

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 864**

51 Int. Cl.:

C09J 151/06	(2006.01)	B32B 27/36	(2006.01)
C09J 201/06	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 15/08	(2006.01)		
B32B 5/14	(2006.01)		
B32B 15/18	(2006.01)		
B32B 15/20	(2006.01)		
B32B 27/30	(2006.01)		
B32B 27/32	(2006.01)		
B32B 27/34	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2010 PCT/US2010/050127**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO2011038182**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010 E 10763097 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2480619**

54 Título: **Adhesivo a base de agua para la laminación de polímeros a sustratos metálicos**

30 Prioridad:

25.09.2009 US 245736 P

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

17.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCGEE, JOHN, D. y
BAMMEL, BRIAN, D.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 624 864 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

Adhesivo a base de agua para la laminación de polímeros a sustratos metálicos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere, en general, a adhesivos para unir películas de plástico a sustratos metálicos y, más concretamente, a adhesivos a base de agua de capa delgada para unir películas de plástico, tales como películas de poliolefina, a sustratos metálicos en un proceso de laminación.

10

Antecedentes de la invención

Muchos adhesivos usados para unir o laminar películas de plástico, tales como películas de poliolefina, a metales no son a base de agua. Estos adhesivos usan frecuentemente disolventes distintos del agua, por ejemplo, disolventes orgánicos y similares, y suelen ser inflamables y no respetuosos con el medio ambiente. En estos adhesivos, el disolvente sirve como soporte para los componentes adhesivos activos que se disuelven o se dispersan en el mismo, y este disolvente debe ser expulsado durante el proceso de aplicación y laminación. La eliminación de estos disolventes plantea problemas para el medio ambiente y requiere precauciones en su manipulación derivadas de la inflamabilidad de los disolventes. Además, la limpieza de adhesivos que no son a base de agua del equipo puede ser difícil y requerir mucho tiempo. Muchos procesos de unión de películas de plástico a superficies metálicas implican otras etapas que es necesario realizar antes de la etapa de laminación. Dichas etapas pueden incluir aplicaciones de recubrimientos de conversión inorgánicos tales como pretratamientos de fosfatos; la aplicación y el secado de capas de imprimación tales como imprimaciones a base de disolvente, y la aplicación y el secado de los adhesivos. Después de estas etapas de pretratamiento, a continuación, se lamina la película de plástico a la superficie de metal estratificada ya sea usando una lámina/película preformada de plástico o el plástico se extruye sobre el sustrato metálico recubierto con adhesivo. En dichos casos, el espesor total de las capas de preparación entre el metal y la película de plástico puede variar de 8 a 40 micrómetros o más. Para muchas aplicaciones que usan estos adhesivos de la técnica anterior, estas múltiples capas de recubrimiento son necesarias para obtener un equilibrio adecuado entre la adhesión de la película a la superficie de metal y la resistencia a la corrosión del laminado.

30

En la técnica de los cilindros metálicos enrollados, es muy deseable tener un adhesivo que se pueda aplicar al metal antes de enrollarlo, en el que el metal enrollado recubierto con adhesivo puede desenrollarse más tarde y usarse para laminar una película de plástico al metal. Un obstáculo ha sido que muchos de los adhesivos actuales presentan un fenómeno conocido en la técnica como bloqueo. En el contexto del metal enrollado, el término "bloqueo" se refiere al efecto que muchos adhesivos tienen de unir el metal a sí mismo de manera que la bobina no pueda desenrollarse. Este efecto ocurre cuando el metal todavía caliente, que tiene un recubrimiento adhesivo, se enrolla en una bobina. El metal caliente provoca una activación suficiente del adhesivo de manera que la bobina no pueda desenrollarse posteriormente, porque se pega sobre sí misma por el adhesivo. Esto se conoce en la técnica del metal enrollado como bloqueo. Una manera actual de impedir el bloqueo es incluir etapas de enfriamiento extremas adicionales tras la aplicación del adhesivo para evitar su activación. El bloqueo es más severo con polímeros adhesivos que tienen bajas temperaturas de reblandecimiento, porque la temperatura del metal durante la etapa de laminación suele estar próxima a la temperatura de reblandecimiento del polímero. Por lo tanto, muchos polímeros adhesivos deseables no se pueden usar en el metal que se enrollará a menos que se incluyan etapas adicionales de enfriamiento rápido. El bloqueo también es un problema en la industria debido a que suele ser deseable tomar el sustrato metálico, recubrirlo con una capa adhesiva y luego enrollarlo en una bobina para su transporte a un lugar diferente donde pueda someterse a un tratamiento adicional seguido de la laminación de una película de plástico sobre el sustrato. En un proceso de este tipo, si el adhesivo provoca el bloqueo, entonces no se puede seguir el proceso sin etapas de enfriamiento adicionales, porque la bobina, una vez formada, no se puede desenrollar.

50

Es deseable crear una composición adhesiva que no dependa de disolventes no acuosos tales como aquellos actualmente en uso debido a los problemas ambientales, de limpieza y de inflamabilidad de estos disolventes. Para ello, sería deseable desarrollar una composición adhesiva a base de agua que tuviera un impacto mínimo sobre el medio ambiente, que fuera fácil de limpiar y que no fuera inflamable. Además, es deseable crear una composición adhesiva que se pueda usar en capas de aplicación más delgadas y preferentemente seguir proporcionando resistencia tanto a la adhesión como a la corrosión. Además, es deseable crear una composición adhesiva que se pueda aplicar a un sustrato metálico caliente, secarse en su sitio y luego superenrollar el sustrato mientras el metal todavía está caliente con un efecto de bloqueo reducido o nulo. También se desea proporcionar una composición adhesiva que pueda aceptar la adición de polímeros adhesivos que tengan bajas temperaturas de reblandecimiento sin conducir al bloqueo en cilindros metálicos enrollados que se vuelven a enrollar mientras están calientes. Finalmente, es deseable reducir el coste de adherir películas de plástico a metales y reducir el tiempo de procesamiento.

60

El documento JP 2009073920 A engloba un método de formación de una capa adhesiva en un material de base. La capa adhesiva se forma a partir de una composición adhesiva dispersable en agua que incluye como componentes

65

esenciales: una emulsión de copolímero de (met)acrilato constituida parcialmente por monómeros insaturados que contienen grupos carboxilo; otra emulsión de un copolímero de ácido (met)acrílico soluble en álcali o hinchable en álcali que contiene la unidad monomérica insaturada que contiene grupos carboxilo; y un agente reticulante.

5 El documento WO 2008110480 A1 desvela composiciones de imprimación orgánicas a base de agua adecuadas para recubrirse con espuma sin dificultad, con espuma aislante de poliuretano para la producción de elementos de tipo sándwich de doble pared. Las composiciones se basan en resinas filmógenas tales como poli(met)acrilatos y un agente reticulante inorgánico tal como carbonato de amonio y circonio.

10 El documento JP 2003119328 A desvela composiciones a base de agua que comprenden una resina adhesiva basada en la copolimerización de anhídrido maleico con olefinas. Los agentes reticulantes adecuados a base de carbodiimidas también se describen en dicho documento.

Sumario de la invención

15 En términos generales, la presente invención proporciona una composición adhesiva a base de agua que se puede usar para laminar películas de plástico a sustratos metálicos. El metal puede estar sin tratar, pretratado con un recubrimiento de conversión inorgánico que contiene opcionalmente componentes poliméricos y/o opcionalmente recubierto con una capa de imprimación orgánica antes de la aplicación de la composición adhesiva. La presente
 20 invención comprende una dispersión o emulsión acuosa de poliolefinas maleadas como componente polimérico funcional que tiene grupos funcionales adhesivos que son reversiblemente inactivos en la composición adhesiva como se prepara; una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante, comprendiendo dicho componente reticulante al menos un carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc,
 25 amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorohidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, y teniendo grupos funcionales en los que dichos grupos funcionales también son reversiblemente inactivos en dicha composición adhesiva como se prepara, y la composición adhesiva tiene un pH de 7 a 11, y en la que dichas poliolefinas maleadas y dichos grupos funcionales de dicho componente reticulante son capaces de
 30 volverse reactivos mediante al menos una volatilización del amoníaco, secado por calor, un cambio de pH, deshidratación o una combinación de los mismos. El bloqueo reversible o la inactivación reversible de los grupos activos de las composiciones se conoce en las técnicas químicas. En la presente invención, la inactivación de los grupos reactivos se realiza preferentemente mediante componentes volátiles en la composición adhesiva que se pueden expulsar durante el secado por calor o son sensibles a la activación por calor. La composición adhesiva con inactivación reversible de los grupos funcionales activos puede aplicarse a un sustrato metálico o una película de
 35 plástico y luego los grupos funcionales pueden activarse de modo que el adhesivo una la película de plástico al sustrato metálico. La invención puede proporcionar un medio eficaz para la laminación sin depender de los adhesivos anteriores no a base de agua. En una realización preferida, la presente invención puede proporcionar tanto un tratamiento de metal, que también funciona como una imprimación, como un adhesivo en una sola capa. La presente invención como tratamiento único puede funcionar como un adhesivo y como un recubrimiento protector para el metal cuando se usa con un espesor aplicado tan bajo como muchos recubrimientos convencionales de
 40 conversión, que puede ser tan bajo como de $9,3 \text{ mg/m}^2$ (100 mg/pie^2) en estado aplicado seco. Debido a la eficacia de la invención con espesores de aplicación muy finos, la invención permite ahorros significativos de costes y/o de peso para muchas aplicaciones. Los sistemas multicapa se pueden reemplazar por una sola capa mucho más delgada que proporciona las mismas o mejores adhesión y resistencia a la corrosión. Se espera que la presente invención pueda reducir tanto los costes como el tiempo de procesamiento utilizando un proceso simplificado que
 45 tenga menos operaciones unitarias.

