono(met)acrilatos. As misturas de um ou mais destes compostos podem estar presentes. Na forma de realização da invenção onde o adesivo é utilizado como um adesivo de duas partes, o(s) composto(s) funcionalizado(s) em (met)acrilato podem ser misturados com
10 uma ou ambas as partes (isto é, Parte A e/ou Parte B) de adesivo reativo. Em uma forma de realização, o composto funcionalizado em (met)acrilato contém dois ou mais grupos hidroxila por molécula e está presente apenas na Parte B de adesivo reativo.

Os poliéster (met)acrilatos contendo grupos funcionais de
15 hidroxila adequados incluem aquelas substâncias que compreendem uma cadeia principal de poliéster (que pode ser linear ou ramificada) e que contém pelo menos um grupo (met)acrilato e pelo menos um grupo -OH (que não faz parte de um grupo do ácido carboxílico) por molécula.

Em uma forma de realização, tais poliéster (met)acrilatos
20 podem ser obtidos pela reação de um poliéster poliol contendo dois ou mais grupos hidroxila por molécula com menos do que uma quantidade estequiométrica de ácido acrílico, ácido metacrílico ou um derivado reativo destes (por exemplo, um éster alquílico C_1-C_3 ou um haleto de acila) tal que apenas esterificação parcial dos grupos hidroxila ocorre. Em uma forma de
25 realização preferida, entretanto, o (met)acrilato de poliéster contendo pelo menos um grupo hidroxila por molécula é obtido pela reação de um (met)acrilato de poliéster contendo pelo menos um grupo (met)acrilato e pelo menos um grupo do ácido carboxílico ($-CO_2H$) por molécula com um epóxido ou mistura de epóxidos (tal (met)acrilato de poliéster pode ser presente como

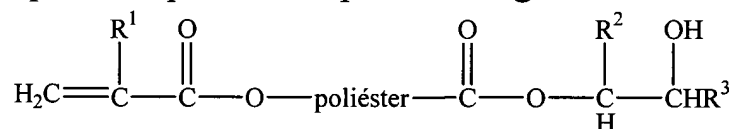
um componente de uma mistura contendo outros compostos, tais como poliéster (met)acrilatos que não contém nenhum grupo de ácido carboxílico). Em uma forma de realização, o epóxido é um mono-epóxido. Em uma outra forma de realização, o epóxido é um éter mono-glicídico de um álcool alifático. Ainda em uma outra forma de realização, o álcool alifático pode ser, por exemplo, um álcool alifático C8 a C22 (por exemplo, uma cadeia reta e/ou ramificada e/ou álcool alicíclico) ou mistura destes. Alternativamente, o epóxido seria um mono-epóxido alifático tendo um grupo epóxi em uma extremidade da molécula e um grupo hidroxila em uma outra extremidade da molécula, com 2 a 22 (por exemplo, grupos de 4 a 20 ou de 6 a 18) metileno (CH_2) ligando estes dois grupos funcionais. Quando incorporado nos adesivos da presente invenção, o poliéster (met)acrilatos deste modo obtidos ajudam a melhorar a flexibilidade e propriedades adesivas de adesivos quando curados.

O (met)acrilato de poliéster contendo pelo menos um grupo (met)acrilato e pelo menos um grupo do ácido carboxílico ($-\text{CO}_2\text{H}$) por molécula pode ser reagido com o epóxido usando quaisquer condições adequadas eficaz para fazer com que o grupo do ácido carboxílico abra o anel do grupo epóxi do epóxido. Por exemplo, se a mistura de reagentes é sólida ou altamente viscosa na temperatura de reação desejada, a mesma é preferivelmente dissolvida em um solvente adequado ou em um diluente reativo (isto é, um diluente que é capaz de ser polimerizado ou curado quando irradiado) que pode ser deixado no produto de reação obtido. A temperatura de reação será dependente dos reagentes usados, entre outros fatores, mas tipicamente será de cerca de 80 a cerca de 140 graus C. A reação pode ser conduzida na presença de um catalisador adequado tal como, por exemplo, fosfina terciária, amina terciária, alcóxido metálico, haleto de tetraalquil amônio, ou sal de cromo (III). Falando no geral, será desejável utilizar uma razão estequiométrica de epóxi: ácido carboxílico de cerca de 0,8:1 a cerca de 1:0,8 ou cerca de 1:1. Em uma forma de realização da invenção, todos ou

essencialmente todos os grupos de ácido carboxílico funcionais no (met)acrilato de poliéster são reagidos com o epóxido. Entretanto, também é possível reagir apenas uma porção dos grupos de ácido carboxílico.

Em uma forma de realização da invenção, o reagente de (met)acrilato de poliéster é um (met)acrilato de poliéster clorado (preparado, por exemplo, pela reação de (em uma reação de esterificação) ácido acrílico ou ácido metacrílico com um poliéster funcional em hidróxi clorado obtidos pela polimerização por condensação de um ou mais ácidos policarboxílicos contendo cloreto ou anidridos ou ésteres destes, tais como anidrido clorídrico, com um ou mais polióis. O (met)acrilato de poliéster contém pelo menos alguns grupos residuais de ácido carboxílico que reage com epóxido. Por exemplo, o poliéster acrilato clorado vendido pela Sartomer Company sob a marca comercial de CN 738 pode ser utilizado como um material de partida na reação com epóxido.

Para ilustrar uma forma de realização da invenção, o (met)acrilato de poliéster pode corresponder à seguinte estrutura geral:



em que R^1 é H ou CH_3 , “poliéster” é uma porção de poliéster obtida, por exemplo, pela polimerização por condensação de um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais dióis, como previamente aqui descritos em conexão com o poliéster polióis usados para preparar o pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato, R^2 é H ou um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ e R^3 é H, um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ou $\text{-CH}_2\text{OR}^4$, onde R^4 é um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$. Em uma forma de realização, a porção de poliéster contém átomos de cloro (isto é, a porção de poliéster é clorado). Como estará evidente a uma pessoa de habilidade na técnica, os grupos terminais da porção “poliéster” na estrutura estabelecida acima será derivado dos dióis utilizados na síntese do poliéster (por exemplo, onde o diol é 1,4-butanodiol, o grupo terminal será -

CH₂CH₂CH₂CH₂O-).

Embora não seja necessário para o adesivo de laminação conter qualquer poliéster (met)acrilatos contendo grupos funcionais de hidroxila, em certas formas de realização da invenção o adesivo conterà de
5 cerca de 5 a cerca de 40% em peso ou cerca de 15 a cerca de 30% em peso de um ou mais poliéster (met)acrilatos contendo grupos funcionais de hidroxila.

Como mencionado previamente, os adesivos da presente invenção podem conter um ou mais adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos. Tais adutos foram
10 descobertos fornecer melhoras significantes na resistência à tração do adesivo curado a 100% de alongamento, além de realçar as propriedades adesivas. Os adutos adequados de resinas poli(met)acrílicas funcionalizados em epóxi e ácidos (met)acrílicos incluem os produtos obtidos pela reação de resinas poli(met)acrílicas que portam um ou mais grupos epóxi com ácido acrílico
15 e/ou ácido metacrílico. O ácido metacrílico abre o anel do grupo epóxi, criando deste modo um grupo (met)acrilato funcional ligado à resina poli(met)acrílica cadeia principal. O aduto também contém um ou mais grupos hidroxila como um resultado da abertura do anel do grupo epóxi.

A resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi pode ser
20 qualquer polímero ou copolímero formados pela copolimerização de monômeros etilenicamente insaturados, pelo menos um dos quais é um monômero (met)acrílico contendo um grupo epóxi. Os monômeros (met)acrílicos adequados contendo um grupo epóxi incluem, por exemplo, acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila e misturas dos mesmos. Os
25 monômeros adequados para a copolimerização com o(s) monômero(s) (met)acrílico(s) contendo grupo epóxi incluem (met)acrilatos de alquila tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilatos de butila, (met)acrilato de 2-etilexila, (met)acrilato de cicloexila, (met)acrilato de tetraidrofurfurila, (met)acrilatos de bornila, vinil arenos tais como estireno e

alfa metil estireno, (met)acrilonitrila, olefinas tais como etileno e propileno e outros. A resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi pode ser preparada por um variedades de métodos. Por exemplo, um iniciador de radical livre pode ser usado para induzir a polimerização de monômero ou mistura de monômero.

A resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi, por exemplo, pode ser uma resina poliacrílica funcional em glicidila. Tais resinas fornecem adesão, a flexibilidade, resistência a atração e resistência química excelentes. Os adutos do ácido (met)acrílico preparados a partir deste no geral tem solubilidade excelente monômeros polimerizáveis pela exposição à luz UV habitualmente usados assim como endurecedores de poliol, tornando-os especialmente adequados para o uso nos adesivos de cura dupla da presente invenção. As resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi deste tipo podem ser, por exemplo resinas de peso molecular relativamente baixo na forma de granulados tendo pontos de amolecimento de cerca de 90 a cerca de 110 graus C, uma temperatura de transição vítrea de cerca de 70 a cerca de 75 graus C e um peso equivalente de epóxi de cerca de 250 a cerca de 350. A temperatura de amolecimento preferivelmente é alta o bastante para fornecer estabilidade, mas baixa o bastante para permitir bom fluxo.

A resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi e o ácido (met)acrílico podem ser reagidos usando quaisquer condições adequadas eficazes para fazer com que o grupo do ácido carboxílico do ácido (met)acrílico abra o anel do grupo epóxido da resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi. Por exemplo, se a resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi é sólida ou altamente viscosa na temperatura de reação desejada, a mesma é preferivelmente dissolvida em um solvente adequado. O solvente pode ser, por exemplo, um diluente reativo tal como TPGDA que é estável na temperatura de reação e que não necessita ser removido do produto de reação antes de formular o produto da reação nos

adesivos de cura dupla da presente invenção. A temperatura de reação será dependente dos reagentes usados, entre outros fatores, mas tipicamente será de cerca de 80 a cerca de 140 graus C. A reação pode ser conduzida na presença de um catalisador adequado tal como, por exemplo, fosfina terciária, amina terciária, alcóxido metálico, haleto de tetralaquil amônio, ou sal de cromo (III). Falando no geral, será desejável utilizar uma razão estequiométrica de epóxi:ácido carboxílico de cerca de 0,8:1 a cerca de 1:0,8 ou de cerca de 1:1. Em uma forma de realização da invenção, todos ou essencialmente todos dos grupos funcionais em epóxido na resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi são reagidos com o ácido (met)acrílico.

Embora não seja necessário para o adesivo de laminação conter quaisquer adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos, em certas formas de realização da invenção o adesivo conterà de cerca de 1 a cerca de 25% em peso ou cerca de 2 a cerca de 15% em peso de um ou mais adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos.

O (met)acrilato de polibutadieno que pode estar presente no adesivo de laminação curável por radiação pode ser qualquer polibutadieno que foi modificado ou derivado de modo a ligar um ou mais grupos funcionais em acrilato e/ou metacrilato na cadeia polimérica do polibutadieno. Os grupos (met)acrilatos funcionais podem estar, por exemplo nas posições terminais do polibutadieno e/ou podem estar ligados ao longo da cadeia principal linear do polibutadieno. Tipicamente, o (met)acrilato de polibutadieno terá um peso molecular numérico dentro da faixa de cerca de 1000 a cerca de 6000.

Os (met)acrilatos de polibutadieno adequados podem ser sintetizados usando qualquer um dos métodos conhecidos na técnica. Por exemplo, um processo que compreende uma reação de transesterificação entre

uma resina de polibutadieno alcoxilada terminada em hidroxila e um éster de (met)acrilato de peso molecular baixo pode ser usado, como descrito, por exemplo, na WO 2005/023887. Os (met)acrilatos de polibutadieno contendo grupos hidroxila livres podem ser obtidos pela reação de um polibutadieno terminado em hidróxi com um anidrido para formar um derivado de polibutadieno terminado em carboxila e depois reagir o derivado com um epóxido tal como metacrilato de glicidila, como descrito, por exemplo, na Pat. U.S. Nº 5.587.433. Alternativamente, o (met)acrilato de polibutadieno pode ser preparado pela reação de um polibutadieno terminado em hidroxila com ácido (met)acrílico ou um derivado reativo destes tal como um éster alquílico inferior ou haleto ácido. Ainda um outro método seria reagir um polibutadieno terminado em hidroxila com um excesso de um diisocianato para formar um pré-polímero terminado em NCO e depois reagir o pré-polímero com um (met)acrilato funcionalizado em hidróxi tal como acrilato de hidroxipropila.

Embora não seja necessário para o adesivo de laminação conter qualquer (met)acrilato de polibutadieno, em certas formas de realização da invenção o adesivo conterá de cerca de 0,1 a cerca de 15% em peso ou de cerca de 0,5 a cerca de 5% em peso de um ou mais (met)acrilatos de polibutadieno.

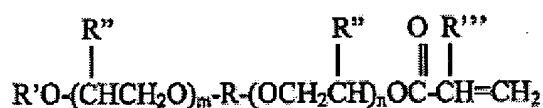
Os adesivos da presente invenção podem ser formulados usando um ou mais (met)acrilatos de polibutadieno a partir de fontes comerciais, tais como, por exemplo, dimetacrilatos de polibutadieno CN301 e CN303 da Sartomer Company, diacrilatos de polibutadieno CN302 e CN307 da Sartomer Company, ou RICACRYL 3500, RICACRYL 3801 ou RICACRYL 3100 da Sartomer Company.

Os adesivos da presente invenção podem conter um ou mais polioxialquilenos éter mono(met)acrilatos. Tais compostos funcionalizados em (met)acrilato podem ser descritos no geral como compostos curáveis por

radiação contendo dois ou mais grupos de oxialquileno assim como um grupo metacrilato ou acrilato por molécula. Os grupos de oxialquileno podem ser oxietileno, oxipropileno (linear ou ramificado), oxibutileno (linear ou ramificado) ou semelhante ou combinações dos mesmos.

5 Estes tipos de compostos são conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, na Pat. Dos Estados Unidos N^{os} 4.876.384, 5.053.554, 5,110.889, 5.159.119, 5.243.085 e 5.292.965, cada uma das quais é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Os polioxialquileno éter mono(met)acrilatos adequados também estão disponíveis de fontes comerciais
10 tais como a Sartomer Company e Cognis Corporation.

Os polioxialquileno éter mono(met)acrilatos ilustrativos que podem ser utilizados na presente invenção incluem compostos tendo a seguinte estrutura geral:



onde R é C₂-C₁₀, preferivelmente C₂-C₆ (linear, cíclico ou
15 ramificado, aromático, aralifático ou preferivelmente alifático, tal como -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, ou -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, derivados por exemplo de etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, cicloexanodimetanol), R' é C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₆ (linear, cíclico ou
20 ramificado, aromático, aromático ou preferivelmente alifático, tal como metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, amila ou n-hexila), os grupos R'' são os mesmos ou diferentes e são selecionados de H, CH₃, ou CH₃CH₂, R''' é H ou CH₃, m é 0 a 6, n é 0 a 6 e m + n é pelo menos 1 e preferivelmente não maior do que cerca de 6.

25 Os polioxialquileno éter mono(met)acrilatos específicos adequados para o uso na presente invenção incluem, por exemplo:

Mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol mono-metóxi propoxilado e/ou etoxilado contendo uma média de cerca de 2 a cerca de 6 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno reagidos por molécula.

5 Mono(met)acrilato de neopentil glicol mono-metóxi propoxilado e/ou etoxilado contendo uma média de cerca de 2 a cerca de 6 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno reagidos por molécula.

Mono(met)acrilato de trans-1,4-cicloexano dimetanol mono-metóxi propoxilado e/ou etoxilado contendo uma média de cerca de 2 a cerca de 6 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno reagidos por molécula.

10 Mono(met)acrilato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol mono-metóxi propoxilado e/ou etoxilado contendo uma média de cerca de 2 a cerca de 6 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno reagidos por molécula.

Mono(met)acrilato de mono-metóxi dietileno glicol.

15 Mono(met)acrilato de mono-etóxi dietileno glicol (também conhecido como acrilato de 2-(2-etoxietóxi) etila).

Mono(met)acrilato de mono-butóxi dietileno glicol.

Mono(met)acrilato de mono-propóxi dietileno glicol.

Mono(met)acrilato de mono-metóxi tripropileno glicol (por exemplo, PHOTOMER 8061, disponível da Sartomer Company).

20 Mono(met)acrilatos mono-tetraidrofuril propoxilados e/ou etoxilados, contendo uma média de 2 a cerca de 6 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno reagidos por molécula.

25 Monoacrilato de propoxilato de neopentilglicol (2) metiléter é especialmente preferido para o uso na presente invenção, visto que o mesmo atua como um excelente agente de umectação. Este monoacrilato é vendido pela Cognis Corporation sob a marca PHOTOMER 8127.

Embora não seja necessário para o adesivo de laminação conter qualquer polioxialquilenos éter mono(met)acrilato, em certas formas de realização da invenção o adesivo conterá de cerca de 0,1 a cerca de 20% em

peso ou cerca de 0,5 a cerca de 10% em peso de um ou mais polioxialquilenos éter mono(met)acrilatos.

