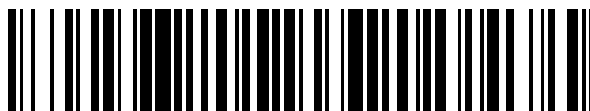


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 372**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2010 E 10750115 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2486073**

54 Título: **Procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina**

30 Prioridad:

08.10.2009 DE 102009045488

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

25.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KINZELMANN, HANS-GEORG ;
RYJKINA, EKATERINA ;
KOSTKA, THOMAS ;
LOSCHEN, CHRISTOPH ;
SPUHLER, PHILIPP y
HÖLTGEN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 372 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina

5 La invención se refiere a un procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina para dar láminas de múltiples capas, en el que se usan adhesivos de recubrimiento de poliuretano de 2 componentes mejorados.

10 Las láminas de múltiples capas se conocen generalmente en la industria de envasado. Estas pueden estar constituidas por dos y más capas, adhiriéndose entre sí las capas individuales respectivamente como lámina. Estas láminas pueden estar compuestas de polímeros, tales como polietileno, polipropileno, poliamida o poliéster, pueden estar contenidas también capas de papel así como láminas de metal. Adicionalmente pueden usarse también superficies metalizadas. Los adhesivos para esta adhesión se conocen en amplios campos de aplicación. Puede tratarse de adhesivos a base de agua, puede tratarse de adhesivos termoplásticos, además se conocen sistemas de reticulación de 1 componente o 2 componentes.

15 El documento US 5891960 describe composiciones que pueden reticularse que contienen disolvente, como agentes de revestimiento. A este respecto, esta composición debe estar constituida por una estructura principal de polímero que presenta grupos epoxi, haciéndose reaccionar ácido cítrico en estos grupos con la formación de un polímero que contiene grupos carboxilo. Este polímero que contiene grupos COOH se reticula entonces con isocianatos para dar el revestimiento.

20 Además se conoce el documento GB 2.222.592. Éste describe un procedimiento para el revestimiento de una superficie metálica, por ejemplo de acero, con compuestos de polihidroxiarilo en disolución acuosa y a continuación con un compuesto de epoxi que puede reticularse. Esta composición de reticulación con epóxido puede presentar fenoles aromáticos, grupos éster de ácido carboxílico o grupos carbonamida. No se han descrito sistemas de poliuretano que contienen tales polihidroxiarilos.

25 El documento WO 2007/008199 describe una composición de imprimación acuosa que presenta un sistema de reticulación y un inhibidor de la corrosión. Como inhibidores de la corrosión se describen distintos iones metálicos y agentes complejantes.

30 El documento EP 0 384 404 A1 describe un agente adhesivo de poliisocianato para películas de materiales estratificados. Mediante la adición de una cantidad baja de un ácido hidroxicarboxílico alifático en un polímero de poliisocianato se genera un adhesivo que mejora la adherencia entre dos materiales estratificados, también tras la influencia de agua a alta temperatura (esterilización). En el caso del agente adhesivo dado a conocer se trata de un prepolímero con NCO terminal (es decir un adhesivo de poliuretano de 1 componente).

35 El documento EP 0 340 586 A1 da a conocer un procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina, en el que sobre una lámina se aplica un adhesivo de poliuretano de 2 componentes. El adhesivo de poliuretano de 2 componentes está constituido por un componente A que contiene grupos hidroxilo y un componente B que contiene grupos isocianato. El componente A no contiene ningún compuesto de bajo peso molecular con un peso molecular por debajo de 500 g/mol en cantidades del 0,05 % al 5 % en peso, que presente un grupo nucleófilo que sea reactivo con grupos NCO y contenga un grupo que forme puentes de H, seleccionado de $O=C-O^-$ o $O=C-C-O^-$ o $O=C-C=C-O^-$ o formas protonadas.

40 El estado de la técnica describe adhesivos y agentes de revestimiento para superficies metálicas. Estos deben contener distintas sustancias, entre otras también derivados de fenol, se describen también distintos sistemas que pueden reticularse. A este respecto, para un material compuesto de superficies de metal y láminas de plástico existe con frecuencia el problema de que no se genera una adherencia suficiente a la superficie metálica. Para que se obtenga una flexibilidad suficiente, el adhesivo debe desarrollar sus propiedades en capa delgada. Otro problema es también una disminución de la adherencia que se produce mediante acción del calor o de la humedad. Además, esta adherencia debe generarse rápidamente para que puedan procesarse posteriormente de la manera más rápida posible tales materiales compuestos. El adhesivo debe mostrar propiedades técnicas de aplicación que permitan una aplicación en capa delgada y den como resultado una capa de adhesivo uniforme sin perturbaciones.