La composición adhesiva de la presente invención tampoco presenta los fenómenos de bloqueo que han supuesto un problema en los cilindros metálicos enrollados del pasado. La característica antibloqueo del adhesivo permite la
 50 aplicación a un sustrato metálico, enrollando el sustrato mientras aún está caliente, opcionalmente transportándolo, y luego desenrollando el sustrato y adhiriendo la película de plástico al metal usando el adhesivo aplicado anteriormente. La composición adhesiva también permite el uso de polímeros funcionales que tienen temperaturas de reblandecimiento mucho más bajas que las que se podrían usar en sistemas del pasado sin que se produzcan bloqueos en los sustratos metálicos cuando se vuelvan a enrollar mientras todavía están calientes. Además, la invención proporciona una reducción del espacio requerido de la planta, puesto que se puede aplicar el tratamiento
 55 del metal adhesivo y laminarse la película de una manera prácticamente simultánea; si se desea volver a enrollar antes de la laminación, no se necesitan etapas de enfriamiento ni equipo para evitar el bloqueo.

En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico en el que la poliolefina maleada es un polímero de polipropileno maleado.
 60

En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico en el que los grupos funcionales reticulantes son capaces de unirse a la poliolefina maleada, a un sustrato metálico o tanto a la poliolefina maleada como al sustrato metálico.

65 En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico en el que el componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de

amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

5 En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico en el que el componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

10 En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico en el que el componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

15 En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico que comprende además al menos uno de un fosfonato, un fosfato, un agente humectante, un tensioactivo no iónico, pentaóxido de vanadio, molibdeno, cromo, cisteína o mezclas de los mismos.

20 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico que comprende: un sustrato metálico; una composición adhesiva a base de agua que comprende una dispersión o emulsión acuosa de una poliolefina maleada y una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante que comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, teniendo el componente reticulante grupos funcionales en el que los grupos funcionales son capaces de unirse a la poliolefina maleada, al sustrato metálico o tanto a la poliolefina maleada como al sustrato metálico; y el adhesivo a base de agua aplicado al sustrato metálico y secado en su sitio en una cantidad de $9,3 \text{ mg/m}^2$ (100 mg/pie^2) a $25,4 \text{ micrómetros}$ (1 milésima de pulgada) de espesor en el estado aplicado seco.

30 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico en el que la poliolefina maleada comprende un polímero de polipropileno maleado.

35 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico en el que el componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

40 En otra realización, la presente es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico, en el que la composición adhesiva está unida directamente al sustrato metálico.

45 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico, en el que el componente reticulante está presente en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados, y el adhesivo seco tiene una morfología de una fase inorgánica continua y una fase dispersada de poliolefina maleada.

50 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico, en el que el componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

55 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico, en el que la composición adhesiva comprende además al menos uno de un fosfonato, un fosfato, un agente humectante, un tensioactivo no iónico, pentaóxido de vanadio, molibdeno, cromo, cisteína o mezclas de los mismos.

60 En otra realización, la presente invención es un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico, en el que el sustrato metálico se ha tratado previamente con al menos uno de un pretratamiento anticorrosión, un pretratamiento de recubrimiento de conversión, un pretratamiento de imprimación, o combinaciones de los mismos, antes de la aplicación de la composición adhesiva al sustrato metálico y en el que el componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas.

65

5 En otra realización, la presente invención es un material laminado que comprende: una composición adhesiva situada entre un sustrato metálico y una película de plástico; comprendiendo la composición adhesiva una dispersión o emulsión acuosa de una poliolefina maleada, en la que los grupos funcionales de la poliolefina maleada están unidos a la película de plástico, y una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante, comprendiendo el componente reticulante al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, y teniendo grupos funcionales, en el que los grupos funcionales están unidos a la poliolefina maleada, al sustrato metálico o tanto a la poliolefina maleada como al sustrato metálico; la composición adhesiva aplicada al sustrato metálico en estado seco en su sitio en una cantidad de 9,3 mg/m² (100 mg/pie²) a 25,4 micrómetros (1 milésima de pulgada) de espesor en el estado aplicado seco; y uniendo la composición adhesiva la película de plástico al sustrato metálico.

15 En otra realización, la presente invención es un material laminado, en el que el sustrato metálico se ha tratado previamente con al menos uno de un pretratamiento anticorrosión, un pretratamiento de recubrimiento de conversión, un pretratamiento de imprimación, o combinaciones de los mismos, antes de la aplicación de la composición adhesiva al sustrato metálico.

20 En otra realización, la presente invención es un material laminado en el que la composición adhesiva está unida directamente al sustrato metálico.

En otra realización, la presente invención es un material laminado en el que la poliolefina maleada comprende un polímero de polipropileno maleado.

25 En otra realización, la presente invención es un material laminado en el que el componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

30 En otra realización, la presente invención es un material laminado, en el que el componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados, y el adhesivo seco tiene una morfología de una fase inorgánica continua y una fase dispersada de poliolefina maleada.

35 En otra realización, la presente invención es un material laminado, en el que el componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

40 En otra realización, la presente invención es una composición adhesiva a base de agua para unir metal a películas poliméricas que comprende además al menos uno de un fosfonato, un fosfato, un agente humectante, un tensioactivo no iónico, pentaóxido de vanadio, molibdeno, cromo, cisteína o mezclas de los mismos.

45 En otra realización, la presente invención es un material laminado, en el que la película de plástico comprende un plástico laminado o extruido que comprende al menos una de una película a base de polietileno, una película a base de polipropileno, una película de vinilo, una película de poliéster, una película de poliamida, una película acrílica, una película de olefina termoplástica o una mezcla de las mismas.

50 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende las etapas de: proporcionar un sustrato metálico; proporcionar una composición adhesiva a base de agua que comprende una dispersión o emulsión acuosa de una poliolefina maleada, y una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante, comprendiendo dicho componente reticulante al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, y teniendo grupos funcionales en los que los grupos funcionales son capaces unirse a la poliolefina maleada, al sustrato metálico, o tanto a la poliolefina maleada como al sustrato metálico; proporcionar una película de plástico, en la que grupos funcionales sobre dicha poliolefina maleada son capaces de unirse a dicha película de plástico; aplicar la composición adhesiva a base de agua al sustrato metálico, a la película de plástico o a ambos a un nivel suficiente para proporcionar de 9,3 mg/m² (100 mg/pie²) a 25,4 micrómetros (1 milésima de pulgada) de espesor en estado seco; opcionalmente, deshidratar la composición adhesiva aplicada al sustrato metálico calentando el sustrato metálico hasta una temperatura máxima del metal de 45 a 150 °C; y calentar el sustrato metálico hasta una temperatura máxima del metal de 130 a 250 °C y aplicar la película de plástico al sustrato metálico calentado con la composición adhesiva situada entre los mismos, y laminar la película de plástico al metal aplicando presión.

65 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar un sustrato metálico que se ha tratado previamente con al menos uno de un pretratamiento

anticorrosión, un pretratamiento de recubrimiento de conversión, un pretratamiento de imprimación, o combinaciones de los mismos.

5 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar una poliolefina maleada comprende un polímero de polipropileno maleado.

10 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar un componente reticulante que comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

15 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar el componente reticulante en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados, y el adhesivo seco tiene una morfología de una fase inorgánica continua y una fase dispersada de poliolefina maleada.

20 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar un componente reticulante que comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y el componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados.

25 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar una composición adhesiva que comprende además al menos uno de un fosfonato, un fosfato, un agente humectante, un tensioactivo no iónico, pentaóxido de vanadio, molibdeno, cromo, cisteína o mezclas de los mismos.

30 En otra realización, la presente invención es un método de preparación de un material laminado, que comprende proporcionar una película de plástico que comprende al menos una de una película a base de polietileno, una película a base de polipropileno, una película de vinilo, una película de poliéster, una película de poliamida, una película acrílica, una película de olefina termoplástica o una mezcla de las mismas.

35 Estas y otras características y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción detallada de una realización preferida.

