

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 438**

51 Int. Cl.:

C08K 5/43 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2013 PCT/EP2013/061288**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013 E 13727581 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2855574**

54 Título: **Adhesivos con agentes adhesivos con grupos sulfonamida**

30 Prioridad:

01.06.2012 DE 102012209268

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

30.12.2016

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BANKMANN, DENNIS;

JUNGHOLT, NINA y

TOMKE, STEFAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 595 438 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

Adhesivos con agentes adhesivos con grupos sulfonamida

5 La invención se refiere a adhesivos para la adhesión de plástico o sustratos metálicos, que contienen un agente adhesivo que contiene grupos sulfonamida. La invención se refiere además a un procedimiento para la adhesión de sustratos en forma de lámina con un adhesivo, que contiene un agente adhesivo con grupos sulfonamida.

10 Se sabe que los adhesivos presentan con respecto a distintos sustratos distintas propiedades de adherencia. Para evitar este problema puede usarse dependiendo del sustrato un adhesivo adaptado de manera especial. Esto es sin embargo muy costoso. Se sabe además que puede mejorarse la adherencia a través de un pretratamiento de la superficie de sustrato. Las instalaciones conocidas para ello, por ejemplo tratamiento con plasma o corona o biselado por llama, son por tanto también costosas. Por otro lado se conoce también añadir a adhesivos agentes adhesivos. Ejemplos de esto son agentes adhesivos reactivos a base de alcoxisilanos. Mientras que los sustratos de lámina se procesan con frecuencia en instalaciones industriales, pueden realizarse adhesiones con sustratos sólidos también como etapa de adhesión individual. A este respecto pueden realizarse allí pretratamientos con más dificultad. También allí se usan los agentes adhesivos conocidos.

15 El documento WO2011/042267 describe un procedimiento para la adhesión de láminas. A este respecto se proporciona un adhesivo de PU de 2 componentes con agentes adhesivos especiales, que permite una buena adherencia a los diversos sustratos. Estos agentes adhesivos deben presentar como característica estructural grupos carboxilo, grupos α -hidroxiceto o grupos β -diceto. Se describen distintos ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas o compuestos de dihidroxilo.

20 El documento US3046262 describe composiciones que reticulan de manea anaeróbica, que contienen poliéteres que presentan grupos acrilato. Además se describen sulfimidadas como parte constituyente de la composición de catalizador. Se describen exclusivamente sistemas de reticulación anaeróbica a base de acrilatos.

25 El documento EP 1 013 735 B1 describe composiciones de sellado que pueden curarse de manera anaeróbica con prepolímeros de acrilato de uretano. Se usa sacarina como acelerador del curado. La composición debe unir de manera hermética superficies metálicas. Los materiales inertes tales como las superficies de plástico pueden unirse sólo usando una imprimación que contiene un agente de reducción, con superficies metálicas en el intervalo de breve tiempo. Un curado se ve afectado, tal como se da generalmente en composiciones de adhesivo o de sellado anaeróbicas, en presencia de aire u oxígeno. El curado del agente de sellado en presencia de oxígeno, o sea en condiciones aeróbicas, tiene éxito sólo mediante imprimación adicional de las superficies con un agente de reducción.

30 El documento US 2009/0277356 A1 divulga composiciones de adhesivo a base de (met)acrilato de curado anaeróbico. Como agente acelerador del curado se menciona, además de otros compuestos, también sacarina. Aquéllos a base de (met)acrilato contenidos en la composición de adhesivo pueden presentar también grupos uretano como grupos funcionales, tal como resultan por ejemplo mediante reacción de compuestos de isocianato con compuestos de hidroxilo en la preparación de una de las posibles composiciones de adhesivo. Una conversión incompleta puede conducir a este respecto a cantidades residuales de compuestos con funcionalidad NCO. No se trata sin embargo de adhesivos reactivos frente a NCO, que se caracterizan por que su curado se basa en una reacción de reticulación de los grupos NCO.

35 El documento US 6958368 B1 divulga agentes aceleradores del curado para composiciones de curado anaeróbico del grupo de las sulfinimidadas, sulfonimidadas y sulfonamidadas así como correspondientes derivados de oxígeno y azufre. Las composiciones de adhesivo anaeróbicas se basan en (met)acrilatos, que pueden contener como grupos funcionales adicionales entre otros también grupos uretano. A este respecto no se trata de composiciones de adhesivo, que curan en condiciones aeróbicas.

40 El documento DE 199 40 261 A1 divulga adhesivos termoplásticos solubles en agua para la adhesión de papel, que se aplican por ejemplo mediante pulverización. Además de poliacrilatos, poliésteres, polialquilenglicoles, los poliuretanos se comportan como adhesivo termoplástico. Para permitir una evaluación visual del patrón de pulverización, se añade mediante mezclado un colorante de fluorescencia activo en UV al adhesivo de fusión. Entre estos colorantes se encuentran entre otros compuestos de sulfamidofenilo o también compuestos de amidosulfonilfenilo. Estos compuestos llevan grupos Ph-SO₂-NH₂ y no presentan los grupos sulfonimida o ácido amidosulfónico/amidosulfonato especialmente adecuados para la adhesión.

45 El documento US 2001/0031367 A1 divulga composiciones de adhesivo que pueden disolverse eléctricamente a base de resinas epoxídicas, fenólicas, de melamina, de maleimida, acrílicas o también poliuretanos. Adicionalmente contienen las composiciones electrolitos. Los electrolitos disueltos en la composición de adhesivo conducen a la conductividad iónica del adhesivo y garantizan que en caso de aplicación de una tensión eléctrica puedan producirse reacciones redox en la superficie del sustrato adherido eléctricamente conductor, que finalmente conducen a la pérdida de la fuerza de adhesión. Entre otros se menciona trifluorometanosulfonimida de litio como electrolito

adecuado. Este compuesto no presenta los grupos sulfonimida o ácido amidosulfónico/amidosulfonato adecuados para la adhesión y es además tóxico al contacto con la piel y al tragar.

