(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 638 966**

(51) Int. Cl.:

C09J 201/06 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2013** **PCT/JP2013/050913**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013** **WO13118562**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2013** **E 13746806 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017** **EP 2813557**

(54) Título: **Agente adhesivo para laminado y laminado**

(30) Prioridad:

10.02.2012 JP 2012027554

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

(73) Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome
Minato-ku, Tokyo 105-7117, JP

(72) Inventor/es:

IMAI, AKIHIRO;
UCHIDA, TAKASHI;
DINH, HOANG YEN y
HONMA, SHIROU

(74) Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 638 966 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

Agente adhesivo para laminado y laminado

Campo técnico

La presente invención se refiere a un adhesivo de laminación y a un laminado. Para ser específicos, la presente invención se refiere a un adhesivo de laminación usado de manera adecuada para producir un laminado tal como una película compuesta; y a un laminado.

Técnica anterior

Las películas compuestas en las que diversas películas están unidas con un adhesivo de laminación se usan ampliamente en diversos campos de la industria.

En particular, una película compuesta en la que, por ejemplo, una película de plástico, y una lámina metálica o una película metálica depositada se unen con un adhesivo de laminación es excelente en las propiedades de sombreado de la luz y en las propiedades de barrera a los gases y líquidos; y se usa ampliamente como diversos materiales que requieren tales propiedades de barrera.

Como adhesivos de laminación para la adhesión de películas compuestas se conoce ampliamente un adhesivo curable de dos componentes compuesto por un componente de poliisocianato y un componente de poliol.

Recientemente, en vista de la reducción en la carga medioambiental y la mejora en el entorno de trabajo, se ha examinado el desarrollo de adhesivos de laminación sin disolventes que no contienen ningún disolvente orgánico pero que contienen un componente de poliisocianato y un componente de poliol (véase, por ejemplo, el documento de patente 1 a continuación).

Además, usando el adhesivo de laminación sin disolventes descrito anteriormente pueden producirse, por ejemplo, una película compuesta con propiedades de barrera excelentes laminando una película de plástico tal como una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) sobre una película depositada en fase de vapor de aluminio.

Lista de referencias

Documento de patente

Documento de patente 1

Publicación de patente no examinada japonesa n.º 2008-303274

Sumario de la invención

Problema que debe resolver la invención

Sin embargo, para proporcionar propiedades de barrera a una película compuesta usando un adhesivo de laminación tal como el descrito anteriormente, es necesaria una capa de barrera tal como una lámina metálica o una película metálica depositada, y por tanto es desventajosa porque, por ejemplo, las propiedades físicas, la estructura estratificada y el aspecto de la película compuesta están restringidos por la capa de barrera.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo de laminación que pueda garantizar propiedades de barrera excelentes; y un laminado.

Medios para solucionar el problema

Un adhesivo de laminación de la presente invención se prepara a partir de una resina a base de agua obtenida permitiendo que un prepolímero terminado en un grupo isocianato que tiene un grupo aniónico reaccione con un agente de extensión de cadena; un compuesto estratificado inorgánico hinchable; y un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua.

En el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que de 100 a 500 partes en masa del agente de curado de poliisocianato dispersable en agua se combinen con 100 partes en masa del compuesto estratificado inorgánico hinchable.

En el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que el prepolímero terminado en un grupo isocianato se obtenga permitiendo que un poliisocianato de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un poliisocianato aromático, un poliisocianato de aralquilo y un poliisocianato alicíclico reaccione con un poliol que tiene

de 2 a 8 átomos de carbono y un poliol que contiene un grupo aniónico que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

En el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que el agente de curado de poliisocianato dispersable en agua contenga un poliisocianato alifático y/o un poliisocianato alicíclico.

En el adhesivo de laminación de la presente invención, es preferible que el agente de curado de poliisocianato dispersable en agua contenga un poliisocianato alifático y un poliisocianato alicíclico.

Un laminado de la presente invención se obtiene usando el adhesivo de laminación descrito anteriormente.

Efectos de la invención

Un adhesivo de laminación de la presente invención se prepara a partir de una resina a base de agua obtenida permitiendo que un prepolímero terminado en un grupo isocianato que tiene un grupo aniónico reaccione con un agente de extensión de cadena; un compuesto estratificado inorgánico hinchable; y un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua. Por tanto, el adhesivo de laminación de la presente invención tiene propiedades de barrera excelentes.

Por tanto, un laminado de la presente invención obtenido usando un adhesivo de laminación de la presente invención tiene propiedades de barrera excelentes.