45 El estado de la técnica resulta el objetivo de que debe proporcionarse un procedimiento para la adhesión de láminas, que genere una capa de adhesivo con una buena adherencia entre plástico y superficie metálica, que permita una generación de adherencia rápida entre los dos sustratos y que dé como resultado una unión permanente para dar una lámina de múltiples capas. Además debe obtenerse una viscosidad de aplicación baja. Además debe obtenerse una estabilidad de adhesión mejorada del material compuesto.

50 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina, en el que sobre una lámina se aplica un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, después se aplica una segunda lámina con presión, en el que se usa un adhesivo de PU de 2 componentes que está compuesto de un componente A que contiene al menos un prepolímero con al menos dos grupos NCO, un componente B que contiene al menos un agente reticulante polimérico u oligomérico que presenta al menos dos grupos reactivos con grupos NCO,

caracterizado por que el componente B contiene del 0,05 % al 5 % en peso, con respecto al adhesivo total, de un compuesto C de bajo peso molecular con un peso molecular por debajo de 500 g/mol, en el que éste debe presentar un grupo nucleófilo que sea reactivo con grupos NCO y contenga un grupo que forma puentes de H, seleccionado de $O=C-O^-$ o $O=C-C-O^-$ o $O=C-C=C-O^-$ o formas protonadas.

5 La invención se refiere además a una lámina de múltiples capas que presenta al menos una capa de metal dentro de la lámina, que se adhiere con un adhesivo de PU de 2 componentes correspondiente mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Se conocen procedimientos para la laminación de láminas. A este respecto pueden usarse distintos adhesivos. De acuerdo con la presente invención se usan adhesivos de recubrimiento de PU de 2 componentes especialmente modificados, que pueden procesarse bien y dan como resultado una adherencia de material compuesto mejorada de los sustratos adheridos. Como sustratos en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse los sustratos den forma de lámina flexibles conocidos, tales como láminas de plástico, láminas de metal, láminas de papel o cartón. Estas se adhieren en dos o más capas para dar láminas de múltiples capas.

15 Como materiales de lámina para la fabricación de tales láminas de múltiples capas según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse las láminas flexibles conocidas. A este respecto se trata de sustratos de plásticos termoplásticos en forma de lámina, por ejemplo poliolefinas, tales como polietileno (PE) o polipropileno (PP, CPP, OPP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), poliésteres, tal como PET, poliamida, polímeros naturales, tales como celofán o papel. A este respecto, los materiales de lámina pueden estar también modificados, por ejemplo mediante modificación de los polímeros con grupos funcionales, o pueden estar contenidos componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes, o capas espumadas en la lámina. Puede tratarse de láminas coloreadas, impresas, incoloras o transparentes.

20 A partir de los correspondientes materiales de lámina flexibles junto con los adhesivos de PU de 2 componentes adecuados pueden fabricarse láminas de múltiples capas. En particular es adecuado el adhesivo para la adhesión de materiales de lámina que presentan una superficie metálica, en particular una superficie de aluminio. A este respecto, ésta puede estar también oxidada parcial o completamente. Debido a ello se aplica de acuerdo con una forma de realización preferente el adhesivo de PU de 2 componentes sobre una lámina metálica, en particular una lámina de aluminio, o sobre una lámina de plástico que presenta una superficie revestida de aluminio.

25 La aplicación del adhesivo sobre las láminas puede realizarse con dispositivos conocidos. Estos se conocen por el experto, a este respecto puede tratarse de aplicación por pulverización, aplicación por racleado, aplicación por presión y aplicación por rodillos.

30 Un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención es un adhesivo de 2 componentes que como un componente contiene prepolímeros que contienen grupos NCO y como segundo componente contiene al menos un agente reticulante que presenta al menos dos grupos funcionales que reaccionan con grupo NCO, junto con otros aditivos. Adicionalmente está contenido en el componente agente reticulante el compuesto C de bajo peso molecular necesario de acuerdo con la invención.

35 Como componente A se usa un prepolímero de poliuretano que porta al menos dos grupos isocianato o una mezcla de tales prepolímeros de PU, que puede obtenerse por ejemplo mediante reacción de un componente polioliol con un isocianato al menos difuncional en exceso estequiométrico.