Descripción detallada de una realización preferida

40 La presente invención se dirige a una composición adhesiva a base de agua que se puede usar para unir películas de plástico a sustratos metálicos. En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el término "laminación" incluye tanto la unión de una película de plástico preformada al sustrato usando la composición adhesiva de la invención como la extrusión directa de una película de plástico sobre un sustrato metálico previamente recubierto con la composición adhesiva de la invención. La presente composición adhesiva contrasta con las composiciones no acuosas de la técnica anterior en tanto en cuanto se trata de una emulsión o dispersión a
45 base de agua, lo que significa que el agua es la principal composición portadora. En una realización, el agua es del 100 % en peso al 80 % en peso del vehículo. Las películas de plástico preferidas laminadas sobre los sustratos metálicos de la presente invención incluyen películas poliméricas de baja energía superficial laminadas o extruidas tales como películas a base de polietileno o polipropileno, películas de vinilo tales como películas de cloruro de polivinilo (PVC), películas de poliéster tales como tereftalato de polietileno (PET o PETE), películas de poliamida y películas acrílicas. La expresión "película polimérica de baja energía superficial" será entendida por los expertos en la materia como una película que tiene superficies no polares. Las películas pueden ser de poliolefina de alta densidad, de baja densidad y lineal de baja densidad, así como otras formas de películas de poliolefina. Las películas también pueden incluir películas de copolímero de polipropileno o polietileno, olefinas termoplásticas (TPO) y similares. Estas películas se pueden tratar previamente opcionalmente con tratamientos especiales para películas
50 a base de poliolefina incluyendo tratamientos de corona, tratamientos de ionización de llama y otros que son ampliamente conocidos en la técnica. El espesor de la película puede variar significativamente dependiendo de la aplicación. En algunas aplicaciones, la película se lamina en una sola superficie metálica, en cuyo caso la película, en general, es muy delgada, del orden de los 25 micrómetros o más de espesor. En una realización, el espesor de la película varía entre 30 y 500 micrómetros de espesor. En otras aplicaciones de la presente invención, se puede laminar una película relativamente gruesa entre dos superficies metálicas para formar un material laminado de metal-película-metal. En estas aplicaciones, la película puede tener un espesor de 25 micrómetros a 1 centímetro. Dichos laminados de metal-película-metal encuentran uso en ambientes de amortiguación de sonido y vibraciones. Como se ha indicado anteriormente, las películas se pueden preformar antes de la laminación o se pueden extruir directamente sobre un sustrato metálico que ha sido recubierto previamente con la composición adhesiva de la
60 invención.

Los sustratos metálicos a los que se unen las películas a través del presente proceso, en general, son un sustrato metálico o películas y laminados metalizados al vacío que están unidos a un material laminar de baja energía superficial tal como los a base de una poliolefina, películas vinílicas tales como cloruro de polivinilo (PVC), películas de poliéster tales como tereftalato de polietileno (PET o PETE), películas de poliamida y películas acrílicas. Los sustratos metálicos pueden incluir metales no tratados tales como: acero, acero laminado en frío, aceros modificados tales como los que se han galvanizado o estañado, cinc, aluminio, aleaciones de aluminio, metales a base de Fe, sin recubrir o recubiertos con cinc y/o aluminio y láminas metálicas usadas en los envases. Si se desea, los sustratos metálicos se pueden tratar previamente opcionalmente con etapas especiales de tratamiento superficial tales como recubrimientos de conversión a base de fosfatos usados solos o como alternativa en combinación con recubrimientos de imprimación convencionales y otros recubrimientos de pretratamiento de metal.

La composición adhesiva de la presente invención es una composición adhesiva acuosa a base de agua que comprende una dispersión o emulsión acuosa de una poliolefina maleada en la que los grupos funcionales son, en gran medida, no reactivos en la composición adhesiva como se prepara. En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el término "polímero" es un término amplio destinado a englobar cualquier polímero independientemente del número de diferentes monómeros usados para formarlo, e incluye homopolímeros hechos a partir de un solo monómero. Los grupos funcionales de la poliolefina maleada son grupos de ácido carboxílico. Como se ha indicado anteriormente, estos grupos funcionales son, en gran medida, no reactivos en la composición adhesiva como se preparó inicialmente. Las poliolefinas maleadas pueden considerarse esencialmente no reactivas en la composición adhesiva cuando se preparan a temperaturas ambiente, pero que pueden convertirse en reactivas ya sea por secado con calor, por un cambio de pH en la composición adhesiva, asociado con la volatilización del compuesto bloqueante amoníaco y/o por volatilización del agua fuera de la composición, o por la exposición a condiciones de alta temperatura que se producen en el momento de la laminación.

Las formas de incorporar monómeros ácidos a la polimerización de poliolefinas para crear la poliolefina maleada son ampliamente conocidas en la técnica. Las poliolefinas maleadas representativas incluyen copolímeros de polipropileno maleados. Los métodos para malear poliolefinas tales como el propileno también son ampliamente conocidos, y se describen en la patente de EE.UU. n.º 5.955.547. Los ejemplos representativos de poliolefinas maleadas son las comercializadas por Honeywell Performance Additives tales como A-C® 596 and A-C® 597. Un polipropileno maleado particularmente preferido suministrado en forma de una emulsión acuosa es la emulsión Michem® 91735, comercializada por Michelman.

La composición adhesiva de la presente invención también incluye la emulsión o dispersión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante que tiene grupos funcionales, en la que los grupos funcionales tampoco son, en gran medida, reactivos en la composición adhesiva como se prepara. La composición adhesiva preparada tiene preferentemente un pH de al menos aproximadamente, por orden creciente de preferencia, 7, 7,5, 8, 8,5, 9 y no superior a aproximadamente, por orden creciente de preferencia, 12, 11,5, 11, 10,5, 10, 9,5. En una realización preferida, se incorpora una base volátil, tal como amoníaco, para aumentar el pH y para ayudar a suprimir la reacción de los grupos funcionales del componente polimérico y el componente reticulante en la composición adhesiva como se prepara.

Los componentes reticulantes eficaces poseen grupos funcionales que son reactivos con el sustrato o los grupos funcionales del componente polimérico funcional, o preferentemente con ambos. Los componentes reticulantes pueden considerarse esencialmente no reactivos en la composición adhesiva cuando se preparan a temperaturas ambiente, pero que pueden activarse ya sea por secado con calor, por un cambio de pH en la composición adhesiva, asociado con la volatilización del compuesto bloqueante amoníaco y/o por volatilización del agua fuera de la composición, o por la exposición a condiciones de alta temperatura que se producen en el momento del secado con calor. El componente reticulante puede ser hidrosoluble, una emulsión en agua o estar en estado dispersado en agua. Uno de los componentes reticulantes inorgánicos hidrosolubles de la presente invención es el carbonato de amonio y circonio tal como Bacote® 20, que es una solución de carbonato de amonio y circonio, o tal como el carbonato de amonio y circonio HiCharms, comercializado por HiCharms Ltd., o carbonato de cinc, amonio y circonio tal como Protec ZZA™, que es una solución de carbonato de cinc, amonio y circonio comercializada por Magnesium Elektron Inc. En estos componentes reticulantes, el amoníaco y el carbonato son los agentes estabilizadores que bloquean los grupos funcionales en el componente reticulante de la composición adhesiva como se prepara. El amoníaco y el carbonato pueden evaporarse para activar los grupos funcionales en el reticulante y la poliolefina maleada. Estos componentes reticulantes inorgánicos son más eficaces cuando el sustrato es una superficie metálica desnuda. Cuando el componente reticulante es una composición inorgánica, un % en peso preferido del componente reticulante inorgánico activo, basado en el peso total del componente reticulante inorgánico activo y del componente polimérico funcional activo combinados, puede ser del 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 %, 20 %, 21 %, 22 %, 23 %, 24 %, 25 % y no necesariamente superior 50 %, 49 %, 48 %, 47 %, 46 %, 45 %, 44 %, 43 %, 42 %, 41 %, 40 %, 39 %, 38 %, 37 %, 36 %, 35 %, 34 %, 33 %, 32 %, 31 %, 30 %, 29 %, 28 %, 27 %, 26 %. En una realización preferida, esta cantidad es del 1 % al 50 %, más preferentemente del 3 % al 40 %, y lo más preferentemente del 5 % al 30 %. Los componentes reticulantes orgánicos hidrosolubles de la presente invención son carbodiimidias tales como Carbodilite® SV-02 y Carbodilite® V-02-L2, comercializadas por Nisshinbo Chemical Inc. Un componente reticulante de carbodiimida preferido en forma de emulsión es Carbodilite® E-02, también comercializado por Nisshinbo Chemical Inc. Las

carbodiimidadas son muy reactivas con grupos funcionales ácido carboxílico. Las series Carbodilite® de Nisshinbo están descritas por Nisshinbo como resinas de polycarbodiimida con grupos carbodiimida y un segmento hidrófilo. Los componentes reticulantes funcionales de carbodiimida son adecuados para su aplicación sobre superficies metálicas de imprimación o superficies metálicas que tienen un pretratamiento anticorrosión aplicado en las mismas.