Além de um ou mais dos compostos funcionalizados em (met)acrilato descritos acima, os adesivos reativos de acordo com a invenção
5 podem adicionalmente conter pelo menos um outro tipo de composto que tenha pelo menos um e preferivelmente dois grupos funcionais polimerizáveis pela exposição à luz UV ou feixes de elétron (a seguir aludido como “composto curável por radiação auxiliar”). Tal composto curável por radiação auxiliar contém pelo menos um grupo com uma ligação dupla olefinicamente
10 insaturada como o(s) grupo(s) funcional(is) polimerizável(is) pela exposição à luz UV ou feixes de elétron.

Acrilato ou metacrilato ésteres com uma funcionalidade de dois ou mais são particularmente adequados como o composto curável por radiação auxiliar. Acrilato ou metacrilato ésteres tais como estes incluem, por
15 exemplo, ésteres de ácido acrílico ou metacrílico com polióis aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos e acrilato ésteres de poliéter alcoóis.

Qualquer um do grande número de polióis já previamente descritos como polióis para a produção do pré-polímero de poliuretano pode ser usado como polióis para a produção de um acrilato ou metacrilato éster
20 adequados para o uso como um composto curável por radiação auxiliar.

Acrilato ésteres de polióis alifáticos contendo de 2 a cerca de 40 átomos de carbono incluem, por exemplo, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilol propano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol e (met)acrilato ésteres de sorbitol
25 e outros alcoóis de açúcar. Estes (met)acrilato ésteres de dióis alifáticos ou cicloalifáticos podem ser modificados com um éster alifático ou um óxido de alquilenos. Os acrilatos modificados por um éster alifático compreendem, por exemplo, di(met)acrilato de hidroxipivalato de neopentil glicol, di(met)acrilatos de hidroxipivalato de neopentil glicol modificados por

caprolactona e outros. Os compostos de acrilato modificados por óxido de alquilenos incluem, por exemplo, di(met)acrilatos de neopentil glicol modificados por óxido de etileno, di(met)acrilatos de neopentil glicol modificados por óxido de propileno, di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol
5 modificado por óxido de etileno ou di(met)acrilatos de hexano-1,6-diol modificado por óxido de propileno ou misturas de dois ou mais destes.

Os monômeros de acrilato com base nos poliéter polióis incluem, por exemplo, (met)acrilatos modificados por neopentil glicol, di(met)acrilatos de trimetilol propano, polietileno glicol di(met)acrilatos,
10 di(met)acrilatos de polipropileno glicol e outros. Os monômeros de acrilato trifuncional e superior compreendem, por exemplo, tri(met)acrilato trimetilol propano, tri- e tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)-acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)-acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado por
15 caprolactona, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tris[(met)acriloxyetil]-isocianurato, tris[(met)acriloxyetil]-isocianuratos modificados por caprolactona ou tetra(met)acrilato de trimetilol propano ou misturas de dois ou mais destes. Diacrilato de di-, tri- e tetrapropileno glicol, propoxilato di(met)acrilato de neopentil glicol, tri(met)acrilato de trimetilol propano,
20 monoetoxitri(met)acrilato de trimetilolpropano e triacrilato de pentaeritritol podem ser particularmente mencionados.

Os (met)acrilato ésteres com base em polióis contendo grupos uretano podem ser produzidos pela reação dos polióis já mencionados com os poliisocianatos monoméricos já mencionados para formar pré-polímeros de
25 poliuretano pelo menos parcialmente terminados em OH que são esterificados com ácido (met)acrílico para formar os mono- ou diésteres correspondentes.

Em uma forma de realização particular, um composto obtido pela reação de um poliisocianato ou um pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato com um composto contendo pelo menos tanto

um grupo (met)acrilato quanto pelo menos um grupo funcional contendo hidrogênio ácido (tal como um grupo hidroxila) pode ser utilizado como um composto curável por radiação auxiliar. Um ou mais grupos de isocianato residuais (não reagidos) podem estar presentes em tal composto.

5 Os compostos curáveis por radiação auxiliares que são escoáveis (líquidos) na temperatura ambiente, especialmente mono-ésteres de ácido acrílico ou metacrílico, são particularmente adequados como os chamados diluentes reativos nos adesivos reativos da presente invenção. Os compostos particularmente adequados são, por exemplo, os acrilatos ou
10 metacrilatos de monoalcoóis aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos, lineares ou ramificados C₄₋₂₀ ou de éter alcoóis correspondentes, por exemplo acrilato de n-butila, acrilato de 2-etilexila, acrilato de octila/decila, acrilato de isobornila, acrilato de 3-metoxibutila, acrilato de 2-fenoxietila, acrilato de benzila ou acrilato de 2-metoxipropila.

15 Os componentes curáveis por radiação (isto é, a quantidade total de composto(s) funcionalizado(s) em (met)acrilato mais o(s) composto(s) curável(is) por radiação auxiliar(es), se algum) podem compor tanto quanto cerca de 80% em peso de adesivo reativo de acordo com a invenção, mas preferivelmente menos, por exemplo, cerca de 40% em peso ou
20 menos, cerca de 30% em peso ou menos ou cerca de 20% em peso ou menos. O uso de quantidades menores é igualmente possível. Assim, o adesivo reativo de acordo com a invenção também pode conter apenas 10% em peso ou uma quantidade de cerca de 0,5 a cerca de 8% em peso de componentes curáveis por radiação.

25 Além de um ou mais pré-polímeros de PU, um ou mais compostos curáveis por radiação e um ou mais endurecedores, o adesivo reativo pode conter pelo menos um fotoiniciador que inicia a polimerização de ligações duplas olefinicamente insaturadas sob irradiação UV.

Conseqüentemente, um fotoiniciador capaz de iniciar a

polimerização por radical de ligações duplas olefinicamente insaturadas na exposição à luz com um comprimento de onda de cerca de 215 a cerca de 480 nm pode ser usado. Em princípio, quaisquer fotoiniciadores comercialmente disponíveis que sejam compatíveis com o adesivo de acordo com a invenção, isto é, que forma pelo menos misturas substancialmente homogêneas, podem ser usados como fotoiniciadores para o propósito da presente invenção.

Os fotoiniciadores adequados incluem, por exemplo, fotoiniciadores do tipo óxido de fosfina e fotoiniciadores tipo alfa-hidroxiceto.

Os fotoiniciadores de peso molecular baixo convencionais podem contribuir para a formação de “migrações” nos laminados. As migrações incluem os próprios fotoiniciadores presentes no adesivo reativo e também fragmentos dos fotoiniciadores que podem ser formados na exposição do adesivo à luz UV. Em certas circunstâncias, por exemplo na produção de laminados intencionados para a embalagem de alimentos, a presença de compostos migráveis no adesivo reativo deve ser evitada. O teor de compostos migráveis no adesivo reativo de acordo com a invenção no geral podem ser mais reduzido se o fotoiniciador tiver um peso molecular que torne a migração muito difícil ou mesmo impossível.

Conseqüentemente, em uma forma de realização preferida, o adesivo reativo pode conter um ou mais fotoiniciadores com um peso molecular de mais do que cerca de 200 g/mol. Os fotoiniciadores comercialmente disponíveis que atingem a exigência são, por exemplo, IRGACURE 651, IRGACURE 369, IRGACURE 907, IRGACURE 784, SPEEDCURE EDB e SPEEDCURE ITX.

Entretanto, os fotoiniciadores que atingem a exigência estabelecida acima com respeito ao seu peso molecular também podem ser obtidos pela reação de um fotoiniciador de peso molecular baixo contendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido, por exemplo, um grupo amino ou

um grupo OH, com um composto de peso molecular alto contendo pelo menos um grupo isocianato, fornecendo deste modo um fotoiniciador ligado a polímero. Compostos contendo mais do que uma molécula fotoiniciadora, por exemplo, duas, três ou mais moléculas fotoiniciadoras, podem ser usados como o fotoiniciador. Compostos tais como estes podem ser obtidos, por exemplo, pela reação de polióis com poliisocianatos adequados e fotoiniciadores contendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido.

Os polióis adequados são qualquer um dos polióis mencionados acima, mas especialmente neopentil glicol, glicerol, trimetilol propano, pentaeritritol e os produtos da alcoxilação destes com óxidos de alquilenos C₂₋₄. Outros polióis adequados são os produtos da reação de alcoóis triídricos com caprolactona, por exemplo, o produto de reação de trimetilol propano com caprolactona.