40 Los prepolímeros de PU en el sentido de la presente invención son productos de reacción de compuestos que portan grupos OH o grupos NH con un exceso de poliisocianatos. Los polímeros y poliisocianatos que pueden usarse en la síntesis de los prepolímeros de PU se conocen por el experto. A este respecto se trata de los polioles conocidos para la aplicación de adhesivos o correspondientes compuestos con grupos amino secundarios y/o primarios. Se prefieren compuestos de partida que contienen OH. En particular para la síntesis de estos prepolímeros son adecuados polioles con un peso molecular de hasta 20000 g/mol, en particular de 100 hasta 10000 g/mol (peso molecular promediado en número, MN, tal como puede determinarse mediante CPG). A este respecto puede tratarse por ejemplo de polioles a base de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliacrilatos, alquilenpolioles, o como otra forma de realización compuestos análogos con grupos NH.

45 Una forma de realización usa preferentemente polioles no ramificados de bajo peso molecular, que presentan un peso molecular por debajo de 1500 g/mol, debiendo presentar estos polioles 3 o preferentemente 2 OH. Pueden seleccionarse polioles individuales, sin embargo pueden usarse también mezclas de los polioles. En particular preferentemente se seleccionan dioles, en particular aquéllos que presentan grupos OH terminales. Otra forma de realización usa polímeros que contienen OH con un peso molecular de 1500 a 20000 g/mol. A este respecto pueden estar contenidos una pluralidad de grupos OH o también únicamente 2 grupos OH.

50 El componente polioliol puede ser a este respecto de bajo peso molecular, por ejemplo de aproximadamente 60 g/mol a 1500 g/mol, sin embargo pueden hacerse reaccionar también polímeros de peso molecular superior, por ejemplo aquéllos con un peso molecular de 1500 a 20.000 g/mol. A este respecto deben estar presentes en promedio dos

grupos reactivos en el polioliol, por ejemplo dioles, siendo también posible hacer reaccionar compuestos con varios grupos funcionales.

5 Como poliisocianatos pueden usarse en la síntesis de prepolímero los poliisocianatos en sí conocidos con dos o más grupos isocianato. Los poliisocianatos adecuados se seleccionan del grupo 1,5-naftilendiisocianato, 2,4- o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetandiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetandiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos que contienen fósforo o halógeno, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato (NDI), butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), dicitlohexilmetandiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, metilentrifeniltriisocianato (MIT), éster bis-isocianato-etílico del ácido ftálico, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, (ácido graso dimérico)diisocianato y (éster de lisina)diisocianato. Pueden usarse también isocianatos al menos trifuncionales, tal como se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de di-isocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amino. Preferentemente se usan en la mayoría de los casos diisocianatos.

20 Mediante la cantidad de los isocianatos puede influirse en la realización de la reacción. Si se usa un alto exceso de isocianatos, se producen prepolímeros de PU, en los que se han funcionalizado los grupos OH en grupos isocianato. A este respecto se establece únicamente una estructura de peso molecular bajo. Si se usan cantidades más bajas de isocianatos o si se realiza la reacción por etapas, se sabe que el peso molecular de los prepolímeros se eleva en comparación con los compuestos de partida. En total debe garantizarse en este caso que se use un exceso de isocianato con respecto a la reacción total.

25 Igualmente se conocen prepolímeros de PU que se prepararon a partir de mezclas de isocianatos. A este respecto, tales prepolímeros pueden presentar grupos isocianato de distinta reactividad.

30 La reacción del compuesto de polioliol con los isocianatos puede realizarse de manera y modo conocidos. A este respecto es posible que se trabaje en disolventes, sin embargo pueden hacerse reaccionar entre sí también los compuestos de partida sin disolvente. Además es posible que se trabaje con un exceso de isocianatos, estando presentes los isocianatos monoméricos que no han reaccionado en la mezcla de reacción. Otro modo de trabajo garantiza mediante el tipo de conducción de la reacción que estén presentes únicamente bajas proporciones de isocianatos monoméricos que no han reaccionado en la mezcla. Otro modo de trabajo separa por destilación los diisocianatos que no han reaccionado, de modo que pueden prepararse productos especialmente con bajo contenido en monómeros. Para la invención pueden usarse los prepolímeros de PU conocidos con grupos NCO reactivos. Estos se conocen por el experto y pueden obtenerse también comercialmente. En particular se prefieren en el contexto de esta invención prepolímeros de PU que se han preparado a base de poliésterpolioles o poliéterpolioles mediante reacción con diisocianatos. Por regla general, los prepolímeros de PU usados en el contexto de la presente invención presentan un peso molecular de 500 a aproximadamente 30.000 g/mol, preferentemente a 15.000 g/mol, en particular de 1000 a 5.000 g/mol.