Modo de realización de la invención

Un adhesivo de laminación de la presente invención se prepara a partir de una resina a base de agua, un compuesto estratificado inorgánico hinchable y un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua.

La resina a base de agua se obtiene permitiendo que un prepolímero terminado en un grupo isocianato que tiene un grupo aniónico reaccione con un agente de extensión de cadena.

El prepolímero terminado en un grupo isocianato se obtiene permitiendo, por ejemplo, un poliisocianato, un poliol y un poliol que contiene un grupo aniónico.

Los ejemplos de poliisocianatos incluyen poliisocianatos aromáticos, poliisocianatos de aralquilo, poliisocianatos alicíclicos y poliisocianatos alifáticos.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos incluyen diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o sus mezclas (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno o sus mezclas (TDI), diisocianato de 4,4'-toluidina (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de m- o p-fenileno o sus mezclas, diisocianato de 4,4'-difenilo y diisocianato de 4,4'-difenil éter.

Los ejemplos de poliisocianatos de aralquilo incluyen diisocianatos de aralquilo tales como diisocianato de 1,3- o 1,4-xilileno o sus mezclas (XDI), diisocianato de 1,3- o 1,4-tetrametilxilileno o sus mezclas (TMXDI), y ω,ω'-diisocianato-1,4-dietilbenceno.

Los ejemplos de poliisocianatos alicíclicos incluyen diisocianatos alicíclicos tales como isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diciclohexilmetano o sus mezclas (H_{12}MDI), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o sus mezclas (H_6XDI), bis(isocianatometil)norbornano (NBDI), diisocianato de 1,3-ciclopenteno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1,3-ciclohexano, diisocianato de metil-2,4-ciclohexano y diisocianato de metil-2,6-ciclohexano.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de pentametileno (PDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,2-, 2,3- o 1,3-butileno y diisocianato de 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametileno.

Los ejemplos de poliisocianatos incluyen derivados de poliisocianato, por ejemplo, multímeros de los poliisocianatos descritos anteriormente (por ejemplo, dímeros, trímeros (por ejemplo, poliisocianatos modificados con isocianurato, poliisocianatos modificados con iminooxadiazindiona), pentámeros y septámeros), poliisocianatos modificados con alofanato (por ejemplo, poliisocianatos modificados con un alofanato producidos mediante la reacción del poliisocianato descrita anteriormente con un poliol de bajo peso molecular), poliisocianatos modificados con poliol (por ejemplo, poliisocianatos modificados con poliol (aducto de alcohol) producidos mediante la reacción de poliisocianato con un poliol de bajo peso molecular), poliisocianatos modificados con biuret (por ejemplo, poliisocianatos modificados con un biuret producidos mediante la reacción del poliisocianato descrito anteriormente con agua, o aminas), poliisocianatos modificados con urea (por ejemplo, poliisocianatos modificados con urea producidos mediante la reacción del poliisocianato descrito anteriormente con diamina), poliisocianatos modificados con una oxadiazintriona (por ejemplo, oxadiazintriona producida mediante la reacción del poliisocianato descrito anteriormente con dióxido de carbono), poliisocianatos modificados con carbodiimida (poliisocianatos modificados

con carbodiimida producidos mediante la reacción de condensación con descarboxilación del poliisocianato descrito anteriormente), poliisocianatos modificados con uretdiona y poliisocianatos modificados con uretonimina.

Estos ejemplos de poliisocianato pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más, y en vista de las propiedades de barrera se usa, preferiblemente, al menos un poliisocianato seleccionado del grupo que consiste en un poliisocianato aromático, un poliisocianato de aralquilo y un poliisocianato alicíclico. Incluso más preferiblemente, se usan XDI y H_6XDI.

Los ejemplos de polioles incluyen un compuesto de bajo peso molecular que tiene dos o más grupos hidroxilo y un peso molecular de 60 a 400, y en vista de las propiedades de barrera, se usan los siguientes: dioles tales como etilenglicol, propanodiol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, alcano(C7 a C22)diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, ciclohexanodimetanol, alcano-1,2-diol(C17 a C20), bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-buteno, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol, bishidroxietoxibenceno, xilenglicol y tereftalato de bishidroxietileno; trioles tales como glicerina, 2-metil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano y 2,2-bis(hidroximetil)-3-butanol, y otros trioles alifáticos (C8 a 24); y polioles que tienen cuatro o más grupos hidroxilo tales como tetrametilolmetano, D-sorbitol, xilitol, D-manitol y D-manita.