Em uma outra forma de realização da presente invenção, o adesivo contém um fotoiniciador obtido pela reação de um álcool pelo menos triídrico com caprolactona para formar uma policaprolactona contendo pelo menos três grupos OH com um peso molecular de cerca de 300 a cerca de 900 e depois ligando a policaprolactona à 1-[4-(2-hidróxi-etóxi)-fenil]-2-hidróxi-2-metilpropan-1-ona por meio de um poliisocianato monomérico.

Os poliisocianatos monoméricos adequados para a reação com os polióis mencionados são, por exemplo, qualquer um dos poliisocianatos monoméricos mencionados no presente relatório descritivo. Entretanto, o 2,4-isômero e o 2,6-isômero de diisocianato de tolueno (TDI) são particularmente preferidos, os isômeros sendo usados na sua forma pura ou na forma de uma mistura.

Os fotoiniciadores adequados para produzir os fotoiniciadores ligados ao polímero são quaisquer fotoiniciadores que contêm um átomo de hidrogênio ácido. 1-[4-(2-hidroxietóxi)-fenil]-2-hidróxi-2-metilpropan-1-ona (IRGACURE 2959), que tem um grupo OH primário, pode ser utilizado, por

exemplo.

Os fotoiniciadores usados também podem ser preparados usando-se uma quantidade pequena de moléculas fotoiniciadoras contendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido na produção do pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato. Deste modo, o fotoiniciador é
5 ligado a uma molécula do pré-polímero de PU.

O fotoiniciador também pode ser ligado a uma cadeia polimérica, por exemplo ao pré-polímero, pela adição do fotoiniciador contendo um grupo funcional correspondente ao adesivo reativo na forma monoméricas e depois reagindo-o com um componente polimérico correspondente, por exemplo pré-polímero PU, por exemplo durante a
10 armazenagem do adesivo reativo.

Também é possível fornecer o fotoiniciador com um grupo funcional polimerizável pela exposição à luz UV ou a feixes de elétron, caso este em que o grupo funcional polimerizável pela exposição à luz UV ou a feixes de elétron pode ser ligado ao fotoiniciador, por exemplo pela reação do fotoiniciador com um ácido carboxílico insaturado. Os ácidos carboxílicos adequados insaturados são, por exemplo, ácido acrílico e ácido metacrílico. Os produtos da reação de IRGACURE 2959 com ácido acrílico ou ácido
15 metacrílico são adequados para o propósito da invenção, por exemplo.

Conseqüentemente, um composto que contém tanto um fotoiniciador quanto um grupo funcional polimerizável pela exposição à luz UV ou a feixes de elétron ou um grupo funcional capaz de reagir com um composto contendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido pode ser usado
20 como um componente de adesivo reativo da presente invenção.

O adesivo reativo de acordo com a invenção pode conter um ou mais fotoiniciadores em uma quantidade de 0 a 15% em peso, com base no adesivo reativo como um todo.

De modo a ter o adesivo reativo desenvolvendo uma certa força

final muito rapidamente, isto é, endurecendo a uma taxa de endurecimento alta, por exemplo para permitir que os materiais unidos sejam rapidamente ainda processados, é desejável incorporar um endurecedor contendo hidrogênio ácido no adesivo reativo. Em uma forma de realização, o endurecedor (que compreende
5 toda ou uma porção da parte A) é mantida separada do pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato (que compreende toda ou uma porção da Parte B) até curto tempo antes do adesivo ser usado. Um adesivo de duas partes é por meio deste fornecido pela presente invenção se assim desejado.

Conseqüentemente, a presente invenção também diz respeito a
10 um adesivo reativo que, na forma de um adesivo reativo de duas partes, contém como endurecedor até 60% em peso de um composto contendo pelo menos dois grupos funcionais cada um tendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido. O peso molecular médio numérico do endurecedor está na faixa de 50 a 10.000 g/mol, alternativamente na faixa de 50 a 6.000 g/mol e
15 mais particularmente na faixa de 50 a 3.000 g/mol. O endurecedor é preferivelmente um composto contendo pelo menos dois grupos funcionais cada um tendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido ou uma mistura de dois ou mais de tais compostos que são capazes de reagir com os grupos de isocianato do pré-polímero de PU.

20 Os grupos funcionais adequados tendo pelo menos um átomo de hidrogênio ácido que são reativos com os grupos isocianatos funcionais do pré-polímero de PU são, em particular, grupos amino primário ou secundário, grupos mercapto ou grupos OH.

O endurecedor é no geral usado em uma quantidade no
25 adesivo reativo tal que a razão de grupos de isocianato no pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato para grupos de hidrogênio ácido do endurecedor é cerca de 5:1 a cerca de 1:1 e mais particularmente cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

O adesivo reativo de acordo com a invenção pode, em uma

forma de realização, conter pelo menos um composto que porta pelo menos dois grupos OH por molécula como um endurecedor, a seguir aludido como um “endurecedor de poliol”.

Os compostos úteis como endurecedores de poliol no geral
5 têm uma funcionalidade (número de grupos hidroxila por molécula) de pelo menos cerca de dois. O endurecedor de poliol pode conter uma certa porcentagem de compostos com uma funcionalidade mais alta, por exemplo com uma funcionalidade de três, quatro ou mais. A funcionalidade total (média) do componente de endurecedor de poliol usado nos adesivos da
10 presente invenção pode ser, por exemplo, de cerca de dois (por exemplo, onde apenas compostos difuncionais são usados como o endurecedor de poliol) ou mais, por exemplo, cerca de 1,2, 2,2, 2,5, 2,7 ou 3. O componente endurecedor de poliol pode ter uma funcionalidade ainda mais alta, por exemplo de cerca de quatro ou mais.

15 Qualquer um dos polióis mencionados no presente relatório descritivo em conexão com a preparação do pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato pode ser usado como o endurecedor de poliol.

O adesivo reativo de acordo com a invenção no geral tem uma viscosidade de 100 mPa.s a 26.000 mPa.s a 70 graus C (viscosidade Brookfield,
20 Viscosímetro Digital RVT DV-II, fuso 27) imediatamente depois da mistura dos componentes do adesivo. Em certas formas de realização da invenção, a viscosidade do adesivo é selecionada de modo que o adesivo tem uma viscosidade nas temperaturas de aplicação típicas de cerca de 1.000 mPa.s a cerca de 5.000 mPa.s (viscosidade Brookfield, Viscosímetro Digital RVT DV-
25 III, fuso 27). As temperaturas de aplicação típicas são, por exemplo, de cerca de 25 a cerca de 70 graus C na produção de películas de empacotamento flexível, cerca de 70 a cerca de 80 graus C na laminação de películas de alto brilho e cerca de 80 a cerca de 130 graus C em aplicações têxteis.

O adesivo reativo de acordo com a invenção pode

opcionalmente conter aditivos além dos outros componentes aqui descritos. Os aditivos podem compor tanto quanto cerca de 50% em peso de adesivo como um todo.

Os aditivos adequados para o uso de acordo com a invenção incluem, por exemplo, plastificantes, catalisadores (por exemplo, substâncias capazes de realçar a taxa de reação entre o poliuretano funcionalizado em isocianato e o endurecedor), estabilizadores, antioxidantes, promotores de adesão, agentes anti-espumantes, agentes de ligação, pigmentos e enchedores. Em formas de realização preferidas da invenção, o adesivo é livre ou essencialmente livre de qualquer ou todos dos seguintes tipos de aditivos: solventes não reativos, plastificantes, compostos contendo isocianato monomérico.

Os plastificantes opcionais usados incluem, por exemplo, plastificantes com base no ácido ftálico, mais especialmente dialquil ftalatos, incluindo ésteres do ácido ftálico que foram esterificados com um álcool linear contendo cerca de 6 a cerca de 14 átomos de carbono. Diisononil ou diisotridecil ftalato podem ser utilizados, por exemplo.

Outros plastificantes adequados incluem plastificantes de benzoato, por exemplo, benzoato de sacarose, dibenzoato de dietileno glicol e/ou benzoato de dietileno glicol, em que em torno de 50 até em torno de 95% de todos os grupos hidroxila foram esterificados, plastificantes de fosfato, por exemplo, t-butil fenil difenil fosfato, polietileno glicóis e derivados dos mesmos, por exemplo éteres difenílicos de poli(etileno glicol), derivados de resina líquida, por exemplo, os ésteres metílicos de resina hidrogenada, óleos vegetais e animais, por exemplo glicerol ésteres de ácido graxo e produtos de polimerização dos mesmos.