45 El prepolímero de PU adecuado de acuerdo con la invención con grupos NCO reactivos puede contener en una forma de realización eventualmente en el componente A aún adicionalmente poliisocianatos. A este respecto puede tratarse de isocianatos alifáticos, aromáticos o poliméricos. Ciertos ejemplos de ello sin los poliisocianatos de adhesivo conocidos, tales como MDI, TDI, HDI, IPDI, XDI, TMXDI, NDI, pMDI o correspondientes carbodiimidas, isocianuratos o biurets. Estos pueden añadirse en la reacción de preparación de los prepolímeros, sin embargo pueden añadirse también posteriormente al componente A. En particular son adecuados aquellos poliisocianatos que presentan únicamente una presión de vapor baja, por ejemplo por debajo de 0,01 mbar a 25 °C.

50 Adicionalmente a los prepolímeros de PU adecuados, el componente A puede contener aún otros coadyuvantes y aditivos. Ha de prestarse atención a que en este caso se añaden únicamente aquellas partes constituyentes que no pueden reaccionar con los grupos isocianato.

55 El componente B del adhesivo de PU de 2 componentes de acuerdo con la invención debe contener al menos un compuesto que presente al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. Por ejemplo, a este respecto, puede tratarse de grupos SH, COOH, NH u OH, en particular se prefieren polioles, pudiéndose tratar también de mezclas de polioles de distinta estructura química o distinto peso molecular. Estos compuestos actúan como agentes reticulantes.

60 Como componente polioliol para su uso en el componente B son adecuados una pluralidad de polioles. Puede tratarse por ejemplo de aquéllos con dos hasta 10 grupos OH por molécula. Pueden ser compuestos alifáticos, puede tratarse de compuestos aromáticos, pueden usarse también polímeros que porten un número suficiente de grupos OH. Puede tratarse de grupos OH primarios o secundarios, en tanto que se proporcione una reactividad suficiente con los grupos isocianato.

Ciertos ejemplos de tales polioles son polioles alifáticos de bajo peso molecular con preferentemente dos a diez grupos OH, en particular alcoholes C₂ a C₃₆. Ciertos ejemplos de ello son etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, dioles de ácido graso dimérico, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar.

5 Otro grupo de polioles de reticulación adecuados son polioles con núcleos aromáticos. Por ejemplo puede tratarse de derivados de resorcina, pirogalol, hidroquinona u otros polioles aromáticos.

10 Otro grupo de polioles adecuados son por ejemplo poliéteres. A este respecto se trata de los productos de reacción de óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C con alcoholes de bajo peso molecular. Ciertos ejemplos de tales compuestos son polipropilenglicol, polietilenglicol, poli-THF. A este respecto, los poliéterpolioles deben presentar un peso molecular de 200 a 10.000 g/mol, en particular de 400 a 5000 g/mol.

15 Otro grupo adecuado de compuestos de poliol para su uso en el componente B son poliésterpolioles. Pueden usarse los poliésterpolioles conocidos para adhesivos. Por ejemplo se trata de los productos de reacción de dioles, en particular alquiledioles de bajo peso molecular o poliéterdioles con ácidos dicarboxílicos. A este respecto puede tratarse de ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos o mezclas de los mismos. Eventualmente pueden hacerse reaccionar también ésteres de estos ácidos carboxílicos o anhídridos.

20 Tales poliésterpolioles son conocidos para el experto en muchas configuraciones y están disponibles comercialmente. En particular deben presentar estos poliésterpolioles un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 20.000 g/mol, en particular de 400 a 5.000 g/mol.

25 Otro grupo de compuestos de poliol adecuados son lactonas poliméricas o poliacetales, en tanto que estos presenten al menos dos grupos funcionales y un correspondiente peso molecular adecuado.

30 Otro grupo de compuestos de poliol adecuados son poli(met)acrilatos con funcionalidad OH. Tales poli(met)acrilatos pueden obtenerse por ejemplo mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, portando un número de los monómeros adicionalmente un grupo OH. El peso molecular de tales poli(ac)rilatos puede ascender por ejemplo de 500 a 20.000, en particular menos de 5000 g/mol.

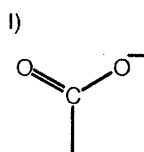
35 Otro grupo de polioles son poliuretanos que contienen grupos OH. A este respecto pueden usarse los poliuretanos conocidos como producto de reacción de polioles e isocianatos. En este caso se selecciona la proporción de cantidad de las partes constituyentes de modo que se obtengan poliuretanos que contengan grupos OH. El peso molecular de tales poliuretanos puede ascender a de 500 a 10.000 g/mol, en particular hasta 5000 g/mol.