Estos polioles pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más. Preferiblemente se usan un poliol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, incluso más preferiblemente, un diol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y triol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y de manera particularmente preferible se usa una combinación de estos dioles y trioles. Cuando el número de carbonos en el poliol está fuera del intervalo descrito anteriormente, las propiedades de barrera pueden verse reducidas.

El poliol que contiene un grupo aniónico es un poliol que tiene un grupo aniónico tal como un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico y un grupo que contiene una estructura betaína tal como una sulfobetaína. Preferiblemente se usa un poliol que contiene un grupo carboxilo.

Los ejemplos de polioles que contienen un grupo carboxilo incluyen ácido dihidroxialcano-carboxílico que tiene de 2 a 10 átomos de carbono tales como ácido dimetilolacético, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutanoico y ácido 2,2-dimetilolhexanoico; ácido dihidroxialcano-policarboxílico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o ácido dihidroxialqueno-policarboxílico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono tales como ácido dioximaleico; y ácido dihidroxiareno-carboxílico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono tales como ácido 2,6-dihidroxibenzoico.

Estos polioles que contienen un grupo aniónico pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más. Preferiblemente se usa ácido dihidroxialcano-carboxílico que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Incluso más preferiblemente, se usa ácido dihidroxialcano-carboxílico que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

Para producir un prepolímero terminado en un grupo isocianato, se combina poliisocianato con poliol y un poliol que contiene un grupo aniónico, por ejemplo, a una relación tal que el grupo isocianato del poliisocianato esté en exceso en relación con el grupo hidroxilo en total del poliol y poliol que contiene un grupo aniónico, para ser más específicos, una relación tal que la relación de equivalentes (grupo isocianato/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en relación con el grupo hidroxilo es de más de 1, preferiblemente, a una relación de 1,1 a 10; y se permite que la mezcla reaccione mediante un método de polimerización conocido tal como polimerización en disolución o polimerización en masa.

En la polimerización en disolución se añaden poliisocianato, poliol y poliol que contiene un grupo aniónico a un disolvente orgánico, y se permite que la mezcla reaccione a una temperatura de reacción de 20 a 90 ºC durante de 1 a varias horas. Los ejemplos de disolventes orgánicos incluyen aquellos disolventes que son inactivos para los grupos isocianato, hidrófilos de manera excelente y tienen un punto de ebullición bajo, que permite una eliminación fácil, tal como ésteres que incluyen acetato de etilo y acetato de butilo; cetonas que incluyen acetona y metil etil cetona; éteres que incluyen tetrahidrofurano; y nitrilos que incluyen acetonitrilo.

En la polimerización en masa, por ejemplo, el poliisocianato se agita bajo una corriente de gas nitrógeno, y se añaden al mismo un poliol y un poliol que contiene un grupo aniónico y se permite que la mezcla reaccione a una temperatura de reacción de 60 a 90 ºC durante de 1 a varias horas.

En la presente invención se usa preferiblemente una polimerización en disolución, porque el ajuste de la reactividad y la viscosidad son más fáciles.

En la reacción descrita anteriormente, según sea necesario, puede usarse un catalizador de uretanización conocido tal como, por ejemplo, catalizador de uretanización de amina, estaño o plomo, y el monómero sin reaccionar de poliisocianato puede eliminarse del prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido mediante, por ejemplo, métodos de eliminación conocidos tales como destilación y extracción.

Además, en la reacción, la relación de mezclado del poliol que contiene un grupo aniónico con respecto al poliol es

tal que de 3 a 500 partes en masa, preferiblemente de 10 a 120 partes en masa del poliol que contiene un grupo aniónico se combinan con 100 partes en masa del poliol, y el poliol que contiene un grupo aniónico se combina con 100 g de la resina a base de agua de modo que el grupo aniónico tiene generalmente de 10 a 200 miliequivalentes, preferiblemente de 15 a 100 miliequivalentes. Cuando los equivalentes del grupo aniónico están dentro de un intervalo de este tipo, puede garantizarse una dispersividad excelente.

El prepolímero terminado en un grupo isocianato así obtenido es un prepolímero de poliuretano que tiene un grupo isocianato libra en su(s) extremo(s) molecular(es), y tiene un contenido en grupo isocianato de, por ejemplo, el 2 al 25 % en masa, preferiblemente del 5 al 20 % en masa. El grupo isocianato tiene un número de grupos funcionales promedio de, por ejemplo, 2 a 5, preferiblemente de 2 a 3,5.