5 Otras clases de componentes reticulantes orgánicos de la presente invención son resinas de poliamida epíclorhidrina y sus modificaciones, tales como las comercializadas con el nombre de resinas Polycup™ por Hercules, y las aziridinas polifuncionales. Cuando el componente reticulante es un reticulante orgánico, un % en peso preferido del componente reticulante orgánico activo, basado en el peso total del componente reticulante activo y de la poliolefina maleada activa combinados, puede ser del 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 % y no necesariamente superior al 25 %, 24 %, 23 %, 22 %, 21 %, 20 %, 19 %, 18 %, 17 %, 16 %, 15 %, 14 %, 13 %. En una realización preferida, esta cantidad es del 1 al 25 %, más preferentemente del 2 % al 20 % y lo más preferentemente del 5 % al 15 %. La composición adhesiva puede incluir un solo componente reticulante o combinaciones de componentes reticulantes dependiendo de los sustratos que se vayan a unir.

15 En una realización preferida de la composición adhesiva, la poliolefina maleada del adhesivo es un polipropileno maleado en forma de emulsión, activo al 35 %, y el componente reticulante es carbonato de amonio y circonio activo al 20 %. Se puede conseguir una buena adhesión de películas de polipropileno a superficies metálicas en un amplio intervalo de concentraciones relativas. Un % en peso preferido de carbonato de amonio y circonio activo, basado en el peso total del carbonato de amonio y circonio activo y de la emulsión de polipropileno maleado activo combinados, es del 1 % al 50 %, más preferentemente del 3 % al 40 % y lo más preferentemente del 5 % al 30 %. En otra realización preferida, la poliolefina maleada del adhesivo es un polipropileno maleado en forma de emulsión activo al 35 %, y el componente reticulante es una solución acuosa de polycarbodiimida. Un % en peso preferido de carbodiimida activa, basado en el peso total de la carbodiimida activa y de la emulsión de polipropileno maleado activo combinados, es del 1 % al 25 %, más preferentemente del 2 % al 20 % y lo más preferentemente del 5 % al 15 %.

La composición adhesiva también puede incluir otros componentes opcionales. Los componentes opcionales preferidos incluyen aditivos funcionales de fosfonato o fosfato con Dequest® 2010 como ejemplo representativo. Dequest® 2010 es comercializada por la empresa Monsanto Chemical, y es una mezcla de ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico y ácido fosfónico suministrada como una solución al 60 %. Los fosfonatos o aditivos funcionales de fosfato pueden mejorar la unión adhesiva al sustrato metálico. El agua o los agentes humectantes adicionales también pueden ser beneficiosos en la composición adhesiva. Los ejemplos representativos de agentes humectantes útiles incluyen Byk® 347 y Byk® 348, que son tensioactivos de silicona disponibles en BYK-Chemie GmbH. Debido a que la naturaleza por la que las emulsiones o dispersiones de poliolefinas maleadas estabilizados en agua varían ampliamente, en algunas realizaciones de la presente invención, puede ser beneficioso introducir un tensioactivo no iónico o una mezcla de tensioactivos en la emulsión o dispersión antes de mezclar con otros componentes de la formulación adhesiva, en particular, componentes reticulantes inorgánicos solubles tales como carbonato de amonio y circonio para evitar la inestabilidad de la fase. Los tensioactivos no iónicos son ampliamente conocidos dentro de la industria. Una clase preferida de tensioactivos no iónicos se vuelve hidrófila en virtud de las cadenas de poli(óxido de etileno) obtenidas mediante la policondensación del óxido de etileno. Aunque los tensioactivos no iónicos útiles pueden poseer una selección muy amplia de unidades de óxido de etileno por molécula, los tensioactivos adecuados para la presente invención normalmente poseen de 4 a 70 unidades de este tipo. Las familias de tensioactivos no iónicos útiles incluyen, pero sin limitación: alcoholes etoxilados o polialcoholes tales como Tergitol 15-S-20; alquilfenoles etoxilados tales como Triton X-100 disponible en Dow Chemical; y copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno tales como la línea Pluronic de detergentes ofrecidos por BASF. También pueden ser beneficiosos modificadores del pH adicionales tales como aminas volátiles como medio para suprimir o activar interacciones clave entre el sustrato metálico, la película de plástico y los grupos funcionales reactivos de la composición adhesiva. Para otras aplicaciones, se pueden desear componentes inhibidores de la corrosión. Los materiales inhibidores de la corrosión adecuados incluyen compuestos de vanadio tales como pentóxido de vanadio V₂O₅, molibdeno y/o cromo, que se pueden usar junto con agentes reductores tales como cisteína o con agentes oxidantes para un efecto óptimo. En algunos casos, se pueden usar otras resinas filmógenas o agentes coalescentes opcionales.

55 En una realización, la composición adhesiva se puede aplicar al sustrato metálico o a la película de plástico o a ambos antes de la laminación. La aplicación del adhesivo se puede realizar por cualquier número de procesos que incluyen recubrimiento por laminado, aplicación por pulverización, inmersión o por barra de tracción metálica; sin embargo, se prefiere el método de recubrimiento por laminado. Tras la aplicación a un sustrato metálico, la presente composición adhesiva se puede tratar de dos formas dependiendo del resultado deseado. En una realización, el proceso es un proceso de dos etapas y, en otra realización, el proceso es un proceso de una sola etapa.

60 En el proceso en dos etapas, se aplica la composición adhesiva a base de agua al sustrato metálico y se calienta hasta una temperatura máxima del metal relativamente baja de 45 a 150 °C, más preferentemente de 85 a 100 °C durante un tiempo suficiente para deshidratar la composición adhesiva y expulsar parte o la totalidad de la base estabilizadora volátil, tal como amoniaco, proporcionando así una capa delgada de película adhesiva seca unida al sustrato metálico. Esta capa delgada puede funcionar como una capa anticorrosión sobre el sustrato metálico. En estas condiciones de temperatura, el componente reticulante, por ejemplo, carbonato de circonio y amonio

polimérico y los grupos fosfonato opcionales, se unen fuertemente a las superficies metálicas; construyen una matriz con propiedades anticorrosivas de pretratamiento. Se cree que el reticulante puede reaccionar parcialmente con algunos de los grupos ácidos funcionales sobre la poliolefina maleada. Los sustratos metálicos con la capa delgada de adhesivo seco se pueden volver a enrollar y almacenar durante un período de tiempo para su uso posterior. En una realización preferida, la formulación comprende carbonato de amonio y circonio o uno de los otros reticulantes inorgánicos como componente reticulante y es una aplicación directa en el metal. Cuando se usa en un proceso de dos etapas, la matriz inorgánica formada por el componente reticulante contribuye a una capa adhesiva aplicada muy resistente al bloqueo sobre el sustrato metálico, que es importante cuando el sustrato metálico recubierto de adhesivo se vuelve a enrollar a temperaturas elevadas. Lo que es más importante, las composiciones adhesivas deshidratadas presentan un comportamiento de bloqueo muy bajo o nulo, de modo que el sustrato metálico puede enrollarse tras la aplicación y deshidratación de la composición adhesiva mientras todavía está caliente para su almacenamiento antes de la unión con la película de plástico. Las temperaturas de la repetición del enrollado en "caliente" típicas pueden variar de 37 °C a 50 °C. El sustrato metálico enrollado se puede desenrollar entonces más tarde y unirse satisfactoriamente a la película de plástico. Esta capacidad para almacenar los sustratos metálicos recubiertos puede ser muy conveniente en el procesamiento de metales, porque permite el recubrimiento en una instalación del sustrato metálico con la composición adhesiva y luego enviar el metal recubierto a otra instalación para usarlo posteriormente en un proceso de unión.

En la segunda etapa del proceso en dos etapas, el sustrato metálico con la película adhesiva seca aplicada se calienta hasta una temperatura máxima del metal relativamente más alta de 130 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 210 °C, y luego se hace pasar el sustrato metálico caliente a través de rodillos, uno de los cuales aplica también la película de plástico, por ejemplo una película de poliolefina, al sustrato metálico, laminando de este modo la película de poliolefina al sustrato metálico. Las temperaturas requeridas dependen de la identidad del componente polimérico funcional y de la película de plástico. A estas temperaturas de procesamiento más altas, la poliolefina maleada fundida de la composición adhesiva se une con la película a través de uno o más mecanismos tales como el enredo de cadenas, la formación de enlaces iónicos y/o la formación de enlaces covalentes. Una vez que el laminado se enfría, los enlaces se refuerzan mediante cristalización. Como se ha indicado anteriormente, la película que se ha laminada al sustrato metálico puede ser una película preformada o la película puede extruirse en forma de lámina directamente sobre el sustrato metálico calentado y unirse. Cuando la película se extruye directamente sobre el sustrato metálico recubierto de adhesivo, puede estar lo suficientemente caliente para provocar la activación del adhesivo sin la necesidad de precalentar por separado el metal. De nuevo, la temperatura requerida depende de la identidad de la película y de la poliolefina maleada.