Os estabilizantes ou antioxidantes adequados para o uso como aditivos de acordo com a presente invenção incluem fenóis, fenóis estericamente impedidos de peso molecular alto, fenóis polifuncionais, fenóis contendo enxofre e fósforo ou aminas. Os fenóis adequados para o uso como

aditivos de acordo com a invenção são, por exemplo, hidroquinona, éter metílico de hidroquinona, 2,3-(di-terc-butil)-hidroquinona, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) benzeno; butil hidroxitolueno (BHT), tetrakis-3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol; 5 n-octadecil-3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4-metileno-bis-(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4-tiobis-(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-terc-butilfenol; 2,6-di-terc-butil-n-metilfenol; 6-(4-hidroxifenóxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triazina; fosfonatos de di-n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzila; 2-(n-octiltio)-etil-3,5-diterc-butil-4-hidroxibenzoato; e hexa[3-(3,5-diterc-butil-4-10 hidroxifenil)-propionato de sorbitol]; e aminas tais como p-hidroxidifenilamina, N,N'-difenilenodiamina ou fenotiazina.

O adesivo reativo de acordo com a invenção pode adicionalmente conter um ou mais promotores de adesão. Os promotores de adesão são substâncias que melhoram a força da ligação entre um adesivo e 15 uma superfície de substrato. Os promotores de adesão típicos incluem, por exemplo, comonômeros etileno/acrilamida, isocianatos poliméricos, compostos de organossilício reativos e derivados de fósforo. Os derivados de fósforo divulgados na WO 99/64529 (página 7, linha 14 até a página 9, linha 5), por exemplo fosfato de 2-metacriloiloxietila, bis-2- (metacriloiloxietil)- 20 fosfato ou misturas dos mesmos, podem ser usados como promotores de adesão. Os compostos (met)acrílicos contendo ácidos carboxílicos também podem ser usados como promotores de adesão. Compostos deste tipo são divulgados, por exemplo, na WO 01/16244 (página 7, linha 7 até a página 8, linha 31) ou na WO 00/29456 (página 11, linha 15 até a página 12, linha 2).

25 Os produtos comercialmente disponíveis são obtidos, por exemplo, da UCB Chemicals, B-I 620 Drogenbos, Bélgica como produtos vendidos sob a marca "Ebecril", por exemplo EBECRIL 168 ou EBECRIL 170, assim como da Sartomer Company, West Chester, Pensilvânia.

Ainda outros aditivos podem ser incorporados nos adesivos

reativos de acordo com a invenção de modo a variar certas propriedades. Estes outros aditivos incluem, por exemplo, pigmentos, tais como dióxido de titânio, enchedores, tais como talco, argila e outros. Os adesivos de acordo com a invenção podem opcionalmente conter pequenas quantidades de polímeros

5 termoplásticos, por exemplo copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), etileno/ácido acrílico, etileno/metacrilato e etileno/acrilato de n-butila que opcionalmente comunicam flexibilidade, dureza e resistência adicional ao adesivo. Certos polímeros hidrofílicos também podem ser adicionados, incluindo, por exemplo, álcool polivinílico, hidroxietil celulose, hidroxipropil

10 celulose, éter polivinil metílico, polióxido de etileno, polivinil pirrolidona, polietil oxazolinas ou ésteres de amido ou celulose, mais particularmente os acetatos com um grau de substituição de menos do que 2,5. Estes polímeros hidrofílicos aumentam a umectabilidade de adesivos, por exemplo.

Em certas formas de realização da invenção, o adesivo reativo

15 pode compreender:

cerca de 35 a cerca de 65% em peso de pelo menos um pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato;

cerca de 15 a cerca de 50% em peso de pelo menos um endurecedor (preferivelmente endurecedor de poliol, especialmente

20 endurecedor(es) de poliol polimérico tal(is) como poliéster polióis e os poliéter polióis;

cerca de 1 a cerca de 40% em peso de pelo menos um composto funcionalizado em (met)acrilato selecionado do grupo que consiste de (met)acrilatos de poliéster contendo grupos funcionais de hidroxila, adutos

25 de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos, (met)acrilatos de polibutadieno e polioxialquileno éter mono(met)acrilatos;

0 a cerca de 30% em peso de pelo menos um composto curável por radiação auxiliar; e

0 a cerca de 10% em peso de pelo menos um fotoiniciador.

Dependendo da aplicação considerada, o adesivo reativo de acordo com a invenção pode adicionalmente conter até 60% em peso de qualquer um dos solventes inertes já mencionados em conexão com a produção do pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato. Em
5 uma forma de realização preferida da invenção, entretanto, o adesivo é essencialmente livre de qualquer de tais solventes.

Basicamente, o adesivo reativo de acordo com a invenção pode ser usado na união de vários materiais. Os materiais adequados para a união incluem, por exemplo, madeira, metal, vidro, fibras vegetais, pedra, papel,
10 hidrato de celulose, plásticos, tais como poliestireno, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, cloreto de polivinila, copolímeros de cloreto de vinila e cloreto de vinilideno, copolímeros de acetato de vinila olefinas, poliamidas, ou folhas metálicas, por exemplo de alumínio, chumbo ou cobre.

Em uma forma de realização preferida, o adesivo reativo de
15 acordo com a invenção é usado na produção de materiais de múltiplas camadas. O adesivo reativo de acordo com a invenção é particularmente adequado para materiais de múltiplas camadas (por exemplo, laminados flexíveis) usados na embalagem de alimentos.

Conseqüentemente, a presente invenção também diz respeito a
20 um processo para a produção de materiais de múltiplas camadas que é caracterizado em que um adesivo reativo de acordo com a invenção é usado. Em uma outra forma de realização preferida, os materiais de múltiplas camadas que podem ser produzidos usando o adesivo reativo de acordo com a invenção são laminados de película obtidos pela união de parte ou toda da
25 superfície de películas (incluindo a união de películas a outros substratos finos, flexíveis tais como folhas metálicas).

Os adesivos reativos de acordo com a invenção podem ser aplicadas aos materiais, particularmente películas, a serem unidos por máquinas tipicamente usados para tais propósitos, por exemplo pelas

máquinas de laminação convencionais. A aplicação de adesivo reativo na forma líquida a uma película a ser unida para formar um laminado é particularmente adequada. A película assim revestida com o adesivo reativo é laminada, opcionalmente sob pressão, com pelo menos uma segunda película e depois exposta à luz UV ou feixes de elétron.

Em uma forma de realização particular do processo, a película ou outro substrato revestido com o adesivo reativo é primeiro transferida para uma zona de irradiação onde a reação de polimerização, isto é, a reticulação, dos componentes curáveis por radiação, é iniciada pela exposição à radiação UV ou radiação de feixe de elétron. O adesivo reativo de acordo com a invenção torna-se pegajoso, por exemplo, desenvolve propriedades adesivas de contato ou, preferivelmente, sensíveis a pressão, sob o efeito da irradiação e da reação de reticulação anexa dos componentes curáveis por radiação individuais presentes no adesivo reativo. Depois da irradiação, a primeira película revestida com o adesivo reativo irradiado é laminada, opcionalmente sob pressão, com pelo menos uma segunda película. Este procedimento é vantajoso particularmente quando duas películas que não são permeáveis à radiação necessária para iniciar a polimerização devam ser unidas entre si. Ao passo que nenhum outro auxiliar é requerido quando a reticulação é iniciada pelos feixes de elétron, a polimerização pela luz UV no geral requer a presença de um fotoiniciador.

Em uma outra forma de realização da invenção, entretanto, a película ou outro substrato revestido com o adesivo reativo são laminados a pelo menos uma película adicional ou outro substrato antes de iniciar a polimerização dos componentes curáveis por radiação no adesivo pela exposição do adesivo à radiação.

Os processos de união e laminação descritos podem ser repetidos diversas vezes de modo que os laminados que consistem de mais do que duas camadas ligadas possam ser produzidos.

Os processos de união e laminação descritos podem ser realizados em uma atmosfera de gás inerte, isto é, na presença de tais gases inertes como nitrogênio. Entretanto, os processos de união e laminação descritos com o adesivo reativo de acordo com a invenção também podem ser
5 facilmente realizados em uma atmosfera normal tal como tipicamente prevalece nas fábricas de produção.

Conseqüentemente, a presente invenção também diz respeito a um material de múltiplas camadas produzido pelo processo de acordo com a invenção usando o adesivo reativo de acordo com a invenção.

10 O adesivo reativo de acordo com a invenção pode ser aplicado às superfícies a serem ligados por qualquer processo adequado, por exemplo, por pulverização, revestimento à faca, três/quatro unidades de aplicação por rolo onde um adesivo reativo isento de solvente é usado ou duas unidades de aplicação por rolo onde um adesivo reativo contendo solvente é usado.