5 Se sabe que para la adhesión de sustratos sólidos se usan con frecuencia agentes adhesivos. Mediante esto pueden evitarse tratamientos previos parcialmente costosos. Esto es especialmente importante también para superficies metálicas.

10 El documento US 5 272 224 divulga por ejemplo adhesivos de PUR con silano terminal, que contienen compuestos de silano hidrolizables como agente adhesivo.

10 Como sustratos flexibles se conocen generalmente láminas de múltiples capas en la industria de envases.

15 Estas pueden estar constituidas por dos y más capas, adhiriéndose las capas individuales en cada caso como lámina entre sí. Estas láminas pueden estar constituidas por polímeros, por ejemplo polímeros termoplásticos, pueden estar contenidas también capas de papel así como láminas metálicas. Además pueden usarse también láminas metalizadas. Con frecuencia se adhieren también láminas impresas. Los adhesivos para este tipo de adhesión se conocen en distintas formas, tal como adhesivos a base de agua, adhesivos termoplásticos o sistemas adhesivos reactivos.

20 Se sabe que tales adhesivos se usan con frecuencia para la adhesión de láminas para la industria alimentaria o farmacéutica. En tales campos de aplicación es especialmente importante que los materiales de partida usados no puedan migrar a ser posible al material de relleno o sean también sanitariamente inocuos. Una migración puede reducirse por ejemplo mediante un alto peso molecular. No todas las partes constituyentes del adhesivo podrán migrar tras el curado a la superficie para conseguir una adhesión uniforme y permanente.

25 Para un material compuesto de superficies metálicas y láminas de plástico existe adicionalmente el problema de que la adherencia a la superficie metálica no es siempre suficiente. En sustratos metálicos pueden formarse además complejos de color con partes constituyentes de adhesivo que dan como resultado una alteración óptica en la adhesión con láminas transparentes. Sin embargo se sabe también que las superficies impresas pueden proporcionar problemas en la adhesión.

30 Los adhesivos anaeróbicos o agentes de obturación contienen normalmente compuestos de (met)acrilato, peróxidos, inhibidores y agentes aceleradores del curado. Mediante una disociación de los peróxidos se liberan radicales que inician la polimerización de los compuestos de (met)acrilato y por consiguiente conducen al endurecimiento. Este proceso se ve influido por numerosos procesos redox que pueden controlarse a su vez mediante agentes aceleradores del curado adecuados, entre estos por ejemplo sulfimidas, sulfamidas o sulfonimidas. Los peróxidos se disocian a este respecto mediante reacciones redox con iones metálicos tanto de manera reductora como oxidante. En este ciclo de catálisis se recorren distintas etapas de oxidación de los iones metálicos. Los agentes aceleradores del curado, tal como sacarina, sirven para separar los iones metálicos catalíticamente eficaces de la superficie que va a adherirse, facilitarlos para el curado del adhesivo y para acelerar con ello la reacción. El curado se ve influido por agentes de reducción o de oxidación y se dificulta en presencia de oxígeno del aire. Por el contrario, la presencia de oxígeno del aire en la interacción con los inhibidores garantiza una alta estabilidad de almacenamiento de la composición. Sólo en ausencia de oxígeno y en presencia de iones metálicos, que proceden por ejemplo del sustrato metálico que va a adherirse, tiene lugar un curado. Una adhesión de superficies de plástico con adhesivos anaeróbicos no es posible por regla general sin otro pretratamiento.

45 Por tanto es objetivo de la presente invención facilitar un adhesivo que comprenda un agente adhesivo, que dé como resultado productos incoloros y sea también menos inquietante desde el punto de vista de la salud. A este respecto debe poder incorporarse el agente adhesivo de manera estable en almacenamiento en el adhesivo, además debe ser baja una migración desde el adhesivo. Este adhesivo debe garantizar una buena adherencia sobre los diversos sustratos, y a este respecto debe permitir en particular también una adhesión de superficies no metálicas. Además debe poder curarse el adhesivo tanto en condiciones aeróbicas como en condiciones anaeróbicas.

50 El objetivo se soluciona mediante un adhesivo para la adhesión de sustratos de plástico y/o de metal seleccionados de adhesivos líquidos o termoplásticos, que presentan en la cadena de polímero grupos uretano, caracterizado por que el adhesivo se selecciona de adhesivos reactivos con NCO, adhesivos reactivos con silano o poliuretanos termoplásticos (TPU) y como parte constituyente contiene del 0,01 % al 10 % en peso al menos de un compuesto (H) con un peso molecular por debajo de 500 g/mol, que presenta al menos un grupo sulfonimida con una estructura $\text{SO}_2\text{-NH-C(O)}$ o al menos un grupo amidosulfonato. Si se usan las sustancias en forma desprotonada o protonada como parte constituyente iónica de una sal, entonces se refiere el peso molecular a la correspondiente forma neutra, que puede obtenerse mediante protonación o desprotonación de esta parte constituyente iónica. En particular puede encontrarse el grupo amidosulfonato protonado como grupo ácido amidosulfónico o desprotonado como grupo aniónico.

65 La invención se refiere además a un procedimiento para la adhesión de sustratos, usándose un correspondiente adhesivo que contiene un compuesto (H). La invención se refiere además a una lámina de múltiples capas que se

adhiera con un correspondiente adhesivo.

Se conocen en general procedimientos para la adhesión de sustratos sólidos o en forma de lámina. A este respecto pueden usarse distintos adhesivos. De acuerdo con la presente invención se usan adhesivos a base de poliuretanos que pueden procesarse bien y dan como resultado una buena adherencia sobre los sustratos adheridos. Mediante los grupos uretano contenidos se proporciona una buena compatibilidad con los compuestos que proporcionan adherencia usados de acuerdo con la invención.