En otra realización, solo se usa una sola etapa de calentamiento desde la temperatura ambiente a la temperatura de laminación a una temperatura máxima del metal de 130 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 210 °C de manera que la deshidratación, la volatilización de modificadores del pH volátiles tales como el amoníaco, la activación por calor de las funcionalidades reactivas y la fusión de la poliolefina maleada se producen de manera continua y/o semisecuencial. Las temperaturas anteriormente citadas funcionan bien para muchas películas con la presente composición adhesiva; sin embargo, algunas películas pueden requerir diferentes intervalos de temperatura dependiendo de la composición y del espesor de la película. El calentamiento del sustrato metálico se puede realizar mediante cualquiera de las formas conocidas en la técnica, incluyendo el uso de lámparas de infrarrojos, hornos de gas, hornos de inducción u hornos eléctricos. La composición adhesiva es eficaz sobre una amplia selección de espesores aplicados que variarán dependiendo de la aplicación. Dependiendo del espesor de la composición adhesiva, el método preferido de medición del adhesivo seco aplicado variará. A mayores espesores, en general, se prefiere la medición directa del espesor en milímetros o micrómetros, y se conocen métodos para hacerlo en la técnica. A menores espesores, el adhesivo aplicado en seco se expresa mejor en miligramos de adhesivo seco por metro al cuadrado (mg/pie^2), es decir en mg/m^2 (mg/pie^2) de sustrato. Un intervalo preferido de adhesivo aplicado en seco de la presente invención es de 9,3 mg/m^2 (100 mg/pie^2) a 25,4 micrómetros (1,0 milésima de pulgada), más preferentemente de 13,5 mg/m^2 (150 mg/pie^2) a 8,9 micrómetros (0,35 milésimas de pulgada), y lo más preferentemente de 16,28 mg/m^2 (175 mg/pie^2) a 5,1 micrómetros (0,2 milésimas de pulgada) en el estado aplicado en seco.

Una ventaja adicional de la presente invención es que la composición adhesiva se puede limpiar de los equipos usando agua en oposición a los adhesivos a base de disolvente no acuosos empleados en el pasado. La composición adhesiva además no es inflamable y es respetuosa con el medio ambiente con relación a los adhesivos a base de disolventes no acuosos actuales. Como se detalla a continuación, se preparó y ensayó una serie de ejemplos de la presente invención. En los ejemplos, la emulsión A, la poliolefina maleada, era una emulsión de polipropileno maleado que tenía un emulsionante no iónico y un 35 % en peso de sólidos activos. En los ejemplos, el reticulante A es una policarbodiimida hidrosoluble con un 40 % en peso de sólidos activos, un peso equivalente funcional de 385 gramos/equivalente y un pH de 9,5. En los ejemplos, el reticulante B es una policarbodiimida hidrosoluble con un 40 % en peso de sólidos activos, un peso equivalente funcional de 430 gramos/equivalente y un pH de 9,5. En los ejemplos, el reticulante C es una emulsión de policarbodiimida con un 40 % en peso de sólidos activos, un peso equivalente funcional de 445 gramos/equivalente y un pH de 10. Finalmente, en los ejemplos, el reticulante D es una solución de carbonato de amonio y circonio con aproximadamente el 20 % en peso de ZrO_2 .

EJEMPLO 1

En una primera serie de composiciones adhesivas, el componente polimérico funcionalizado usado fue la emulsión A. El pH de la emulsión A se ajustó a pH 9,0 usando solución de hidróxido de amonio, NH₃ al 28,8 %. A esta emulsión, se añadieron diferentes niveles de tres componentes reticulantes como se describe a continuación en la TABLA 1. En los tres ejemplos, también se usó un agente humectante de tensioactivo de silicona. Todas las muestras se mezclaron a baja velocidad hasta la uniformidad. El Ejemplo 1A es un ejemplo comparativo en el sentido de que no incluye un componente reticulante y, por lo tanto, no se prepara de acuerdo con la presente invención.

TABLA 1

Ejemplo	Emulsión A	Reticulante A	Reticulante B	Reticulante C	Agente humectante tensioactivo de silicona	Total
1A (Comparativo)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
1B	95,8	4,2	0,0	0,0	0,0	100,0
1C	92,0	8,0	0,0	0,0	0,0	100,0
1D	95,8	0,0	4,2	0,0	0,0	100,0
1E	92,0	0,0	8,0	0,0	0,0	100,0
1F	95,8	0,0	0,0	4,2	0,0	100,0
1G	92,0	0,0	0,0	8,0	0,0	100,0
1H	91,8	8,0	0,0	0,0	0,2	100,0
1I	91,8	0,0	8,0	0,0	0,2	100,0
1J	91,8	0,0	0,0	8,0	0,2	100,0

EJEMPLO 2

En una segunda serie de composiciones adhesivas, se usó el mismo componente polimérico funcional que en el Ejemplo 1, y se ajustó el pH de la emulsión A a pH 9,0 usando hidróxido de amonio, solución de NH₃ al 28,8 %, y luego se usó para preparar los Ejemplos 2A-2D como se describe más adelante en la Tabla 2. Todas las muestras se mezclaron a baja velocidad hasta la uniformidad. En estos ejemplos, como componente reticulante, se usó una solución de carbonato de amonio y circonio, en concreto, el reticulante D o el reticulante A del Ejemplo 1. Además, las composiciones adhesivas incluyeron una solución de fosfonato que se preparó mezclando 84,3 partes en peso de agua desionizada, 5,7 partes en peso de una solución de NH₃ al 28 % y 10 partes en peso de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, solución de Dequest 2010 al 60 %.

TABLA 2

Componente	2A	2B	2C	2D
Emulsión A	93,3	86,1	77,5	83,1
Reticulante D	3,3	7,6	13,6	0,0
Reticulante A	0,0	0,0	0,0	7,3
Solución de fosfonato	3,4	6,3	8,9	9,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

EJEMPLO 3

En un tercer ejemplo, se preparó una serie de composiciones adhesivas como se describe a continuación en la TABLA 3. Las composiciones adhesivas se prepararon mediante la adición de los componentes en el orden indicado con mezclado a baja velocidad hasta la uniformidad. Se dejó que cada una de las composiciones adhesivas envejeciera 24 horas en una botella sellada. De nuevo, el componente polimérico funcionalizado fue la emulsión A. Todas las composiciones adhesivas fueron alcalinas en el intervalo de pH 8 o superior. Todas las composiciones adhesivas incluían el reticulante D. También se incluyó el reticulante A del Ejemplo 1. Finalmente, tres de las composiciones adhesivas también incluyeron el inhibidor de la corrosión V₂O₅ y cisteína.

TABLA 3

Componente	3A	3B	3C	3D
Agua desionizada	33,0	29,0	24,9	31,5
Reticulante D	28,2	37,6	47,0	29,6
Reticulante A	0,0	0,0	0,0	3,5
V ₂ O ₅	0,6	0,6	0,6	0,0
Emulsión A	37,6	32,2	26,9	35,4
Cisteína	0,6	0,6	0,6	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

EJEMPLO 4

5 En una serie de ensayos, se aplicaron las composiciones adhesivas de la TABLA 1, Ejemplos 1B a 1J y el Ejemplo comparativo 1A a paneles metálicos previamente imprimados usando barras de tracción envueltas en alambre como se describe a continuación en la TABLA 4. Los paneles metálicos eran de acero galvanizado por inmersión en caliente, que se había tratado previamente con un recubrimiento de conversión de cinc y fosfato, y pintado con una imprimación fenólica a base de disolvente al horno. Se determinó el espesor de película seca del adhesivo obtenido por separado en paneles que se secaron pero que no se laminaron. La barra de tracción n.º 14 resultó proporcionar un espesor medio de adhesivo de película seca de 0,33 mm tras el secado con calor. La barra de tracción n.º 8 resultó proporcionar un espesor medio de adhesivo de película seca de 0,20 mm tras el secado con calor. Tras la aplicación, se calentaron los paneles recubiertos con adhesivo en húmedo hasta una temperatura máxima del metal de 215 °C bajo una lámpara de infrarrojos y, en 1-2 segundos, se pasaron entre rodillos bajo presión junto con una película de polipropileno de plástico de 6 mm de espesor para proporcionar el contacto del recubrimiento adhesivo caliente con una película de polipropileno de plástico, laminando y uniendo así la película al sustrato. La longitud de la película de polipropileno de plástico usada fue de 76,2-101,6 mm (3-4 pulgadas) más larga que el panel de metal. Tras la laminación, se dejaron enfriar los paneles laminados hasta la temperatura ambiente. Se caracterizó la resistencia a la adhesión tirando de la parte no laminada de la película a través de la superficie laminada con la mano con un ángulo de 135 grados con respecto a la superficie del panel. La resistencia adhesiva del laminado se caracterizó como se muestra en la siguiente TABLA 4. Un valor de adhesión de 0 significa que no hubo adhesión; un valor de adhesión de 1 significa que la película de polipropileno se puede extraer con relativa facilidad; un valor de adhesión de 2 significa que la película se puede extraer con dificultad; y un valor de adhesión de 3 significa que la película no se pudo extraer del panel metálico y, en cambio, la película se rompió o tuvo un fallo de cohesión. Los resultados representan la media de múltiples paneles para cada adhesivo.