15 A película ou películas a serem revestidas ou aderidas entre si usando as formulações adesivas da presente invenção podem ser compreendidas de qualquer um dos materiais conhecidos na técnica por serem adequados para o uso em embalagem flexível, incluindo tanto materiais poliméricos e metálicos assim como papel (incluindo papel tratado ou
20 revestido). Os termoplásticos são particularmente preferidos para o uso como pelo menos uma das camadas. Os materiais escolhidos para as camadas individuais em um laminado são selecionados para se obter combinações desejadas específicas de propriedades, por exemplo, resistência mecânica, resistência ao rasgo, alongamento, resistência à perfuração,
25 flexibilidade/dureza, permeabilidade a gás e vapor d'água, permeabilidade a óleo e graxa, selabilidade ao calor, adesividade, propriedades ópticas (por exemplo, clara, translúcida, opaca), formabilidade, negociabilidade e custo relativo. As camadas individuais podem ser polímeros puros ou misturas de polímeros diferentes. As camadas poliméricas são freqüentemente formuladas

com auxiliares de processamento corantes, anti-deslizantes, anti-bloqueadores e anti-estáticos, plastificantes, lubrificantes, enchedores, estabilizadores e outros para realçar certas características de camada.

Os polímeros particularmente preferidos para o uso na presente invenção incluem, mas não são limitados a, polietileno (incluindo polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alto peso molecular, alta densidade (HMW-HDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de média densidade linear (LMPE)), polipropileno (PP), polipropileno orientado, poliésteres tais como poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (tereftalato de butileno) (PBT), copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno-metacrilato de metila (EMA), etileno-sais do ácido metacrílico (ionômeros), copolímeros de etileno-acetato de vinila hidrolisados (EVOH), poliamidas (náilon), cloreto de polivinila (PVC), copolímeros de poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), polibutileno, copolímeros de etileno-propileno, policarbonatos (PC), poliestireno (PS), copolímeros de estireno, poliestireno de alto impacto (HIPS), polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e copolímeros de acrilonitrila (AN).

A superfície do polímero pode ser tratada ou revestida, se assim desejado. Por exemplo, uma película de polímero pode ser metalizada pela deposição de um vapor metálico fino tal como alumínio sobre a superfície da película. Uma camada de óxido inorgânico também pode ser depositada sobre a película polimérica. Revestir a película com uma camada de metal ou óxido inorgânico pode realçar as propriedades de barreira do laminado acabado. A superfície da película polimérica também pode ser revestida com aditivo anti-neblina ou semelhante ou submetida a um pré tratamento com descargas elétricas ou corona, ou ozona ou outros agentes químicos para aumentar a sua receptividade adesiva.

Uma ou mais camadas do laminado também pode compreender uma folha metálica, tal como folha de alumínio, ou semelhante. A folha metálica preferivelmente terá espessura de cerca de 5 a 100 μm .

5 As películas individuais que compreendem os laminados da presente invenção podem ser preparadas em espessuras amplamente variáveis, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 200 microns. As películas, folhas metálicas e
10 formulação de adesivo de laminação podem ser montadas no laminado usando-se qualquer um ou mais dos diversos procedimentos convencionais conhecidos na técnica para tal propósito. Por exemplo, a formulação adesiva pode ser aplicada à
15 superfície de uma ou ambas das duas películas/folhas metálicas por meio de extrusão, pincel, rolos, lâminas, pulverização ou semelhante e as superfícies da película/folha metálica que portam a composição adesiva levadas juntas e passadas através de um conjunto de rolos (frequentemente aludidos como rolos com espaço) que comprime juntas as películas/folhas metálicas tendo a
20 composição adesivo entre as películas/folhas metálicas. O laminado resultante pode ser formado em rolo ou enrolado em um carretel. O adesivo pode ser aplicado por técnicas convencionais; por exemplo, por uma estação de aplicação de rolo múltiplo se o sistema de adesivo é do tipo isento de solvente e por um rolo múltiplo ou por rolo de gravura se este é um sistema de adesivo com base em
20 solvente ou água.

Tipicamente, a taxa na qual a formulação de adesivo é aplicada à superfície de uma película ou folha metálica está na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 5 g/m^2 . Por exemplo, onde o adesivo é utilizado como um adesivo de
25 duas partes, as duas partes podem ser bombeada de tambores ou tanques separados em torno da temperatura ambiente a cerca de 40°C, misturadas na razão desejada usando métodos e equipamento padrão (por exemplo, uma unidade de mistura medida) e aplicada usando equipamento de aplicação isenta de solvente tendo a capacidade de ser aquecida de cerca de 25°C a cerca de 90°C. A composição de adesivo da presente invenção pode ser assim

utilizada como um sistema de dois componentes (duas partes) em que os dois componentes são combinados imediatamente antes do uso. Pode ser desejável aquecer o laminado a uma temperatura elevada (por exemplo, de cerca de 40°C a cerca de 100°C) de modo a acelerar a cura completa da composição adesiva. Alternativamente, a composição adesiva pode ser ajustada de modo a ser curável aproximadamente na temperatura ambiente (por exemplo, de cerca de 20°C a cerca de 40°C) em um período de cerca de 1 hora a cerca de 7 dias.

Falando no geral, acredita-se que as composições adesivas da presente invenção devam ser de modo amplo quimicamente curada através da reação dos constituintes da formulação contendo grupos de isocianato (por exemplo, o pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato) e os constituintes contendo hidroxila ou outros grupos de hidrogênio ativo (por exemplo, o endurecedor contendo hidrogênio ácido). Entretanto, a cura também pode ser realizada pelo menos em parte através da cura úmida. Embora umidade suficiente possa estar inerentemente presente nas superfícies da película ou folha metálica para este propósito, água também pode ser deliberadamente introduzida através de métodos convencionais se assim desejado. A cura das composições adesivas da presente invenção adicionalmente ocorre como um resultado da polimerização induzida por radiação do(s) composto(s) funcionalizado(s) em (met)acrilato e qualquer composto(s) auxiliar(es) curável(is) por radiação que possa(m) estar presente(s).

Os laminados preparados usando adesivos de acordo com a presente invenção podem ser usados com propósitos de embalagem da mesma maneira como as películas de embalagem laminadas, flexíveis convencionais ou conhecidas. Os laminados são particularmente adequados para formar em vasos recipientes na forma de bolsa flexíveis capazes de serem enchidos com um gênero alimentício e purificados em retorta. Por exemplo, duas folhas retangulares ou quadradas do laminado podem ser empilhadas na configuração ou arranjo desejados; preferivelmente, as duas camadas das duas

folhas que são voltadas uma para outra são capazes de serem seladas por calor (soldadas) uma à outra. Três porções periféricas da montagem empilhada são depois seladas por calor para formar a bolsa. A selagem por calor pode ser facilmente realizada por meio de uma barra de aquecimento, faca de aquecimento, arame de aquecimento, seladora de impulso, seladora ultrassônica, ou seladora de aquecimento por indução.

O gênero alimentício é em seguida acondicionado na bolsa assim formada. Se necessário, gases nocivos para o gênero alimentício tais como o ar são removidos por meios conhecidos tais como desgaseificação a vácuo, embalagem a quente, desgaseificação por ebulição, ou jateamento de vapor ou deformação do vaso. A abertura da bolsa é depois selada usando calor. A bolsa empacotada pode ser portada em um aparelho de retorta e esterilizada por aquecimento a uma temperatura maior do que cerca de 100°C.

A invenção é ilustrada pelos seguintes Exemplos.

Exemplos

Exemplo 1:

Este exemplo demonstra um adesivo curável duplo adequado para o uso em aplicações de laminação, particularmente laminação de película polimérica à folha metálica e tendo tanto uma vida de pote e viscosidade adequadas para tal aplicação.

Componente	% em Peso	Fonte
TYCEL 7975 ¹	44,07	Liofol (Henkel)
TYCEL 7276 ²	25,93	Liofol (Henkel)
Modificado com Epoxi ³ Acrilato de Poliéster	22	
SR 2564	5	Sartomer
DAROCUR 11735	3	Ciba

¹ Pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

² poliéster polioli

³ produto de reação (aduto) obtido pela reação de um acrilato de poliéster clorado contendo grupos de ácido carboxílico residuais (CN 738, Sartomer Company) com epóxi alifático C12-C14

⁴ acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etila

⁵ fotoiniciador de 2-hidróxi-2-metilpropiofenona

O adesivo foi aplicado a uma folha metálica de 0,5 mil (12,7 μm) e uma segunda camada de película de PET de calibre 48 ou 92 foi colocada sobre o adesivo úmido. O adesivo foi curado pela exposição ao UV através da película de PET usando uma lâmpada de arco de mercúrio de média pressão de 300 w/pol (1 pol=2,54 cm) (lâmpada H a 35% de energia) e velocidade de transportador de 200 pés/minuto (61 metros/minuto). As forças de união dos laminados resultantes foram determinadas por um teste de descascamento em T em um ajuste de descascamento em T a 12 polegadas por minuto (30 cm por minuto) em tiras de 1 polegada (2,54 cm) de largura. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela I.