Como sustratos en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse los sustratos conocidos de plástico y/o metal. A este respecto puede tratarse de sustratos rígidos, sólidos o flexibles. Las superficies pueden estar también pretratadas, por ejemplo revestidas o impresas. Pueden pegarse sustratos iguales o distintos. Es igualmente posible que una superficie de un sustrato esté compuesta de otros materiales, por ejemplo cerámica o piedra. En una forma de realización pueden adherirse entre sí dos sustratos sólidos o un sustrato sólido y uno flexible. En particular presenta un sustrato una superficie metálica.

En una forma de realización especial se adhieren entre sí sustratos en forma de lámina flexibles conocidos, tales como láminas de plástico, láminas metálicas, láminas de papel o cartón. Éstos se adhieren en dos o varias capas para dar láminas de múltiples capas.

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, tales como PET, poliamida, polímeros naturales, tales como celofán o papel. A este respecto pueden estar modificados los materiales de lámina también en la superficie, por ejemplo mediante modificación de los polímeros con grupos funcionales, pueden estar contenidos componentes adicionales, por ejemplo pigmentos, colorantes, o están contenidas capas espumadas en la lámina. Puede tratarse de láminas coloreadas, impresas, incoloras o transparentes. Además pueden someterse las láminas a un tratamiento de superficie, por ejemplo tratamiento corona, con plasma o biselado por llama.

En una forma de realización especial es adecuado el adhesivo de acuerdo con la invención para la adhesión de materiales de lámina, presentando un sustrato una superficie metálica, en particular una superficie de aluminio. Puede tratarse a este respecto de láminas metálicas, en particular una lámina de aluminio, o de láminas de plástico que presentan una superficie revestida con aluminio. A partir de los correspondientes materiales de lámina flexibles junto con los adhesivos de acuerdo con la invención pueden prepararse láminas de múltiples capas.

Un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención puede seleccionarse de adhesivos de PU de 2 componentes, adhesivos de PU de 1 componente, adhesivos de PU termoplásticos o adhesivos de reticulación con silano en sí conocidos. Estos adhesivos de acuerdo con la invención contienen en la cadena de polímero grupos uretano, por ejemplo en prepolímeros y/o tras la reticulación en la red de polímero. Estos adhesivos deben contener como parte constituyente adicional un compuesto (H), que presentan grupos sulfonimida o amidosulfonato.

Un grupo de adhesivos adecuados son adhesivos termoplásticos, en particular adhesivos de poliuretano termoplásticos. A este respecto se trata de adhesivos termoplásticos no reactivos que contienen como aglutinante un polímero de PU preparado mediante reacción de uno o varios polioles y poliisocianatos. Estos poliuretanos termoplásticos (TPU) presentan un número de grupos uretano, éstos están capacitados también para la formación de puentes de hidrógeno. Los TPU están estructurados en la mayoría de los casos de manera lineal, no deben contener grupos NCO reactivos. A través de la elección de los polioles y de los isocianatos puede influirse en el peso molecular, la viscosidad y el comportamiento en fundido de los TPU. Los TPU son sólidos a temperatura ambiente, pueden fundirse y aplicarse habitualmente a temperaturas por encima de 100 °C. La adhesión se realiza mediante la solidificación durante el enfriamiento. El adhesivo termoplástico contiene estos poliuretanos termoplásticos en una cantidad de más del 20 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso, aún más preferentemente más del 80 % en peso, en particular sin embargo del 90 % al 99,99 % en peso.

Otro grupo de los adhesivos adecuados son adhesivos reactivos que pueden reticularse a través de grupos silano. Se designan también como adhesivos reactivos con silano. Éstos contienen como parte constituyente de reticulación polímeros que contienen grupos uretano. La estructura básica de los polímeros puede estar constituida en particular por poliéteres o por poli(met)acrilatos que contienen grupos silano que pueden hidrolizarse en la cadena de polímero. En el caso de grupos silano adecuados se trata de grupos silano con restos que pueden hidrolizarse, por ejemplo grupos di- o trialcóxidosilano con grupos alcóxido C₁ a C₄. A través de estos grupos funcionales que pueden hidrolizarse pueden reticularse los adhesivos tras la aplicación. El adhesivo reactivo con silano contiene estos polímeros en una cantidad de más del 20 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso, aún más preferentemente más del 80 % en peso, en particular sin embargo del 90 % al 99,99 % en peso.

Ejemplos de polímeros adecuados son prepolímeros de polioxialquileño con al menos dos grupos silano que pueden hidrolizarse. Por ejemplo pueden obtenerse estos prepolímeros que contienen silano a partir de polieterdióles mediante reacción. Los grupos OH pueden hacerse reaccionar con isocianatosilanos, de modo que se introduzcan

mediante reacción grupos silano en el polímero. Los polieterpolioles pueden hacerse reaccionar también con isocianatos, de modo que se produzcan prepolímeros con NCO terminal. Los grupos NCO libres pueden hacerse reaccionar entonces con compuestos de silano.

5 Otros prepolímeros adecuados son aquéllos a base de poli(met)acrilatos, que presentan igualmente al menos dos grupos silano que pueden hidrolizarse en la cadena de polímero. Se trata de productos de polimerización de ésteres de (met)acrilato de alquilo, que contienen aún grupos OH. Éstos pueden hacerse reaccionar, tal como se ha descrito ya, con isocianatosilanos o se hacen reaccionar sólo con isocianatos y a continuación con compuestos que contienen grupos silano. Tales polímeros los conoce el experto y pueden obtenerse comercialmente.