TABLA 4

Composición adhesiva	n.º de barra de tracción	Valor de adhesión
Ejemplo 1B	14	2,5
Ejemplo 1C	14	3,0
Ejemplo 1D	14	2,5
Ejemplo 1E	14	3,0
Ejemplo 1F	14	2,5
Ejemplo 1G	14	3,0
Ejemplo 1H	8	3,0
Ejemplo 1H	14	3,0
Ejemplo 1I	8	3,0
Ejemplo 1I	14	3,0
Ejemplo 1J	8	3,0
Ejemplo 1J	14	3,0
Ejemplo comparativo 1A	14	1,0

30 Los resultados demuestran varias características importantes de la presente invención. En primer lugar, como se muestra por los resultados del Ejemplo comparativo 1A en comparación con todos los ejemplos de la presente invención, el componente reticulante es necesario para conseguir una unión adhesiva entre la película y el sustrato metálico imprimado. En segundo lugar, todas las composiciones adhesivas proporcionan un nivel creciente de adhesión con un nivel mayor de reticulante de carbodiimida. En tercer lugar, no hubo una ventaja adhesiva aparente en el aumento de la capa adhesiva de los 0,2 mm alcanzados con la barra de tracción n.º 8 a los 0,33 mm alcanzados con la barra de tracción n.º 14. Ambas capas proporcionaron un valor adhesivo de 3. Finalmente, el uso del agente humectante en la composición adhesiva no tuvo ningún efecto adverso sobre el valor adhesivo.

EJEMPLO 5

Se aplicaron los ejemplos 2A-2D de las composiciones adhesivas a varios paneles metálicos no tratados mediante barra de tracción hasta un espesor correspondiente a un espesor de película seca de 0,3 mm como se describe a continuación en la TABLA 5. Tras la aplicación, se calentaron los paneles recubiertos con adhesivo en húmedo hasta una temperatura máxima del metal de 215 °C bajo una lámpara de infrarrojos, y se laminaron a una película de polipropileno de plástico en 1-2 segundos de la manera del Ejemplo 4 descrito anteriormente. Tras el enfriamiento, se ensayaron los laminados para determinar la adhesión de la película de polipropileno al metal de manera similar a la descrita en el Ejemplo 4 anterior para múltiples repeticiones, y los resultados se presentan en la siguiente TABLA 5.

TABLA 5

Composición adhesiva	Sustratos metálico	Valor de adhesión
Ejemplo 2A	Acero laminado en frío	3,0
Ejemplo 2B	Acero laminado en frío	3,0
Ejemplo 2C	Acero laminado en frío	3,0
Ejemplo 2D	Acero laminado en frío	1,0
Ejemplo 2A	Acero galvanizado por inmersión en caliente	2,75
Ejemplo 2B	Acero galvanizado por inmersión en caliente	3,0
Ejemplo 2C	Acero galvanizado por inmersión en caliente	3,0
Ejemplo 2D	Acero galvanizado por inmersión en caliente	1,5
Ejemplo 2A	Aluminio (3003)	3,0
Ejemplo 2B	Aluminio (3003)	3,0
Ejemplo 2C	Aluminio (3003)	3,0
Ejemplo 2D	Aluminio (3003)	1,0

Los resultados demuestran algunas tendencias interesantes. En primer lugar, sobre acero laminado en frío sin tratar, todos los niveles ensayados del componente reticulante de carbonato de amonio y circonio fueron muy eficaces para producir una adhesión superior. El componente reticulante de carbodiimida no fue eficaz, ni siquiera con la inclusión del nivel más alto del aditivo de fosfonato. En el acero galvanizado por inmersión en caliente no tratado previamente, de nuevo, el componente reticulante de carbonato de amonio y circonio fue muy eficaz para producir una adhesión superior, aunque hubo una pequeña reducción al nivel más bajo usado del 3,3 %. El componente reticulante de carbodiimida fue más eficaz en este acero en comparación con el acero laminado en frío, pero fue, en gran medida, ineficaz para proporcionar una buena adhesión. Finalmente, en el aluminio no tratado previamente, los resultados para el componente reticulante de carbonato de amonio y circonio frente al componente reticulante de carbodiimida fueron los mismos que para el acero laminado en frío. En concreto, todos los niveles ensayados del componente reticulante de carbonato de amonio y circonio fueron muy eficaces para producir una adhesión superior en una aplicación directa al metal. El componente reticulante de carbodiimida no fue eficaz, ni siquiera con la inclusión del nivel más alto del aditivo de fosfonato.

EJEMPLO 6

Se limpiaron los paneles galvanizados por inmersión en caliente usando un limpiador acuoso de pulverización acuosa de pH neutro, seguido del enjuagado con agua hasta que se liberó de agua. Se aplicaron las composiciones adhesivas 3A a 3D de tratamiento de metales adhesivos a los paneles usando la barra de tracción n.º 6 envuelta en alambre, que proporcionó un peso de recubrimiento seco de $16,23 \pm 2,32 \text{ mg/m}^2$ ($175 \pm 25 \text{ mg/pie}^2$). Tras la aplicación, se utilizó uno de los dos procesos de secado/laminado. En el proceso n.º 1, primero se secaron los paneles recubiertos a una temperatura máxima del metal baja, de 93 °C para proporcionar una película adhesiva delgada no pegajosa, y se apilaron los paneles uno encima del otro para su uso posterior. Esta temperatura máxima del metal de 93 °C se logró usando un Mathis Labdryer de tipo LTH de Werner Mathis A.G. usando un tiempo de permanencia en el horno de 17 segundos con una temperatura del aire de 300 °C. Al día siguiente, se calentaron estos paneles recubiertos con adhesivo seco individualmente bajo una lámpara de infrarrojos a una temperatura máxima del metal de 204 °C, y luego se laminaron a una película de polipropileno. A continuación, se ensayaron los paneles laminados de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 4 anterior. En el proceso n.º 2, se secaron los paneles recubiertos de adhesivo en húmedo directamente a una temperatura máxima del metal de 204 °C usando una lámpara de infrarrojos, seguida de la laminación y el ensayo tras el enfriamiento de manera similar a la descrita en el Ejemplo 4. La resistencia adhesiva de los laminados preparados se muestra a continuación en la TABLA 6.

TABLA 6

Composición adhesiva	Proceso	Valor de adhesión	Modo de fallo
Ejemplo 3A	n.º 1	3,0	Fallo cohesivo de la película
Ejemplo 3B	n.º 1	3,0	Fallo cohesivo de la película
Ejemplo 3C	n.º 1	3,0	Fallo cohesivo de la película
Ejemplo 3A	n.º 2	3,0	Fallo cohesivo de la película
Ejemplo 3B	n.º 2	3,0	Fallo cohesivo de la película
Ejemplo 3C	n.º 2	3,0	Fallo cohesivo de la película
Ejemplo 3D	n.º 2	3,0	Fallo cohesivo de la película

Los resultados demuestran que incluso a los niveles muy bajos de recubrimiento de la presente invención, 16,23 mg/m² (175 mg/pie²), proporcionan una excelente capa adhesiva para laminar películas de poliolefina a sustratos metálicos. Los resultados también muestran que el proceso n.º 1 fue tan bueno como el proceso n.º 2. Esto demuestra la flexibilidad de la presente invención. Los sustratos metálicos se pueden recubrir con la composición adhesiva, que se puede secar en su sitio, y los sustratos se pueden apilar unos encima de otros o enrollarse en una bobina. En un momento posterior, los sustratos se pueden calentar hasta las temperaturas de laminación y se pueden laminar películas, tales como la película de polipropileno del Ejemplo 6, proporcionando un alto nivel de adhesión. Estos resultados permitirán un uso muy expandido de la presente invención que no se encuentra disponible en los sistemas basados en disolventes no basados en agua actuales.

EJEMPLO 7

En el Ejemplo 7, se preparó una composición adhesiva de acuerdo con la presente invención para usarla directamente sobre un sustrato metálico sin tratamiento previo del metal, distinto de la limpieza, mediante la adición de los componentes de la siguiente TABLA 7, por orden, mezclando a baja velocidad hasta la uniformidad. El componente polimérico funcional es un polipropileno maleado de Michelman Inc., Michem Emulsion 91735, que es un 35 % en peso de sólidos activos. El reticulante D era una solución de carbonato de amonio y circonio con aproximadamente un 20 % en peso de ZrO₂. La solución de fosfonato se preparó mezclando 84,3 partes en peso de agua desionizada, 5,7 partes en peso de una solución de NH₃ al 28 % y 10 partes en peso de ácido 1-hidroxietilidien-1,1-difosfónico, solución de Dequest 2010 al 60 %.