Entonces, para producir una resina a base de agua, el prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido se neutraliza y se dispersa en agua, y después, se permite que reaccione con un agente de extensión de cadena. Alternativamente, el prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido se neutraliza y se permite que reaccione con un agente de extensión de cadena, y después se dispersa en agua. Preferiblemente, después de neutralizar y dispersar en agua el prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido, se permite que el prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido reaccione con el agente de extensión de cadena.

Los ejemplos del agente de neutralización usado en la neutralización incluyen aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina y triisopropanolamina; hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio; y amoniaco.

Para el agente de extensión de cadena puede usarse, por ejemplo, una poliamina que tiene dos o más grupos amino. Los ejemplos de tales poliaminas incluyen etilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, isoforondiamina, 4,4'-ciclohexilmetanodiamina, norbornanodiamina, hidrazina y derivados de hidrazina, dietilentriamina, trietilentriamina, 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano o sus mezclas, y xililendiamina.

La poliamina puede tener un grupo hidroxilo, y los ejemplos de una poliamina de este tipo que tiene un grupo hidroxilo incluyen amino-(alquil C2-6)-amino-(alquil C2-3)-alcohol tal como 2-[(2'-aminoetil)amino]etanol (también denominado: 2-hidroxietilaminoetilamina), 2-aminoetilaminopropanol, 2-(3'-aminopropil)aminoetanol y 3-(2'-hidroxietil)aminopropilamina.

Para hacer reaccionar el prepolímero terminado en un grupo isocianato con el agente de extensión de cadena, preferiblemente, en primer lugar, se añade un agente de neutralización al prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido para la neutralización de modo que el grupo aniónico forma una sal. El agente de neutralización se añade de modo que su equivalente de grupo aniónico 1 es, por ejemplo, de 0,4 a 1,2, preferiblemente de 0,6 a 1,00.

Después se añade agua al prepolímero terminado en un grupo isocianato para dispersar el prepolímero terminado en un grupo isocianato, y entonces un agente de extensión de cadena se combina con la mezcla de modo que la relación de equivalentes (para ser específicos, grupo amino/grupo isocianato) del grupo hidrógeno activo en relación con el grupo isocianato es, por ejemplo, de 0,05 a 1,1, preferiblemente de 0,1 a 1,0. Entonces, tras la combinación, se permite que la mezcla reaccione, por ejemplo, a de 5 a 30 ºC durante de 0,5 a varias horas. De esta manera, la cadena del prepolímero terminado en un grupo isocianato se extiende con el agente de extensión de cadena y puede obtenerse una dispersión acuosa en la que una resina a base de agua está dispersa en agua.

Después de la terminación de la reacción, cuando queda el disolvente orgánico, por ejemplo, en el caso en el que el prepolímero terminado en un grupo isocianato se sintetiza mediante polimerización en disolución, el disolvente orgánico se elimina, por ejemplo, calentando a una temperatura adecuada a presión reducida.

La resina a base de agua así obtenida es una resina de poliuretano dispersable en agua (de tipo autoemulsionante) que tiene un grupo aniónico en una cadena molecular, y tiene un índice de acidez de, por ejemplo, 5 a 50 mgKOH/g, preferiblemente de 10 a 40 mgKOH/g.

Cuando la resina a base de agua tiene un índice de acidez dentro del intervalo descrito anteriormente, puede conseguirse una forma acuosa estable con una dispersibilidad en agua excelente y, puede provocarse una reacción de reticulación que es excelente en las propiedades de formación de recubrimiento y eficaz.

La proporción de la resina a base de agua en relación con la dispersión acuosa es, es decir, el contenido en sólidos de la dispersión acuosa es, por ejemplo, del 5 al 60 % en masa, preferiblemente del 10 al 50 % en masa. El contenido en sólidos de la dispersión acuosa puede ajustarse con la cantidad de agua añadida.

El tamaño medio de partícula de la resina a base de agua en la dispersión acuosa es, por ejemplo, de 20 a 400 nm, preferiblemente de 40 a 200 nm. El tamaño medio de partícula es un tamaño medio de partícula determinado mediante el método de dispersión de luz dinámica.

El compuesto estratificado inorgánico hinchable está compuesto por unidades cristalinas muy delgadas, y es un mineral de arcilla que tiene características tales que los disolventes están coordinados o absorbidos/hinchados entre las capas de unidades cristalinas. Los ejemplos de compuestos estratificados inorgánicos hinchables incluyen silicatos hidratados (minerales de filosilicatos, etc.), minerales de arcilla del grupo caolinita (halloysita, caolinita, endellita, dickita, nakhlita, etc.), minerales de arcilla del grupo antigorita (antigorita, crisotila, etc.), minerales de arcilla del grupo esmectita (montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, estevensita, etc.), minerales de arcilla del grupo vermiculita (vermiculita, etc.), minerales de arcilla del grupo mica (micas tales como muscovita, y flogopita, margarita, mica tetrasilícica, taeniolita, etc.) y mica sintética.