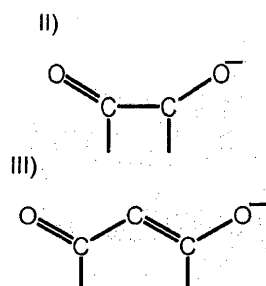
40 Los agentes reticulantes adecuados que presentan al menos dos grupos reactivos pueden usarse individualmente o en mezcla. A este respecto ha de prestarse atención a que los compuestos puedan mezclarse entre sí y no se produzca ninguna separación fases. Por medio de la elección de las partes constituyentes del componente B puede verse influida la viscosidad. Si se usan polioles poliméricos, B muestra una viscosidad superior. Con el uso de proporciones de polioles de bajo peso molecular, por ejemplo polialquilenpolioles con hasta 12 átomos de C, será la viscosidad más baja. Es conveniente de acuerdo con la invención cuando el componente B sea líquido. Esto puede realizarse mediante la elección de los polioles, en otra forma de realización es posible sin embargo que se añadan disolventes orgánicos inertes.

45 Para un resultado de la adhesión de acuerdo con la invención es necesario que en el componente B esté contenido al menos un compuesto C de bajo peso molecular, que debe presentar un grupo nucleófilo que sea reactivo con grupos NCO y contenga adicionalmente al menos un grupo que forma puentes de H. Como compuesto C de bajo peso molecular debe entenderse que presentan un peso molecular inferior a 500 g/mol, en particular inferior a 400 g/mol.

50 Como grupo nucleófilo del compuesto C pueden contenerse por ejemplo OH, NHR, SH, COOH. Se prefiere especialmente el grupo OH.

55 Como grupo que forma puentes de H están contenidos aquellos grupos que presentan en un átomo de C o dos átomos de C adyacentes grupos carbonilo y/o grupos hidroxilo. En particular son adecuados compuestos que presentan las estructuras





o las correspondientes formas protonadas. Se ha mostrado que estos grupos químicos establecen una buena adherencia sobre sustratos metálicos o las superficies oxidadas, en particular sobre sustratos de aluminio. A este respecto son adecuados una pluralidad de compuestos que tienen correspondientes funcionalidades. Una elección de compuestos especialmente adecuados puede seleccionarse por ejemplo mediante un cálculo cuántico-químico de las distancias de los respectivos grupos O. Se ha mostrado que en particular es adecuada una distancia entre los átomos de O entre 2,5 y 3,5 Å.

Los compuestos C pueden presentar distintas estructuras. Por ejemplo puede tratarse de compuestos alifáticos o cicloalifáticos, pueden usarse también compuestos aromáticos con uno o varios núcleos fenilo. Los compuestos se seleccionan de modo que se trate de compuestos sólidos a temperatura ambiente. Los ejemplos de compuestos alifáticos son ácidos di- o tri-carboxílicos con 4 a 14 átomos de C que presentan adicionalmente aún al menos un grupo OH en la molécula. Los ejemplos de compuestos cíclicos son ciclohexanos sustituidos que presentan por ejemplo un grupo carboxilo y al menos un grupo OH en el anillo de ciclohexano, pueden estar contenidas α -hidroxicetonas, 1,3-dicetonas o 1,3-éstercetonas. Los ejemplos de compuestos aromáticos adecuados son fenoles sustituidos que portan adicionalmente otros sustituyentes, seleccionados de COOH, OH, NH₂. Otro grupo de compuestos son aquellos que presentan más de un núcleo aromático, por ejemplo ácidos naftalenocarboxílicos sustituidos o derivados de pirano sustituidos. Los compuestos C adecuados presentan un peso molecular inferior a 500 g/mol, en particular inferior a 400 g/mol.

Las sustancias adecuadas deben contener o bien un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo en la posición α con respecto a un grupo carbonilo, o un grupo hidroxilo en la posición β con respecto a un grupo carbonilo o un grupo éster de ácido carboxílico. Además debe estar contenido adicionalmente un grupo OH reactivo, en particular un grupo OH fenólico.

Los ejemplos de tales compuestos, que son especialmente adecuados para un adhesivo de acuerdo con la invención, comprenden morina (2-(2,4-dihidroxifenil)-3,5,7-trihidroxi-4H-1-benzopiran-4-ona), ácido 3,7-dihidroxi-2-naftoico (ácido 3,7-dihidroxi-naftalen-2-carboxílico), ácido pirogaloicarboxílico (ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico), ácido 3,4-dihidroxifenilacético, ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico), ácido p-aminosalicílico (ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico), ácido pamoico (ácido 4,4'-metilénbis(3-hidroxi-2-naftoico), ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílico). Puede usarse uno de estos compuestos, sin embargo es también posible que se use una mezcla. Una elección preferente usa aquellos compuestos que aplicados como adhesivo dan como resultado únicamente una baja coloración o ninguna del adhesivo. Esto es el caso en particular con ácido cítrico, ácido gálico o ácido p-aminosalicílico.