TABLA 7

Componente	% en peso
Polipropileno maleado	49,0
Agua desionizada	9,1
Reticulante D	36,8
Solución de fosfonato	5,1

EJEMPLO 8

En el ejemplo 8, se aplicó la composición adhesiva del Ejemplo 7 a un sustrato metálico de aluminio como se describe a continuación. Antes de la aplicación del adhesivo del Ejemplo 7, se limpiaron los paneles de aluminio de grado 3003 con un limpiador pulverizador alcalino, limpiador Parco® 1200 disponible en Henkel Corporation a una concentración del 4 %, durante 10 segundos a 60 °C, seguido del enjuague con agua y del secado por cuchillo de aire. Se aplicó la composición de tratamiento de la superficie adhesiva del Ejemplo 7 con una barra de tracción de manera que se proporcionó un espesor de película de la capa adhesiva seca de 2,28 a 2,79 micrómetros (de 0,09 a 0,11 milésimas de pulgada) en los paneles de aluminio. A continuación, se calentaron los paneles recubiertos bajo una lámpara de infrarrojos hasta una temperatura máxima del metal de 200 °C. Después de alcanzar una temperatura máxima del metal de 200 °C, se laminaron los paneles recubiertos de adhesivo con una película de polipropileno como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 4 para el ensayo de la resistencia adhesiva. Una vez enfriado hasta la temperatura ambiente, se obtuvo un material laminado fuerte, ya que la película no se podía retirar del panel por pelado. Con la acción del pelado, la unión permaneció intacta y la película de polipropileno se rompió según lo evidenciado por un valor adhesivo de 3,0.

EJEMPLO 9

En el Ejemplo 9, se cortó y se pulió uno de los laminados del Ejemplo 8 de manera que se dejaron al descubierto las superficies de contacto de la película entre el adhesivo y el metal y el adhesivo y el polipropileno. A continuación, se usó un haz de iones de galio enfocado para cortar una sección delgada del laminado, y esta se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión por exploración de campo oscuro. El resultado se muestra en la Figura 1. La Figura 1 muestra que, en las composiciones adhesivas preparadas de acuerdo con la presente invención, cuando el

componente reticulante es un reticulante inorgánico, tal como el carbonato de amonio y circonio o el carbonato de cinc, amonio y circonio, y cuando el reticulante está presente en una cantidad del 25 al 50 % basada en el peso total de los reticulantes activos combinados y el peso del componente polimérico funcional activo, entonces se obtiene una morfología única. La Figura 1 muestra la morfología única de una fase inorgánica continua con una fase polimérica funcional, en gran parte, diferenciada y dispersa. El brillo relativo de las regiones dentro de la imagen refleja el número atómico medio Z para esa región del corte fino. El tamaño de las esferas de componente polimérico funcional disperso diferenciado que se observan dentro del recubrimiento coincide con las mediciones del tamaño de partícula de la emulsión polimérica usada en la fórmula mostrada en la TABLA 7. En la Figura 1, el sustrato metálico se muestra en 10, la fase inorgánica continua se muestra, por ejemplo, en 12, y el componente polimérico funcional disperso diferenciado se muestra, por ejemplo, en 14. Esta morfología adhesiva única está asociada con un comportamiento de bloqueo mucho más reducido en las bobinas de metales recubiertos con estas composiciones adhesivas. Además, como se muestra a continuación, dicha morfología única está asociada con la capacidad de usar, como componente polimérico funcional, polímeros con temperaturas de reblandecimiento mucho más bajas de las que eran posibles en los sistemas de la técnica anterior sin causar el bloqueo en cilindros metálicos enrollados sin enfriamiento previo al laminado. Como se ha indicado anteriormente, esta morfología única se observa cuando el reticulante inorgánico está presente en la composición adhesiva en una cantidad del 25 al 50 % basada en el peso total de los reticulantes activos combinados y el peso del componente polimérico funcional activo.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

En el Ejemplo comparativo 1, se creó un componente polimérico funcional usando un copolímero de etileno-ácido acrílico, Michem® Prime 4990R. Este copolímero tiene una Tg muy baja y un punto de reblandecimiento de 40 °C, y debido al punto de reblandecimiento bajo, si se aplica a un sustrato metálico caliente, requeriría un enfriamiento significativo del sustrato antes de volver a enrollar. El componente polimérico funcional se creó usando los componentes enumerados en la siguiente TABLA 10 mezclando el tensioactivo no iónico Tergitol con agua caliente desionizada para formar una solución transparente. A continuación, se añadió la solución al copolímero de etileno-ácido acrílico, Michem Prime 4990R, de Michelman Inc., que tiene un 33,5 % de sólidos activos en peso.

TABLA 10

Componente	% en peso
Agua desionizada	41,9
Tergitol 15-S-20	1,2
Copolímero de etileno-ácido acrílico	56,9

SERIE COMPARATIVA 2

En la serie comparativa 2, se prepararon las composiciones adhesivas 11A, 11B y 11C, usando el componente polimérico funcional de la serie comparativa 1 como se describe a continuación en la TABLA 11. La solución de fosfonato se preparó como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 7, y el reticulante D es una solución de carbonato de amonio y circonio con aproximadamente el 20 % en peso de ZrO₂ como se ha descrito anteriormente. También se preparó otro Ejemplo comparativo 11D, sin el reticulante D ni la solución de fosfonato. Estos ejemplos se usaron para ensayar la tendencia al bloqueo de los adhesivos sobre paneles de acero galvanizado por inmersión en caliente. Como se ha descrito anteriormente, la tendencia al bloqueo de un adhesivo puede limitar su utilidad, puesto que un adhesivo con una alta tendencia al bloqueo no se puede usar para volver a recubrir los sustratos metálicos con adhesivo seguido del almacenamiento en una pila o una bobina sin incorporar etapas de enfriamiento significativo al proceso. Basándose en el punto de reblandecimiento del componente polimérico funcional usado, cabría esperar que la composición adhesiva preparada usando el mismo presentara una tendencia al bloqueo muy alta sobre sustratos de metálicos calientes.

TABLA 11

Componente	Ejemplo 11A	Ejemplo 11B	Ejemplo 11C	Ejemplo 11D
Ejemplo de polímero 1	52,1	44,7	37,3	75,4
Agua desionizada	23,1	23,1	23,1	24,6
Reticulante D	22,3	29,7	37,1	0,0
Solución de fosfonato	2,5	2,5	2,5	0,0

SERIE COMPARATIVA 3

Para ensayar la tendencia al bloqueo de las composiciones adhesivas, se aplicaron las composiciones de los Ejemplos 11A a 11D no de acuerdo con la invención para limpiar paneles de acero galvanizado por inmersión en caliente. Las composiciones adhesivas se aplicaron mediante una barra de tracción a un peso de recubrimiento seco

de 18,55 mg/m² (200 mg/pie²) en cada panel, y se secaron los paneles hasta una temperatura máxima del metal de 93 °C. El secado se llevó a cabo usando un secador de laboratorio Mathis con una temperatura del aire de 300 °C y un tiempo de permanencia de 15 segundos. Tras enfriar a temperatura ambiente, se prepararon paneles recubiertos de adhesivo seco de 4,4 centímetros por 7,6 centímetros cortando de la parte central de los paneles recubiertos originales, y se desbarbaron los bordes. Se puso en contacto un par de paneles por cada composición adhesiva entre sí con los lados recubiertos de adhesivo cara a cara. A continuación, se apilaron pares de paneles por cada Ejemplo 11A a 11D y se comprimieron en una prensa calentada para evaluar la resistencia al bloqueo. Se aplicó una carga de 2954,5 kilogramos, y se calentaron los platos hasta 60 °C durante un período de 30 minutos, tras lo que se dejó que los paneles y los aparatos se enfriaran hasta la temperatura ambiente. Una vez enfriada completamente, se retiró la carga, se separaron los pares de paneles y se valoró la tendencia al bloqueo. Las calificaciones se determinaron de la siguiente manera: una calificación de 0 significa que los paneles se separan fácilmente y se desprenden libremente; una calificación de 1 significa que se requería una fuerza ligera para separar los paneles; una calificación de 2 significa que se requiere una fuerza significativa para separar los paneles. Los resultados se presentan a continuación en la TABLA 13. Los resultados demuestran que, inesperadamente, las composiciones adhesivas de la presente invención permiten el uso de componentes poliméricos funcionales que tienen puntos de reblandecimiento muy bajos sin el resultado esperado de una alta tendencia al bloqueo sin una etapa de enfriamiento. Esto puede ser importante, dado que los componentes poliméricos funcionales que tienen puntos de reblandecimiento muy bajos y propiedades adhesivas muy elevadas, por lo que serían útiles en una composición adhesiva, no se han usado en el pasado debido a su alta tendencia al bloqueo a menos que se usen etapas de enfriamiento. El Ejemplo comparativo 11D, que no incluía el reticulante de la presente invención, solo el polímero funcional, presentó, como era de esperar, un nivel de bloqueo muy alto.

TABLA 13

Muestra adhesiva	Calificación del bloqueo
Ejemplo 11A	1
Ejemplo 11B	0
Ejemplo 11C	0
Ejemplo 11D	2

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico, que comprende:

5 una dispersión o emulsión acuosa de poliolefinas maleadas;
 una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante, comprendiendo dicho componente reticulante al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, y
 10 que tiene grupos funcionales en la que dichos grupos funcionales son reversiblemente inactivos en dicha composición adhesiva como se prepara; y en la que dicha composición adhesiva tiene un pH de 7 a 11 y en la que dichas poliolefinas maleadas y dichos grupos funcionales de dicho componente reticulante son capaces de volverse reactivos mediante al menos uno de la volatilización del amoníaco, el secado por calor, un cambio de pH, la deshidratación o una combinación de los mismos.