10 Un grupo preferente de adhesivos adecuados son adhesivos de PU de 1 componente. Éstos contienen como parte constituyente principal prepolímeros de PU, que presentan aún grupos NCO libres. Los adhesivos de PU de 1 componente contienen los prepolímeros de PU en una cantidad de más del 20 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso, aún más preferentemente más del 80 % en peso, en particular sin embargo del 90 % al 99,99 % en peso. Los prepolímeros son productos de reacción de compuestos que llevan grupos OH o grupos NH con un exceso de poliisocianatos. Los polioles y poliisocianatos que pueden usarse en la preparación de los prepolímeros de PU los conoce el experto. A este respecto se trata de los polioles conocidos para la aplicación de adhesivo o los correspondientes compuestos con grupos amino secundarios y/o primarios así como preferentemente diisocianatos. Puede tratarse a este respecto por ejemplo de polioles a base de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliacrilatos o alquilenpolioles. Se prefieren compuestos de partida que contienen grupos 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 a 10000 g/mol (peso molecular promediado en número, M_N , tal como puede determinarse mediante CPG). Mediante la cantidad de los poliisocianatos con respecto a los polioles pueden verse influidos el número de grupos NCO, el peso molecular y la viscosidad del prepolímero de PU.

25 Otro grupo preferentemente de adhesivos adecuados son adhesivos de PU de 2 componentes. Éstos contienen un componente A con al menos un compuesto que contiene grupos NCO, por ejemplo del grupo de los poliisocianatos o prepolímeros que contienen NCO, y un segundo componente B con al menos un compuesto que actúa como reticulador, que presenta al menos dos grupos funcionales que reaccionan con grupos NCO, por ejemplo grupos OH, grupos COOH, grupos SH o NH. Pueden estar contenidos en el adhesivo adicionalmente otros coadyuvantes y aditivos. La totalidad de todos los compuestos que contienen grupos NCO está contenida en una cantidad de más del 20 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso, en particular más del 80 % en peso en el componente A. La totalidad de los compuestos que actúan como reticulador está contenida en el componente B en una cantidad de más del 20 % en peso, preferentemente más del 50 % en peso, en particular más del 80 % en peso.

35 Estos adhesivos de PU de 1 componente y de 2 componentes, que se caracterizan por que la reticulación y por consiguiente el curado del adhesivo se realiza mediante una reacción de los grupos NCO, se designan también como adhesivos reactivos con NCO.

40 Como poliisocianatos para el componente A de los adhesivos de PU de 2 componentes pueden usarse los poliisocianatos en sí conocidos con dos o más grupos isocianato. Los poliisocianatos adecuados son isocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), los isómeros del tolulendiisocianato (TDI), metilentrifeniltriisocianato (MIT), o isocianatos alifáticos, tales como MDI hidrogenado (H12MDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), xililendiisocianato (XDI), hexan-1,6-diisocianato (HDI), dicitlohexilmetanodiisocianato. Pueden usarse también al menos isocianatos trifuncionales, que pueden producirse mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos.

50 Los prepolímeros que contienen NCO adecuados como componente A son productos de reacción de compuestos que llevan grupos OH y/o grupos NH con un exceso de poliisocianatos. Los polímeros y poliisocianatos que pueden usarse en la síntesis de los prepolímeros de PU los conoce el experto. Pueden usarse también los prepolímeros de PU de 1 componente descritos anteriormente, en tanto que estos presenten una viscosidad adecuada.

55 El componente poliol puede ser a este respecto de bajo peso molecular, por ejemplo de aproximadamente 60 g/mol a 1.500 g/mol, sin embargo pueden hacerse reaccionar también polímeros de peso molecular superior, por ejemplo aquéllos con un peso molecular de 1.500 a 50.000 g/mol, en particular de 1.500 a 25.000 g/mol (peso molecular promediado en número, M_N , tal como puede determinarse mediante CPG). A este respecto deben estar presentes en promedio dos grupos reactivos en el poliol, por ejemplo dioles. También es posible hacer reaccionar compuestos con varios grupos OH.

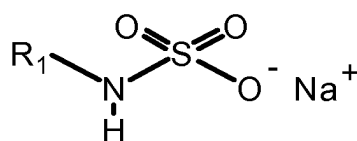
60 Mediante la cantidad de los isocianatos puede verse influida la conducción de la reacción. Si se usa un alto exceso de isocianatos, se producen mezclas de prepolímero de PU que pueden contener también diisocianatos que aún no han reaccionado. A este respecto se detecta sólo una estructura de bajo peso molecular. Si se usan cantidades más bajas de isocianatos o si se realiza la reacción por etapas, entonces se sabe que el peso molecular de los prepolímeros en comparación con los compuestos de partida se eleva. En total debe garantizarse en este caso que se use un exceso de isocianato con respecto a la reacción total. La reacción del compuesto de poliol con los

isocianatos puede realizarse de manera y modo conocido.