TABELA I

Estrutura do Laminado	Força de união (lb)/(g)	
	1 Hora	72 Horas
48.ga.PET/FOLHA METÁLICA	METÁLICA (descascamento)	0,02/9 1,37/621 (rasgo do suporte)
92.ga.PET/folha METÁLICA	0,01/4,5(descascamento)	2,96/1343 (rasgo do suporte)

Exemplo 2:

Este exemplo demonstra um adesivo curado duplo de acordo com a invenção que é adequado para o uso na formação de duas estruturas de laminado em camadas (preferivelmente película à folha metálica) com uma vida de pote e viscosidade úteis para tal aplicação. O adesivo fornece adesão melhorada a 100% de alongamento na tensão e tem uma tendência reduzida para formar furos, fornecendo deste modo um aspecto melhorado.

Componente	% em peso	Fonte
TYCEL 7276 ¹	25,93	Liofol (Henkel)
CN 2201 ²	10,4	Sartomer
Aduto ³	10	
FOTOMER 8127 ⁴	5	Cognis
RESIFLOW 1-37 ⁵	1	Estron
DAROCUR 1173 ⁶	2	Ciba
BD 592 ⁷	1,6	Liofol (Henkel)
LA 1021-07 ⁸	44,07	Liofol (Henkel)

¹ poliéster poliol

² acrilato de poliéster clorado

³ preparado pela reação de resina acrílica funcionalizada em

glicidila com ácido acrílico

⁴ propoxilato de neopentilglicol (2) monoacrilato de metiléter

⁵ agente de controle de fluxo de poliacrilato modificado

⁶ 2-hidróxi-2-metil-fenil-propan-1-ona

5 ⁷ biureto de diisocianato de 1,6-hexano/mistura de silano funcional em amino

⁸ pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

Uma vida de pote e viscosidade adequadas foram obtidas para a aplicação em laminação na temperatura ambiente. O adesivo foi aplicado a uma folha metálica de 0,5 mil (25,4 μ m) e uma segunda camada de calibre 48 ou 92 de película PET foi colocada sobre o adesivo úmido. O adesivo foi curado pela radiação de UV através da película de PET usando uma lâmpada de mercúrio de média pressão de 300 w/pol (1pol=2,54 cm) (lâmpada H a 79% de energia) e 200 pés/minuto (61 metros/minuto) de velocidade do transportador. As forças de união dos laminados foram determinadas por um teste de descascamento em T em um ajuste de descascamento em T de 12 polegadas por minuto (30 cm/minuto) em tiras de 1 polegada (2,54 cm) de largura. Um peso de revestimento de 2,3 lb (1 kg) de adesivo por resma foi aplicado, com os resultados obtidos mostrados na Tabela II.

20 TABELA II

		Força de união (lb)/(g)			
Estrutura Laminado	do	1 Hora	1 Dia	2 Dias	3 Dias
calibre 48 PET/Folha metálica	48	0,04/18 (descascamento)	0,89/404 (descascamento)	0,84/381 (descascamento)	0,99/449 (descascamento)
calibre 92 PET/Folha metálica	92	0,06/27 (descascamento)	1,08/490 (divisão do suporte)	1,16/526 (descascamento)	1.5 (descascamento)
		Resistência à tração (lb)/(g)			
Estrutura Laminada		2 Dias	3 Dias		
calibre 48 PET/Folha metálica	48	16,24/7366 (rasgo do suporte)	15,34/6958 (rasgo do suporte)		
calibre 92 PET/Folha metálica	92	29,01/13159 (rasgo do suporte)	31,07/14093 (rasgo do suporte)		

Exemplo 3:

Este exemplo demonstra um outro adesivo de laminação de acordo com a invenção que exibe vida de pote e viscosidade adequados nas temperaturas de aplicação típicas.

Componente	% em peso	Fonte
TYCEL 7276 ¹	33,34	Liofol (Henkel)
CN 3100 ²	5	Sartomer
FOTOMER 8127 ³	4,5	Cognis
IRGACURE 819 ⁴	0,5	Ciba
MA 2101 ⁵	56,66	Bayer

¹ poliéster polioli

5 ² descrito pelo fornecedor como “oligômero de acrilato de baixa viscosidade com funcionalidade hidroxila”; de acordo com a MSDS do fornecedor, este produto contém “oligômero acrílico de baixa viscosidade” (quantidade patenteada), “éster de metacrilato ácido” (quantidade patenteada), “éster acrílico” (até 4% em peso) e “acrilato de uretano alifático” (quantidade

10 patenteada)

³ propoxilato de neopentil glicol (2) monoacrilato de metil éter

⁴ fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina

⁵ pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

15 O adesivo reativo exibiu vida de pote e viscosidade adequados para a aplicação aos substratos na temperatura ambiente. O adesivo foi aplicado a um laminado pré formado de folha metálica e película de PE e uma terceira camada de PET impressa foi colocada sobre a camada de adesivo úmido. A camada de adesivo foi curada pela exposição ao UV através da

20 película de PET com lâmpada de arco de mercúrio de média pressão de 300 w/pol (1pol = 2,54 cm), usando uma lâmpada D @ 100% de energia e 100 pés/minuto (30 metros/minuto) de velocidade do transportador. As forças de união dos laminados deste modo obtidos foram determinadas por um Teste de descascamento em T, usando uma configuração de descascamento em T a 2

25 polegadas (5 cm) por minuto em tiras de 1 polegada (2,54 cm) de largura. Os

resultados mostrados na Tabela III foram obtidos.

TABELA III

	RT	embebidas	Selagem quente	a Selagem quente	a Selagem a quente
Estrutura do laminado	União	União		70°C	85°C
PET/FOLHA METÁLICA	0,87 ST	0,44 ST			
PET/Folha de <i>prelam</i> /PE			16,28 ST	6,95 B/ST	6,32 B/ST

onde :

ST = rasgo do suporte

5 B/ST = rasgo da ponte do suporte no PET

Exemplos 4 e 5:

Estes exemplos demonstram adesivos de laminação de acordo com a invenção que exibem forças de união iniciais fortes.

Exemplo 4

Componente	% em peso	Fonte
TYCEL 7276 ¹	33,34	Liofol
CN 3100 ²	4	Sartomer
CN 307 ³	2	Sartomer
FOTOMER 8127 ⁴	4	Cognis
MA 2101 ⁵	56,66	Bayer

10 ¹ poliéster polioli

² descrito pelo fornecedor como “oligômero de acrilato de baixa viscosidade com funcionalidade em hidroxila”

³ diacrilato de polibutadieno (funcionalidade = 2)

⁴ propoxilato de neopentil glicol (2) monoacrilato de metiléter

15 ⁵ pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

Exemplo 5

Componente	% em peso	Fonte
TYCEL 7276 ¹	31,48	Liofol (Henkel)
CN 3100 ²	6	Sartomer
FOTOMER 8127 ³	6	Cognis
MA 2101 ⁴	53,52	Bayer
resina PE 230 ⁵	3	Liofol/Loctite

¹ poliéster polioli

² descrito pelo fornecedor como “oligômero de acrilato de

baixa viscosidade com funcionalidade em hidroxila”

³ propoxilato de neopentil glicol (2) monoacrilato de metiléter

⁴ pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

⁵ oligômero de poliéster uretano funcionalizado em acrilato

5 Ambas as formulações que exibiram vida de pote e viscosidade adequadas foram obtidas para as aplicações de laminação na temperatura ambiente e 40°C. Os adesivos foram aplicados a uma estrutura laminada de película folha metálica/PE pré-formada e uma terceira camada de película de PET impressa foi colocada sobre a camada de adesivo úmido. O

10 adesivo foi curado por EB através da película de PET, usando uma dose de feixe de elétron de 3,5 Mrads a 125 Kv de energia. Um peso de revestimento de adesivo de 1,0 a 1,5 lb/resma (0,45 a 0,68 kg/resma) foi aplicado. Uma temperatura do espaço entre rolos de 40°C foi utilizada. As forças de união dos laminados e as forças de união da selagem a quente na temperatura

15 ambiente (RT), 70°C e 85°C foram determinadas por um Teste de descascamento em T em uma configuração de descascamento em T a 12 polegadas (30 cm) por minuto em tiras de 1 polegada (2,54 cm) de largura. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

TABELA IV

	Adesivo do Exemplo 4	Adesivo do Exemplo 4	Adesivo do Exemplo 5	Adesivo do Exemplo 5
Estrutura de laminado	PET/Folha Metálica	Pet/ Folha Metálica/PE	PET/Folha Metálica	Pet/Folha Metálica/PE
Força De União Em 1 Hora (lb)/g	0,06/27 (P)		0,9/408 (P)	
Força De União na temperatura ambiente em 4 dias (lb)	1,03/467 (ST)		0,67/304 (ST)	
Força De União embebido em água em 4 dias (lb)	0,57/258 (P)		1,09/494 (ST)	
Selagem a		17,7/8028 (ST)		16,93/7575 (ST)

quente, 4 dias na temp. ambiente (lb)				
Selagem a quente, 4 dias a 70°C (lb)		9,40/4264 (B/ST)		7,62/3456 (B/ST)
Selagem a quente, 4 dias a 85°C (lb)		6,36/2885 (B/ST)		5,12/2322 (B/ST)

onde

P = descascamento

ST = rasgo do suporte

B/ST = rasgo da ponte do suporte

5

Exemplo 6:

Este exemplo fornece um adesivo de acordo com a invenção que é adequado para o uso na formação de laminados flexíveis três camadas, tais como película à folha metálica à película.