15 2. Una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico según la reivindicación 1, en la que dichas poliolefinas maleadas comprenden un polímero de polipropileno maleado.

20 3. Una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico según la reivindicación 1, en la que dicho componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

25 4. Una composición adhesiva a base de agua para laminar películas poliméricas a un sustrato metálico según la reivindicación 1, en la que dicho componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

30 5. Un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico, que comprende:

un sustrato metálico;

35 una composición adhesiva a base de agua que comprende una dispersión o emulsión acuosa de poliolefinas maleadas, y una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante que comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, teniendo dicho componente reticulante grupos funcionales, en la que dichos grupos funcionales son capaces de unirse a las poliolefinas maleadas, a dicho sustrato metálico o tanto a dichas poliolefinas maleadas como a dicho sustrato metálico; y
 40 dicho adhesivo a base de agua aplicado a dicho sustrato metálico y secado en su sitio en una cantidad de 1.076 mg/m² (100 mg/pie²) a 25,4 micrómetros (1 milésima de pulgada) de espesor en el estado aplicado seco.

45 6. Un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico según la reivindicación 5, en el que dichas poliolefinas maleadas comprenden un polímero de polipropileno maleado.

50 7. Un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico según la reivindicación 5, en el que dicho componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

55 8. Un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico según la reivindicación 7, en el que dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados, y el adhesivo seco tiene una morfología de una fase inorgánica continua y una fase dispersada de poliolefinas maleadas.

60 9. Un producto intermedio laminado de película de plástico, adhesivo, de sustrato metálico según la reivindicación 5, en el que dicho componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

10. Un material laminado que comprende:

una composición adhesiva situada entre un sustrato metálico y una película de plástico;

comprendiendo dicha composición adhesiva una dispersión o emulsión acuosa de un componente polimérico funcional que tiene una pluralidad de grupos funcionales que comprende al menos uno de grupos de ácido carboxílico, grupos hidroxilo o mezclas de los mismos, en el que dichos grupos funcionales de dicho componente polimérico funcional están unidos a dicha película de plástico, en el que dicho polímero funcional es una poliolefina maleada, y una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante, comprendiendo dicho componente reticulante al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, y teniendo grupos funcionales, en el que dichos grupos funcionales están unidos a dichas poliolefinas maleadas, al sustrato metálico o tanto a dichas poliolefinas maleadas como a dicho sustrato metálico;

dicha composición adhesiva aplicada a dicho sustrato metálico en estado seco en su sitio en una cantidad de 1.076 mg/m^2 (100 mg/pie^2) a $25,4 \text{ micrómetros}$ (1 milésima de pulgada) de espesor en el estado aplicado seco; y uniendo dicha composición adhesiva la película de plástico al sustrato metálico.

11. Un material laminado según la reivindicación 10, en el que dicho componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

12. Un material laminado según la reivindicación 11, en el que dicho componente reticulante comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de la poliolefinas maleadas activas combinados, y el adhesivo seco tiene una morfología de una fase inorgánica continua y una fase dispersada de poliolefinas maleadas.

13. Un material laminado según la reivindicación 10, en el que dicho componente reticulante comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

14. Un material laminado según la reivindicación 10, en el que dicha película de plástico comprende un plástico laminado o extruido que comprende al menos una de una película a base de polietileno, una película a base de polipropileno, una película de vinilo, una película de poliéster, una película de poliamida, una película acrílica, una película de olefina termoplástica o una mezcla de las mismas.

15. Un método de preparación de un material laminado, que comprende las etapas de:

a) proporcionar un sustrato metálico;

b) proporcionar una composición adhesiva a base de agua que comprende una dispersión o emulsión acuosa de poliolefinas maleadas, y una dispersión o una emulsión hidrosoluble o acuosa de un componente reticulante, comprendiendo dicho componente reticulante al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio, una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de los mismos, y teniendo grupos funcionales, en el que dichos grupos funcionales son capaces unirse a dichas poliolefinas maleadas, a dicho sustrato metálico, o tanto a dichas poliolefinas maleadas como a dicho sustrato metálico;

c) proporcionar una película de plástico, en el que dichos grupos funcionales sobre dichas poliolefinas maleadas son capaces de unirse a dicha película de plástico;

d) aplicar dicha composición adhesiva a base de agua al sustrato metálico, a la película de plástico o a ambos a un nivel suficiente para proporcionar de 1.076 mg/m^2 (100 mg/pie^2) a $25,4 \text{ micrómetros}$ (1 milésima de pulgada) de espesor en estado seco;

e) opcionalmente, deshidratar la composición adhesiva aplicada al sustrato metálico calentando el sustrato metálico hasta una temperatura máxima del metal de $45 \text{ a } 150 \text{ }^\circ\text{C}$; y

f) calentar el sustrato metálico hasta una temperatura máxima del metal de $130 \text{ a } 250 \text{ }^\circ\text{C}$ y aplicar la película de plástico al sustrato metálico calentado con la composición adhesiva situada entre los mismos, y laminar la película de plástico al metal aplicando presión.

16. El método de preparación de un material laminado según la reivindicación 15, en el que la etapa b) comprende proporcionar poliolefinas maleadas que comprenden un polímero de polipropileno maleado.

17. El método de preparación de un material laminado según la reivindicación 15, en el que la etapa b) comprende proporcionar un componente reticulante que comprende al menos uno de carbonato de amonio y circonio, carbonato de cinc, amonio y circonio o una mezcla de los mismos, y dicho componente reticulante está presente en una

cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.

- 5 18. El método de preparación de un material laminado según la reivindicación 17, en el que la etapa b) comprende proporcionar el componente reticulante en una cantidad del 25 al 50 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de poliolefinas maleadas activas combinados, y el adhesivo seco de la etapa d) tiene una morfología de una fase inorgánica continua y una fase dispersada de poliolefinas maleadas.
- 10 19. El método de preparación de un material laminado según la reivindicación 15, en el que la etapa b) comprende proporcionar un componente reticulante que comprende al menos una de una carbodiimida, una resina de poliamida-epiclorhidrina, una aziridina polifuncional o mezclas de las mismas, y dicho componente reticulante está presente en una cantidad del 1 al 25 % en peso basada en el peso total del reticulante activo y de las poliolefinas maleadas activas combinados.
- 15 20. El método de preparación de un material laminado según la reivindicación 15, en el que la etapa c) comprende proporcionar una película de plástico que comprende al menos una de una película a base de polietileno, una película a base de polipropileno, una película de vinilo, una película de poliéster, una película de poliamida, una película acrílica, una película de olefina termoplástica o una mezcla de las mismas.

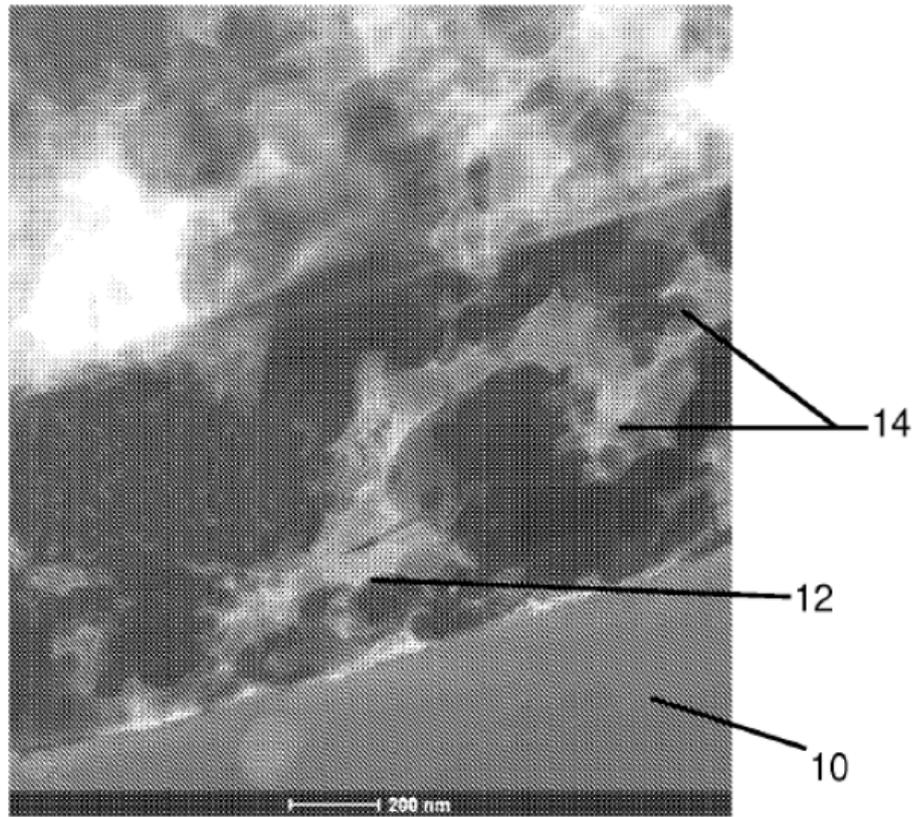


Figura 1