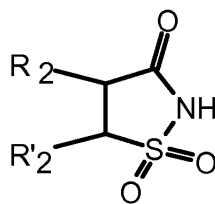
- 5 En particular se prefieren como componente A prepolímeros de PU, que se han preparado a base de poliesterpolioles o polieterpolioles mediante reacción con diisocianatos. Por regla general presentan los prepolímeros de PU usados en el contexto de la presente invención un peso molecular de 500 a aproximadamente 30.000 g/mol, preferentemente a 15.000 g/mol, en particular de 1.000 a 5.000 g/mol (peso molecular promediado en número, M_N , tal como puede determinarse mediante CPG). Otra forma de realización preferente usa como componente A isocianatos alifáticos y sus oligómeros.
- 10 El componente B de un adhesivo de PU de 2 componentes preferente debe contener al menos un compuesto que presente al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. Por ejemplo puede tratarse a este respecto de grupos COOH, SH, NH o 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 reticulador.
- 15 Los compuestos adecuados que presentan al menos dos grupos reactivos pueden usarse individualmente o en mezcla. A través de la elección de las partes constituyentes del componente B puede verse influida la viscosidad. Si se usan polioles poliméricos, muestra B una viscosidad más alta. Con el uso de proporciones de polioles de bajo peso molecular es más baja la viscosidad.
- 20 Los polímeros adecuados para adhesivos de PU de 1 componente, adhesivos de PU de 2 componentes, adhesivos de reticulación de silano o como TPU, que contienen grupos uretano como adhesivo, los conoce el experto en principio. Éstos pueden obtenerse también comercialmente. Estos polímeros pueden contener eventualmente aún aditivos y pueden formar entonces el adhesivo.
- 25 En un adhesivo de acuerdo con la invención debe estar contenido al menos un compuesto de bajo peso molecular (H). Éste debe actuar como agente adhesivo. El compuesto (H) presenta al menos un grupo sulfonimida o amidosulfonato. Pueden estar contenidos también los dos grupos en el compuesto. En el caso de compuestos (H) con un grupo sulfonimida se trata de compuestos que contienen una estructura $\text{SO}_2\text{-NH-C(O)}$. El compuesto debe presentar un peso molecular inferior a 500 g/mol, en particular inferior a 400 g/mol. A este respecto se trata de compuestos de bajo peso molecular sin dispersión de masa. El peso molecular se calcula basándose en la estructura molecular y puede determinarse experimentalmente con ayuda de la espectroscopia de masas. El compuesto (H) puede presentar también otros grupos funcionales, en tanto que éstos no conduzcan al curado del sistema de adhesivo y el adhesivo siga siendo estable en almacenamiento. Éstos deben presentar al menos un átomo de hidrógeno ácido de NH. Puede tratarse de compuestos lineales, preferentemente se encuentran los grupos sulfonimida o amidosulfonato sin embargo como estructura cíclica, en general como anillo 5 ó 6 miembros. Puede tratarse de compuestos neutros, sin embargo pueden encontrarse también compuestos a modo de sal. En particular debe encontrarse como estructura cíclica un 1,2,3-oxatiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido, eventualmente sustituido también en los átomos de C 5 y/o 6, o un isotiazol-3(2H)-ona-1,1-dióxido, eventualmente sustituido también en los átomos de C 4 y/o 5. Por ejemplo pueden estar contenidos uno o varios sustituyentes alquilo C_1 a C_{12} iguales o distintos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos.

Como compuestos con estructura sulfonimida o amidosulfonato son adecuados por ejemplo aquéllos de fórmulas I, II, III, IV, V, VI.

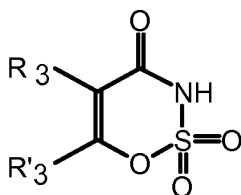
- 45 I) $\text{R}_1\text{-NH-SO}_3\text{H}$ y sus sales con $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ a 10), ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido con alquilo;
- 50 II) $\text{R}'_4\text{-SO}_2\text{-NH-C(O)-R}_4$ con $\text{R}_4, \text{R}'_4 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ a 10), ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido con alquilo; o con aquellos R_4 y R'_4 , que forman un puente C_2 o C_3 común, eventualmente sustituido con alquilo, como parte constituyente de un anillo alifático o aromático 5 ó 6 miembros; a este respecto pueden ser R_4, R'_4 iguales o distintos;
- 55 III) $\text{R}'_5\text{-O-SO}_2\text{-NH-C(O)-R}_5$ con $\text{R}_5, \text{R}'_5 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ bis 10), ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido con alquilo; o con aquellos R_5 y R'_5 , que forman un puente C_2 común, eventualmente sustituido con alquilo, como parte constituyente de un anillo alifático o aromático de 6 miembros; a este respecto pueden ser R_5, R'_5 iguales o distintos.



- 60 IV) con R_1 tal como se define en I), como formas de realización preferentes de los compuestos de fórmula I.



5 V con $R_2, R'_2 = C_nH_{2n+1}$ ($n = 1$ bis 10), ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido con alquilo; o con aquellos R_2 y R'_2 , que forman un puente C_3 o C_4 común, eventualmente sustituido con alquilo como parte constituyente de un anillo alifático o aromático de 5 o 6 miembros; a este respecto pueden ser R_2, R'_2 iguales o distintos.



10 VI con $R_3, R'_3 = C_nH_{2n+1}$ ($n = 1$ bis 10), ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido con alquilo; o con aquellos R_3 y R'_3 , que forman un puente C_3 o C_4 común, eventualmente sustituido con alquilo, como parte constituyente de un anillo alifático o aromático de 5 o 6 miembros; a este respecto pueden ser R_3, R'_3 iguales o distintos.

15 En particular son adecuados los amidosulfonatos sustituidos, tales como ciclohexilamid sulfonato, benzosulfimidas (sulfimidas de ácido benzoico) sustituidas o no sustituidas, tales como 1,2-benzoisotiazol-3(2H)-ona-1,1-dióxido, o 3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona-2,2-dióxidos sustituidos con alquilo (1,2,3-oxatiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxidos), tal como 6-metil-3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona-2,2-dióxido. Tales compuestos pueden obtenerse también comercialmente.

20 El adhesivo de acuerdo con la invención debe presentar el compuesto (H) en una cantidad del 0,01 % al 10 % en peso, en particular del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto al adhesivo total. En una forma de realización especial se usan aquellos compuestos H que sean inocuos toxicológicamente. Si se usan mezclas de distintos compuestos (H), se refieren los límites indicados a la cantidad total de estos compuestos (H).

25 En los adhesivos de acuerdo con la invención es conveniente que estén contenidos eventualmente otras partes constituyentes y aditivos, tales como por ejemplo disolventes, plastificantes, catalizadores, resinas, estabilizadores, pigmentos o cargas.