El adhesivo de PU de 2 componentes debe presentar el compuesto C en una cantidad del 0,05 % al 5 % en peso, en particular del 0,1 % al 2 % en peso, con respecto al adhesivo total.

En estos adhesivos de PU de 2 componentes es conveniente que estén contenidas partes constituyentes adicionales, tales como por ejemplo disolventes, plastificantes, catalizadores, resinas, estabilizadores, agentes adhesivos, pigmentos o cargas.

En una forma de realización, un adhesivo adecuado contiene al menos una resina que se vuelve pegajosa. La resina provoca una pegajosidad adicional. Básicamente pueden usarse todas las resinas que sean compatibles, es decir forman una mezcla en gran parte homogénea. Pueden ser por ejemplo resinas de hidrocarburo aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, así como versiones modificadas o hidrogenadas de las mismas. Las resinas tienen en general un peso molecular bajo por debajo de 1500 g/mol, en particular por debajo de 1000 g/mol. La resina puede usarse en una cantidad del 0 % al 50 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso con respecto al adhesivo.

Adicionalmente pueden estar contenidos también plastificantes, tal como pueden usarse por ejemplo aceites blancos, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburos parafínicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros hidrogenados de poliisopreno y/o polibutadieno, ftalatos, adipatos, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados. En particular son adecuados aquellos plastificantes que son aptos para uso alimentario.

Como estabilizadores o antioxidantes que pueden usarse eventualmente son adecuados fenoles estéricamente impedidos de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles o aminas que contienen azufre y fósforo.

Es posible añadir al adhesivo adicionalmente compuestos de silano como agente adhesivo. Como agentes adhesivos pueden usarse los silanos organofuncionales conocidos, tal como pueden usarse silanos con funcionalidad (met)acriloxilo, con funcionalidad epóxido, con funcionalidad amino o no sustituidos de manera reactiva. Los ejemplos de ello son viniltrialcoxisilano, alquiltrialcoxisilano, tetraalcoxisilanos, 3-acriloxipropiltrialcoxisilano, 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltriethoxisilano, 2-glicidiloxietiltrimetoxisilano, o los correspondientes derivados de dialcoxilo, siendo adecuados preferentemente grupos butoxilo, propoxilo, en particular metoxilo o etoxilo. En una forma de realización preferente se añaden al adhesivo del 0,1 % al 5 % de tales silanos. A este respecto, dependiendo de la elección del silano, es conveniente mezclar éste únicamente en un componente, para que pueda impedirse una reacción previa y una reducción de la estabilidad en almacenamiento.

Como aditivo eventualmente existente de manera adicional puede contener un adhesivo de PU de 2 componentes también catalizadores. Como catalizadores pueden usarse todos los compuestos conocidos que pueden catalizar la reacción de grupo OH y grupo NCO. Los ejemplos de ello son titanatos, tales como titanato de tetrabutilo o tetraacetilacetato de titanio; compuestos de bismuto, tales como tris-2-etilhexanoato de bismuto; carboxilatos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño o dietilhexanoato de dibutilestaño; óxidos de estaño tales como óxido de dibutilestaño y óxido de dioctilestaño; compuestos de organoaluminio tales como trisacetilacetato de aluminio; compuestos quelatos tales como tetraacetilacetato de zirconio; compuestos de amino terciario o sus sales con ácidos carboxílicos, tales como trietanolamina, trietilendiamina, guanidina, morfolina, N-metilmorfolina y 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU), agentes adhesivos de silano con grupos amino. El catalizador se usa en una cantidad del 0,01 % a aproximadamente el 5 % en peso con respecto al peso total del adhesivo, preferentemente del 0,05 % al 1 % en peso, de manera especialmente preferente más del 0,1 % en peso de catalizador.

Una forma de realización especial usa con respecto a los agentes de revestimiento aún pigmentos. A este respecto se trata de pigmentos finamente divididos, por ejemplo con un tamaño de partícula < 5 µm. Una forma de realización de la invención trabaja con pigmentos en forma de plaquitas, que pueden dispersarse en un componente del aglutinante. Estos se encuentran según esto en forma finamente dividida, es decir los pigmentos o cargas están dispersos en forma de plaquitas, por tanto presentan únicamente un bajo espesor. Tales pigmentos se conocen por el experto, por ejemplo silicatos de capa de distinta composición. Otro modo de trabajo usa nanopartículas. Estas tienen habitualmente un tamaño de partícula < 500 nm, en particular inferior a 100 nm. En el caso de tales nanopigmentos puede tratarse por ejemplo de aquéllos a base de TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃ u óxidos u oxihidratos similares. El experto conoce tales pigmentos. Éste puede seleccionarlos según puntos de vista habituales y por medio de procedimientos conocidos puede dispersarlos finamente en uno o los dos componentes del aglutinante.