Componente	% em peso	Fonte
TYCEL 7276 ¹	29,64	Liofol (Henkel)
CN 3100 ²	4	Sartomer
SR 9041 ³	3,5	Sartomer
FOTOMER 8127 ⁴	2	Cognis
IRGACURE 819 ⁵	0,5	Ciba
MA 2101 ⁶	50,36	Bayer
LA 1078-15 ⁷	10	Liofol (Henkel)

¹ poliéster polioli

10

² descrito pelo fornecedor como “oligômero de acrilato de baixa viscosidade com funcionalidade em hidroxila”

³ éster de pentacrilato

⁴ propoxilato de neopentilglicol (2) monoacrilato de metiléter

⁵ fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-

15 fenilfosfina

⁶ pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

⁷ pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato

Os adesivos obtidos pela mistura dos componentes listados acima teve vida de pote e viscosidade adequadas para a aplicação aos

substratos flexíveis na temperatura ambiente. O adesivo foi aplicado a uma folha metálica pré formada ao laminado de película PE e depois uma terceira camada de PET impresso de calibre 48 foi colocado sobre a camada de adesivo úmido. A camada de adesivo foi curada pela radiação de UV através da película de PET usando uma lâmpada de mercúrio de média pressão de 300 w/pol (1 pol=2,54 cm) (lâmpada D @ 100% de energia, 100 pés/minuto (30 metros/minuto) de velocidade de transportador). As forças de união dos laminados foram determinadas por um teste de descascamento em T em um ajuste de descascamento T em 2 polegadas (5 cm) por minuto em tiras de 1 polegada (2,54 cm) de largura. Um peso de revestimento de adesivo de 2,3 lb (1,0 kg) por resma foi aplicado.

A estrutura laminada de PET/Folha metálica exibiu uma força de união depois de 1 hora de 0,34 lb (154 g) (descascamento), uma força de união depois de 1 dia na temperatura ambiente de 1,26 lb (571 g) (rasgo do suporte) e uma força de união depois 1 dia em um teste embebido em água de 0,60 lb (272 g) (rasgo do suporte). A estrutura de laminado PET/Folha metálica/PE exibiu uma força de selagem a quente depois de 1 dia na temperatura ambiente de 17,24 lb (7,8 g) (rasgo do suporte), uma força de selagem a quente depois de 1 dia a 70 graus C de 5,2 lb (2,4 g) (rasgo da ponte do suporte) e uma força de selagem a quente depois de 1 dia a 85 graus C de 5,1 lb (2,3) (rasgo da ponte do suporte).

O adesivo deste exemplo exibiram força de união instantânea melhorada (isto é, força de união medida depois de 1 hora) quando comparado com os adesivos dos Exemplos 4 e 5. O adesivo também forneceu boa resistência à umidade e uniões de selagem a quente forte tanto na temperatura ambiente quanto nas temperaturas mais altas.

Exemplo 7

O Exemplo 1 foi repetido, exceto que um aduto preparado pela reação de um acrilato de poliéster não clorado contendo grupos de ácido

carboxílico residuais com epóxi alifático C12-C14 foi utilizado no lugar do acrilato de poliéster modificado por epóxi utilizado no Exemplo 1.

Os seguintes resultados foram obtidos:

		Força de união (lb)/(g)
Estrutura de Laminado	1 Hora	72 Horas
48 ga	0,03/13,6(descascamento)	1,41/640
PET/FOLHA METÁLICA		(descascamento)
92 ga	0,04/18(descascamento)	2,36 /1070
PET/FOLHA METÁLICA		(rasgo do suporte)

REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo de cura dupla, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato, pelo menos um endurecedor contendo hidrogênio ácido e pelo menos um composto funcionalizado em (met)acrilato selecionado do grupo que consiste de (met)acrilatos de poliéster contendo grupos funcionais de hidroxila, adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e ácidos (met)acrílicos, (met)acrilatos de polibutadieno e polioxialquileno éter mono(met)acrilatos.

2. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um poliol polimérico.

3. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende pelo menos um fotoiniciador.

4. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um (met)acrilato de poliéster clorado.

5. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um mono(met)acrilato de oxialquileno éter selecionado de monoacrilatos de propoxilato metiléter de neopentil glicol ou acrilato de 2-(2- etoxietóxi)etila.

6. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um aduto de um composto de epóxi e um (met)acrilato de poliéster que portam um ou mais grupos de ácido carboxílico por molécula.

7. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende tanto a) pelo menos um (met)acrilato de poliéster contendo grupos funcionais de hidroxila que é um aduto de um composto de epóxi e um (met)acrilato de poliéster que portam um ou mais grupos de ácido carboxílico por molécula quanto b) pelo menos um

polioxialquileno éter mono(met)acrilato.

8. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende tanto a) pelo menos um aduto de uma resina poli(met)acrílica funcionalizada em epóxi e um ácido (met)acrílico e b) pelo menos um polioxialquileno éter mono(met)acrilato.

9. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende tanto a) pelo menos um (met)acrilato de polibutadieno e b) pelo menos um polioxialquileno éter mono(met)acrilato.

10. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um poliéster poliál.

11. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende pelo menos um composto curável por radiação auxiliar.

12. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um aduto de um composto de mono-epóxi alifático C8 a C22 e um (met)acrilato de poliéster clorado que porta um ou mais grupos de ácido carboxílico por molécula.

13. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um polioxialquileno éter mono(met)acrilato tendo a estrutura geral:



onde R é -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- ou -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, R' é metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, amila ou n-hexila, os grupos R'' são os mesmos ou diferentes e são selecionados de H, CH₃ ou CH₃CH₂, R''' é H ou CH₃, m é 0 a 6, n é 0 a 6 e m + n é pelo menos 1 e não maior do que 6.

14. Método para unir um primeiro substrato a um segundo substrato, caracterizado pelo fato de que compreende formar uma camada de

adesivo como definida na reivindicação 1 entre o dito primeiro substrato e o dito segundo substrato e curar o dito adesivo, a dita cura incluindo a etapa de expor o dito adesivo a uma quantidade de radiação eficaz para iniciar a reação do dito pelo menos um composto funcionalizado em (met)acrilato.

5 15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro substrato e o dito segundo substrato são os mesmos ou diferentes e são independentemente selecionados do grupo que consiste de películas poliméricas e folhas metálicas.

10 16. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o dito adesivo é formado pela mistura de uma Parte A e uma Parte B e em que a dita Parte A compreende o dito pré-polímero de poliuretano funcionalizado em isocianato e a Parte B compreende o dito endurecedor contendo hidrogênio ácido.

15 17. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a cura de adesivo parcial ocorre antes do dito primeiro substrato é unido ao dito segundo substrato com a camada de adesivo colocada entre eles.

RESUMO

“ADESIVO DE CURA DUPLA, E, MÉTODO PARA UNIR UM PRIMEIRO SUBSTRATO A UM SEGUNDO SUBSTRATO”

5 Um adesivo que é capaz de ser curado em pelo menos dois
estágios é preparado pela combinação de pelo menos um pré-polímero de
poliuretano funcionalizado em isocianato, pelo menos um endurecedor e pelo
menos um composto funcionalizado em (met)acrilato selecionado do grupo
que consiste de grupos funcionais em hidroxila contendo (met)acrilatos de
10 poliéster, adutos de resinas poli(met)acrílicas funcionalizadas em epóxi e
ácidos (met)acrílicos, (met)acrilatos de polibutadieno e polioxialquileno éter
mono(met)acrilatos. Tais adesivos são particularmente úteis como adesivos de
laminação de duas partes na montagem de laminados flexíveis.