30 En una forma de realización puede contener un adhesivo adecuado al menos una resina que se vuelve pegajosa. La resina provoca una pegajosidad adicional. Pueden usarse básicamente todas las resinas que sean compatibles, es decir que formen una mezcla en gran parte homogénea. Además pueden estar contenidos también plastificantes, tales como por ejemplo aceites blancos, aceites minerales nafténicos, aceites de hidrocarburos parafínicos, oligómeros de polipropileno, polibuteno, poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o polibutadieno hidrogenados, ftalatos, adipatos, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y sus derivados. En particular son adecuados aquellos plastificantes, que son inocuos desde el punto de vista de la legislación alimentaria. Como estabilizadores o
35 antioxidantes que pueden usarse eventualmente son adecuados fenoles estéricamente impedidos, fenoles de alto peso molecular, fenoles polifuncionales, fenoles o aminas que contienen azufre y fósforo.

40 Es posible opcionalmente añadir al adhesivo adicionalmente compuestos de silano. Pueden añadirse los silanos organofuncionales conocidos, tales como silanos con funcionalidad (met)acriloxilo, con funcionalidad epóxido, con funcionalidad amino o sustituidos de manera no reactiva. En particular deben seleccionarse silanos que presenten sólo un bajo potencial de riesgo para la salud. A este respecto puede ascender la cantidad hasta el 10 % en peso.

45 Como aditivo eventualmente existente de manera adicional puede contener un adhesivo reactivo también catalizadores. Como catalizadores pueden usarse todos los compuestos conocidos que, por ejemplo, pueden catalizar la reacción del grupo OH y grupo NCO, tal como compuestos metálicos de Sn, Ti, Fe, Zn, Bi, Hg, Pb o aminas terciarias. El catalizador puede usarse en una cantidad del 0 % al 5 % en peso en particular del 0,05 % a aproximadamente el 1 % en peso, en particular también del 0 %, con respecto al peso total del adhesivo.

50 Una forma de realización especial usa para los agentes de revestimiento aún pigmentos. A este respecto se trata de pigmentos finamente divididos, por ejemplo con un tamaño de partícula $< 5 \mu m$. Una forma de realización de la invención trabaja con pigmentos en forma de escamas, que pueden dispersarse en un componente del aglutinante. Otro modo de funcionamiento usa nanopartículas. Éstas tienen habitualmente un tamaño de partícula $< 500 nm$, en

particular inferior a 100 nm. En caso de tales nanopigmentos puede tratarse por ejemplo de aquellos a base de TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 u óxidos u oxihidratos similares. El experto conoce tales pigmentos.

5 Es posible que los adhesivos contengan también disolventes. A este respecto se trata de los disolventes habituales, que pueden evaporar a temperaturas de hasta 120 °C. Los disolventes pueden seleccionarse del grupo de los hidrocarburos alifáticos, de los hidrocarburos aromáticos, cetonas o ésteres. En otra forma de realización está el adhesivo libre de disolventes, otra forma de realización usa dispersiones de adhesivo a base de agua.

10 En los adhesivos pueden estar contenidos los coadyuvantes y aditivos conocidos y/o el compuesto (H) en uno o en los dos componentes, siempre que los componentes con estos aditivos sean estables en almacenamiento. Pueden estar contenidos disolventes, por ejemplo como adhesivos de 1 componente o de 2 componentes reactivos que contienen disolvente, sin embargo una forma de realización especial de la invención trabaja sin disolventes, por ejemplo como TPU o adhesivos termoplásticos de PU de 1 componente o como adhesivo reactivo de 1 componente o de 2 componentes. En el caso de adhesivos de 1 componente pueden aplicarse éstos directamente. Si se usan adhesivos de 2 componentes, pueden mezclarse éstos directamente antes de la aplicación.

15 La aplicación del adhesivo puede realizarse con dispositivos conocidos. Éstos los conoce el experto, a este respecto puede tratarse de aplicación por pulverización, aplicación por racleado, aplicación por presión, aplicación por rodillos o desde boquillas y otras aplicaciones.

20 Si se aplican adhesivos reactivos, estos reticulan después. Durante la reticulación se establece un peso molecular muy alto o una red, pudiéndose incorporar químicamente también aditivos que presentan grupos OH o NH eventualmente en la red y no pudiendo migrar entonces posteriormente.

25 En la forma de realización especial como adhesivo de recubrimiento para la adhesión de sustratos de lámina es conveniente que se use un adhesivo de baja viscosidad. Dado que los adhesivos son adecuados en particular para el revestimiento de superficies grandes, deben presentar estos a la temperatura de aplicación de aproximadamente 10 a 75 °C una baja viscosidad, en caso de adhesivos termoplásticos hasta 110 °C. La viscosidad de los adhesivos de acuerdo con la invención, medida directamente tras el mezclado de las partes constituyentes o como adhesivo de 30 1 componente, debe ascender a entre 200 y 10000 mPas a la temperatura de aplicación, preferentemente de 500 a 3000 mPas (a de 10 °C a 60 °C, viscosímetro Brookfield, de acuerdo con la norma EN ISO 2555).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la adhesión de sustratos con un adhesivo de acuerdo con la invención, conteniendo éste del 0,05 % al 10 % en peso de un compuesto (H), que contiene un grupo sulfonimida o amidosulfonato. Según el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica un adhesivo adecuado como capa 35 sobre un sustrato. A este respecto, el sustrato puede limpiarse y/o tratarse previamente. El adhesivo debe aplicarse con un espesor de capa de 1 g/m^2 a 100 g/m^2 , preferentemente de 2 a 35 g/m^2 (sólido). A este respecto debe estar presente una baja viscosidad de aplicación, por ejemplo de 200 a 10000 mPas. Para facilitar el revestimiento es posible calentar el adhesivo hasta una temperatura elevada, en particular de 25 a 60 °C, en el caso de TPU también hasta 110 °C. El adhesivo puede aplicarse sobre un sustrato, sin embargo pueden revestirse también los dos 40 sustratos con el adhesivo. En una forma de realización del procedimiento tiene un sustrato una superficie metálica, o bien como cuerpo metálico o como superficie metalizada. A este respecto puede aplicarse el adhesivo de acuerdo con la invención en particular sobre la superficie metálica. Después se unen los sustratos.