Es posible que los adhesivos contengan también disolventes. A este respecto se trata de los disolventes habituales que pueden evaporarse a temperaturas de hasta 120 °C. Los disolventes pueden seleccionarse del grupo de los hidrocarburos alifáticos, de los hidrocarburos aromáticos, cetonas, en particular alcoholes C₁-C₄ o también agua. En otra forma de realización, el adhesivo de 2 componentes está libre de disolvente.

Un adhesivo de PU de 2 componentes adecuado está compuesto de un componente A, que contiene grupos NCO reactivos, un componente B, que contiene un grupo NH reactivo o en particular grupos OH reactivos, así como en el componente B un compuesto C. Adicionalmente pueden estar contenidos en los componentes A y B, del 0 % al 30 % de aditivos y coadyuvantes, en particular del 1 % al 15 % en peso. A este respecto pueden encontrarse los aditivos en principio en los dos componentes. Sin embargo ha de prestarse atención a que los aditivos, que presentan grupos reactivos con NCO, deban estar contenidos preferentemente en el componente OH. En caso contrario se reduce la estabilidad en almacenamiento de los productos.

El experto conoce procedimientos para la preparación de los correspondientes componentes. A este respecto se someten los materiales de partida eventualmente a un secado y pueden mezclarse entonces en dispositivos conocidos. Los componentes A y componentes B obtenidos son estables en almacenamiento de manera individual. Inmediatamente antes de la aplicación se mezclan los componentes y se obtiene el adhesivo de reticulación. Los dos componentes deben mezclarse de modo que esté contenida aproximadamente una proporción de equivalentes igual de grupos OH con respecto a grupos NCO. Durante la reticulación se crea una red, pudiéndose incorporar químicamente también aditivos de bajo peso molecular, que presentan grupos OH, eventualmente en la red y entonces no migran posteriormente.

En los adhesivos de PU de 2 componentes pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos conocidos al componente A o al componente B, en tanto que estos no reaccionen con los aditivos. Pueden estar contenidos disolventes, sin embargo una forma de realización especial de la invención trabaja sin disolventes. A este respecto puede garantizarse en particular mediante la elección del componente A y del componente B que a temperatura ambiente tal como 25 °C se obtiene una mezcla de baja viscosidad del componente A y B.

Dado que los adhesivos son adecuados en particular para el revestimiento de superficies grandes, deben presentar a temperatura de aplicación de aproximadamente 20 °C a 90 °C una baja viscosidad. La viscosidad de los adhesivos de PU de 2 componentes, medida directamente tras el mezclado de las partes constituyentes, debe ascender a entre 200 y 5000 mPas a temperatura de aplicación, preferentemente de 500 a 3000 mPas (a de 20 °C a 60 °C, viscosímetro Brookfield, de acuerdo con la norma EN ISO 2555).

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica un adhesivo adecuado como capa sobre un sustrato. El adhesivo debe aplicarse en un espesor de capa de 1 g/m² a 100 g/m², preferentemente de 2 a 35 g/m². A este respecto debe encontrarse una baja viscosidad de aplicación. Para facilitar el revestimiento es posible calentar el adhesivo de PU de 2 componentes hasta una temperatura elevada, por ejemplo de 30 °C a 60 °C. Inmediatamente tras la adhesión con la segunda capa de lámina puede continuarse el proceso de procesamiento. A este respecto se ha mostrado que mediante el rápido establecimiento de adherencia puede mecanizarse y/o confeccionarse la lámina de múltiples capas. La adherencia entre el sustrato de lámina y la capa metálica es muy buena, no teniendo lugar un deslizamiento.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y el uso de un adhesivo de PU de 2 componentes adecuado es posible mejorar la adhesión de láminas de múltiples capas. A este respecto se mejora en particular una adhesión estable de sustratos de plástico con otros sustratos flexibles que presentan una superficie metálica. Inmediatamente tras la adhesión, el adhesivo desarrolla rápidamente una correspondiente fuerza de adhesión. Con esto se garantiza que sea posible un procesamiento posterior inmediato de la lámina de múltiples capas. Como procesamiento posterior puede estar prevista una adhesión con otras láminas, puede imprimirse una correspondiente película o se realizan medidas de confección.