45 Una forma de realización preferente del procedimiento adhiere dos sustratos de lámina entre sí, pudiéndose trata a este respecto de los sustratos de lámina descritos anteriormente. A este respecto puede usarse de manera preferente igualmente un sustrato con superficie metálica, otra forma preferente adhiere una superficie de lámina impresa. Tras la adhesión, en caso del uso de adhesivos reactivos, puede acelerarse el curado eventualmente mediante temperatura elevada. Inmediatamente tras la adhesión con la segunda capa de lámina puede continuarse 50 el proceso de procesamiento. Se ha mostrado que mediante el rápido establecimiento de adherencia puede mecanizarse y/o confeccionarse rápidamente la lámina de múltiples capas. La adherencia entre los sustratos de lámina descritos es muy buena.

Otro objeto de la invención es un sustrato de lámina, adherido con un adhesivo de acuerdo con la invención. A este respecto debe presentar una superficie de sustrato una superficie metálica o una superficie de plástico impresa. Estas láminas se han unido entonces con otros materiales de lámina para dar láminas de múltiples capas. Las capas de adhesivo son en gran parte incoloras, por tanto pueden adherirse también láminas incoloras, sin alterar la impresión óptica. La adherencia de los sustratos de múltiples capas es buena, también sobre superficies impresas que van a adherirse con dificultad se proporciona un material compuesto bueno.

60 Mediante el adhesivo de acuerdo con la invención y el procedimiento es posible mejorar la adhesión de dos sustratos. A este respecto se mejora en particular la adhesión de sustratos metálicos. La adhesión muestra una buena estabilidad y puede prescindirse de un pretratamiento costoso de los sustratos.

65 En el caso especial de la adhesión de sustratos flexibles en forma de lámina se encuentra un establecimiento de la adherencia rápido. La capa de adhesivo no se decolora en contacto con la superficie. Pueden usarse también

materiales de lámina transparentes o superficies metalizadas. También la adherencia a superficies de lámina impresas se mejora. Inmediatamente tras la adhesión, el adhesivo desarrolla rápidamente una correspondiente fuerza adherente. Con ello se garantiza que sea posible un procesamiento rápido de la lámina de múltiples capas. Como procesamiento puede preverse una adhesión con otras láminas, puede imprimirse una correspondiente película o pueden realizarse medidas de confección.

Otra ventaja resulta de la posibilidad de que como compuesto (H) para la mejora de la adherencia puedan seleccionarse sustancias inocuas desde el punto de vista de la salud. Con ello son adecuados los sustratos de múltiples capas obtenidos de acuerdo con la invención en particular para una aplicación en envases para la industria alimentaria o farmacéutica. Igualmente se ha mostrado que los sustratos adheridos muestran una adherencia mejorada también tras esterilización, por ejemplo con una radiación UV, una esterilización con calor o una esterilización con vapor.

Serie de ensayo I
Adhesivo:

El componente B contiene un prepolímero de poliéster habitual en el comercio, preparado a partir de ácido isoftálico, ácido adípico, dietilenglicol, 1,6-hexanodiol y glicerol (el índice de OH asciende a 13 mg de KOH/g, determinado de acuerdo con la norma DIN 53240:1971-12). En el componente B se encuentra el prepolímero de poliéster disuelto en acetato de etilo, con una proporción de sólido del 66 % en peso.

Viscosidad: aproximadamente 3500 mPas (Brookfield, LVT, de acuerdo con la norma EN ISO 2555) a 20 °C.

Un adhesivo de recubrimiento de 2 componentes se obtiene mediante mezclado del componente B con un componente A que está constituido por un endurecedor de isocianato (Desmodur L75 y Desmodur N3300 en la proporción en peso de aproximadamente 2:1, como solución al 90 % (% en peso con respecto al componente A) en acetato de etilo, que contiene un 5 % en peso de un agente adhesivo de silano) en la proporción B:A = 7,4:1 (peso).

Sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) impresa se aplicó a 45 °C mecánicamente (50 m/min) el adhesivo con un peso por unidad de superficie de 3,5 g/m² (sólido). Sobre la lámina así revestida se aplicó por laminación una lámina de aluminio. En una segunda etapa se aplicó por laminación de la misma manera una lámina de CPP sobre el lado de aluminio de este material compuesto.

El laminado se enrolló y se almacenó a temperatura ambiente.

Ejemplo 1 (comparación):

Un adhesivo de 2 componentes de la serie I se aplicó.

Ejemplo 2 (invención):

Al adhesivo del ejemplo 1 se añadió al componente B adicionalmente 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona-1,1-dióxido mediante agitación y disolución a 75-80 °C en una cantidad del 1,2 % en peso con respecto al componente B. Se procesó tal como en el ejemplo 1.

Resultados de prueba:

Laminado y tiempo de almacenamiento	Ejemplo 1 (comparación) adherencia de material compuesto [N/15 mm]	Ejemplo 2 (invención) adherencia de material compuesto [N/15 mm]
capa exterior PET/Alu, 14 d	2,9 (separación de material compuesto)	> 4,4 (grieta de PET)
capa interior Alu/ CPP, 4 d	3,8 (separación de material compuesto)	4,8 (separación de material compuesto)
capa interior Alu/ CPP, 7 d	3,5 (separación de material compuesto)	5,0 (separación de material compuesto)
capa interior Alu/ CPP, 14 d	3,6 (separación de material compuesto)	5,0 (separación de material compuesto)
Laminado y tiempo de almacenamiento	Ejemplo 1 (comparación) adherencia de material compuesto a 90 °C [N/15 mm]	Ejemplo 2 adherencia de material compuesto a 90 °C [N/15 mm]
capa interior Alu/ CPP, 14 d	0,1 (separación de material compuesto)	0,9 (separación de material compuesto)
capa interior Alu/ CPP, 14 d y a continuación esterilización durante 45 min a 129 °C	0,9 (separación de material compuesto)	1,2 (separación de material compuesto)

ES 2 595 438 T3

5 Las adherencias del material compuesto se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN 1895, seleccionándose una velocidad de tracción de 100 mm/min y una anchura de muestra de 15 mm. Las adherencias del material compuesto en agua caliente a 90 °C se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11339, seleccionándose una velocidad de tracción de 100 mm/min y una anchura de muestra de 15 mm. El ajuste de muestra se realizó a través de un dispositivo de rodillos, que estaba colocado en una cámara con agua caliente a 90 °C.