Ejemplo 1:

El componente A está compuesto de un prepolímero de poliéster habitual en el comercio (Liofol UK 3640, empresa Henkel), que contiene un poliéster de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos así como polialquilendioles que han reaccionado con 4,4'-MDI en exceso, con un contenido en NCO del prepolímero del 2,25 %. El prepolímero de PU se encuentra disuelto en acetato de etilo; contenido en cuerpos sólidos del 60 %.

Viscosidad: aproximadamente 350 mPas (Brookfield, LVT) a 20 °C

Se obtiene el adhesivo de recubrimiento de 2 componentes mediante mezclado del prepolímero de PU anterior con un endurecedor a base de dietilenglicol en la proporción 1,25:1.

Al adhesivo del ejemplo 1 se añade en el componente B un 0,3 % de una de las siguientes sustancias. Los adhesivos se preparan respectivamente mediante mezclado.

En una lámina de polipropileno (200 µm), sobre la que se aplicó un adhesivo de acuerdo con la invención en un espesor de capa de 4 g/m², se aplica por laminación una lámina de aluminio.

Las láminas adheridas se almacenaron durante 10 días a temperatura ambiente. Después se realizó una prueba de tracción. Otra muestra se adhirió correspondientemente y a continuación se sometió a una esterilización a 120 °C, 2 bar, durante 30 min. Estas muestras se sometieron igualmente a un ensayo de tracción (norma DIN 53278, ángulo 90 °).

Agente adhesivo	Ensayo de tracción (10 días)	Ensayo de tracción (esterilización) N/15 mm
morina	1,2	2,1
ácido pirogalol-carboxílico	1,6	3,2
ácido dihidroxifenilacético	1,5	2,5
ácido gálico	1,4	2,8
ácido 4-aminosalicílico	1,7	2,4
ácido cítrico	1,3	1,9
aminopropiltriétoxilano (comparación)	1,1	1,2
comparación sin agente adhesivo		0,6

Las láminas adheridas con agentes mejoradores de la adhesión muestran tras la esterilización una adherencia buena o mejorada en comparación con una muestra no solicitada. Además puede experimentarse de manera sólida una mejora en comparación con un agente adhesivo conocido y en comparación con una muestra sin aditivo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina, en el que se aplica sobre una lámina un adhesivo de poliuretano de 2 componentes y después se aplica una segunda lámina, en el que se usa un adhesivo de PU de 2 componentes compuesto de
- un componente A que contiene al menos un prepolímero con al menos dos grupos NCO,
 - un componente B que contiene al menos un agente reticulante polimérico u oligomérico, que presenta al menos dos grupos reactivos con grupos NCO, caracterizado por que el componente B contiene del 0,05 al 5 % en peso, con respecto al adhesivo total, de un compuesto C de bajo peso molecular con un peso molecular por debajo de 500 g/mol, en el que éste
 - debe presentar un grupo nucleófilo que es reactivo con grupos NCO y
 - contiene un grupo que forma puentes de H, seleccionado de $O=C-O^-$ o $O=C-C-O^-$ o $O=C-C=C-O^-$ o formas protonadas.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto C contiene un grupo nucleófilo seleccionado de -OH, -NHR, -SH, -COOH, en particular un grupo OH o un grupo COOH.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el componente A contiene al menos un prepolímero de PU a base de un producto de reacción de un poliéterdiol o poliésterdiol que ha reaccionado con un exceso estequiométrico de diisocianatos aromáticos.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente B contiene un agente reticulante con grupos OH o NH, en particular dioles con un peso molecular por debajo de 3000 g/mol.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto C forma un complejo con superficies de Al.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el compuesto C presenta una estructura básica aromática y contiene en particular un grupo OH fenólico.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el compuesto C está contenido en del 0,1 al 2 % en peso.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que una primera lámina presenta una superficie metálica, sobre esta lámina se aplica un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 7, después se adhiere la lámina así revestida con otro sustrato en forma de lámina.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el adhesivo se aplica en una cantidad de 1 a 100 g/m².
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el adhesivo presenta una viscosidad de 200 a 5000 mPas (de 20 a 60 °C, norma EN ISO 2555).
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el adhesivo se aplica a una temperatura de 25 a 75 °C.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que los grupos nucleófilos de C reaccionan más lentamente con los grupos NCO que los grupos reactivos del componente B.
13. Lámina de múltiples capas fabricada según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 12, en la que está contenida al menos una lámina con una superficie metalizada.
14. Lámina de múltiples capas según la reivindicación 13, caracterizada por que la superficie metalizada está compuesta de aluminio.
15. Lámina de múltiples capas según la reivindicación 13 o 14, caracterizada por que la capa de adhesivo presenta un espesor de capa inferior a 100 g/m².