Puede distinguirse que el ejemplo 2 en todas las dimensiones sometidas a prueba presenta valores significativamente mejores que la referencia del ejemplo 1. Las capas adheridas no se han decolorado.

10 Serie de ensayo II:

15 Un adhesivo de recubrimiento de 2 componentes se obtiene mediante mezclado del componente B con un componente A que está constituido por un endurecedor de isocianato (Desmodur L75 y Desmodur N3300 en la proporción en peso de aproximadamente 2:1, como solución al 90 % (% en peso con respecto al componente A) en acetato de etilo), en la proporción B:A = 2,7:1 (peso).

20 Sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) impresa se aplicó a 23 °C con una raqueta manual de 15 µm el adhesivo con un peso por unidad de superficie de aproximadamente 8 g/m². La lámina se liberó del disolvente durante aproximadamente 5 min a 90 °C en el armario de secado. Sobre la lámina así revestida se aplicó por laminación una lámina de aluminio. En una segunda etapa se aplicó por laminación de la misma manera una lámina de CPP sobre el lado de aluminio de este material compuesto. El laminado se enrolló y se almacenó a temperatura ambiente.

25 Ejemplo 3 (comparación):

Se aplicó un adhesivo de 2 componentes de la serie II.

Ejemplo 4 (invención):

30 Al adhesivo del ejemplo 3 se añadió al componente B adicionalmente 1,2-benzoisotiazol-3(2H)-ona-1,1-dióxido mediante agitación y disolución a 75-80 °C en una cantidad del 2,5 % en peso con respecto al componente B. Se procesó tal como en el ejemplo 3.

Resultados de prueba

Laminado y tiempo de almacenamiento	Ejemplo 3 (referencia) adherencia de material compuesto [N/15 mm]	Ejemplo 4 (invención) adherencia de material compuesto [N/15 mm]
capa exterior PET/Alu, 4 d	4,1 (separación de material compuesto)	2,2 (separación de material compuesto)
capa exterior PET/Alu, 7 d	3,4 (separación de material compuesto)	3,8 (separación de material compuesto)
capa exterior PET/Alu, 14 d	2,4 (separación de material compuesto)	2,2 (separación de material compuesto)
capa exterior PET/Alu, 4 d y a continuación esterilización durante 45 min a 129 °C	0,1 (separación de material compuesto)	> 3,4 (grieta de PET)
capa exterior PET/Alu, 7 d y a continuación esterilización durante 45 min a 129 °C	0,5 (separación de material compuesto)	2,9 (separación de material compuesto)
capa exterior PET/Alu, 14 d y a continuación esterilización durante 45 min a 129 °C	deslaminado	> 4,0 (grieta de PET)
capa interior Alu/ CPP, 4 d	2,9 (separación de material compuesto)	> 3,0 (una grieta de Al)
capa interior Alu /CPP, 7 d	2,8 (una grieta de Al)	> 3,6 (una grieta de Al)
capa interior Alu /CPP, 14 d	3,5 (separación de material compuesto)	2,8 (separación de material compuesto)

35 Puede distinguirse que el ejemplo 4 en casi todas las dimensiones sometidas a prueba presenta valores comparables o mejores que la referencia del ejemplo 3. Sobre todo la adherencia a la lámina de PET impresa aumentó claramente, en particular tras la esterilización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Adhesivo para la adhesión de sustratos de plástico y/o metálicos seleccionado de adhesivos líquidos o termoplásticos, que presentan en la cadena de polímero grupos uretano, caracterizado por que el adhesivo se selecciona de adhesivos reactivos con NCO, adhesivos reactivos con silano o poliuretanos termoplásticos (TPU) y como parte constituyente contiene del 0,01 al 10 % en peso de al menos un compuesto (H) con un peso molecular por debajo de 500 g/mol, que presenta al menos un grupo sulfonimida con una estructura $\text{SO}_2\text{-NH-C(O)}$ o al menos un grupo amidosulfonato.
- 10 2. Adhesivo según la reivindicación 1, caracterizado por que los compuestos (H) presentan como estructura grupos cíclicos de isotiazol-3(2H)-ona-1,1-dióxido o 3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona-2,2-dióxido.
- 15 3. Adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que los compuestos (H) se encuentran como sal.
4. Adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el adhesivo contiene disolvente, está libre de disolvente o es un adhesivo de dispersión.
- 20 5. Adhesivo según la reivindicación 4, caracterizado por que se trata de adhesivos de PU de 1 componente o de 2 componentes que contienen grupos NCO.
- 25 6. Procedimiento para la adhesión de dos sustratos, en el que los sustratos se someten eventualmente a un pretratamiento, después se aplica un adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 5 sobre al menos un sustrato y después se ensamblan los dos sustratos con presión.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que al menos un sustrato presenta una superficie metálica o una superficie impresa.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 7, caracterizado por que sobre un sustrato en forma de lámina se aplica el adhesivo y se adhiere con un segundo sustrato en forma de lámina.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que el adhesivo se aplica en una cantidad de 1 a 100 g/m².
- 35 10. Uso de derivados de isotiazol-3-ona-1,1-dióxido o de 3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona-2,2-dióxido como agente adhesivo en adhesivos.
11. Uso según la reivindicación 10 como agente adhesivo en la adhesión de láminas de múltiples capas para la industria alimentaria o farmacéutica.