El tamaño medio de partícula (analizador por difracción láser) del compuesto estratificado inorgánico hinchable es generalmente de 15 μm o menos, por ejemplo, de 50 nm a 15 μm, preferiblemente de 100 nm a 15 μm. El compuesto estratificado inorgánico hinchable tiene una relación de aspecto de, por ejemplo, 50 a 5000, preferiblemente de 100 a 3000, incluso más preferiblemente de 200 a 2500.

Estos compuestos estratificados inorgánicos hinchables pueden ser minerales de arcilla naturales, o pueden ser minerales de arcilla sintéticos. Los compuestos estratificados inorgánicos hinchables pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más. Preferiblemente se usan minerales de arcilla del grupo esmectita (montmorillonita, etc.), minerales de arcilla del grupo mica (mica hinchable en agua, etc.) y micas sintéticas.

La relación de mezclado del compuesto estratificado inorgánico hinchable en relación con 100 partes en masa de la resina a base de agua (contenido en sólidos de la dispersión acuosa) es, por ejemplo, de 0,1 a 200 partes en masa, preferiblemente de 1 a 150 partes en masa, y la relación de mezclado del compuesto estratificado inorgánico hinchable en relación con 100 partes en masa del contenido en sólidos del adhesivo de laminación es, por ejemplo, de 0,1 a 150 partes en masa, preferiblemente de 1 a 100 partes en masa.

Los ejemplos del agente de curado de poliisocianato dispersable en agua incluyen aquellos poliisocianatos dispersados con un emulsionante externo, y aquellos poliisocianatos que contienen parcialmente un grupo hidrófilo, y preferiblemente se usan aquellos poliisocianatos que contienen parcialmente un grupo hidrófilo.

Los ejemplos del poliisocianato en el agente de curado de poliisocianato dispersable en agua incluyen un poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato, para ser específicos, por ejemplo, compuestos de triisocianato, por ejemplo, los derivados de poliisocianato descritos anteriormente (trímeros y/o poliisocianato modificado con alofanato, etc.).

Para el poliisocianato, preferiblemente se usan un poliisocianato alifático, un poliisocianato alicíclico, sus derivados y mezclas de los mismos.

Cuando se usan poliisocianatos alifáticos/alicíclicos y/o sus derivados (es decir, cuando el agente de curado de poliisocianato dispersable en agua contiene poliisocianato alifático/alicíclico), puede garantizarse una resistencia de laminado de un laminado excelente.

Para el poliisocianato, preferiblemente se usa una combinación de un poliisocianato alifático y/o su derivado y un poliisocianato alicíclico y/o su derivado.

Cuando se usan un poliisocianato alifático y/o su derivado y un poliisocianato alicíclico y/o su derivado en combinación, las proporciones de su contenido en relación con 100 partes en masa de poliisocianato alicíclico y/o su derivado son las siguientes: 50 partes en masa o más, preferiblemente 150 partes en masa o más, más preferiblemente 250 partes en masa o más, y por ejemplo, 600 partes en masa o menos, preferiblemente 500 partes en masa o menos, más preferiblemente, 400 partes en masa o menos del poliisocianato alifático y/o su derivado.

Cuando se usan el poliisocianato alifático y/o su derivado y el poliisocianato alicíclico y/o su derivado en combinación en la proporción de contenido descrita anteriormente, pueden mejorarse la resistencia del laminado y las propiedades de barrera del laminado.

Los ejemplos de grupos hidrófilos incluyen grupos aniónicos (grupo ácido carboxílico, grupo ácido sulfónico, etc.) y grupos no iónicos (grupo polioxietilenglicol), y preferiblemente se usan grupos no iónicos.

Los ejemplos del poliisocianato que contiene parcialmente un grupo no iónico incluyen, para ser específicos, por ejemplo, un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato en su(s) extremo(s) molecular(es), y una cadena de polioxietileno (denominado a continuación en el presente documento poliisocianato que contiene cadena de polioxietileno).

El poliisocianato que contiene cadena de polioxietileno puede obtenerse, por ejemplo, sometiendo un poliisocianato que tiene dos o más grupos isocianato y un polioxietilenglicol con un extremo ocupado (alcoxietilenglicol con un extremo ocupado con un alquilo C1 a 20) a una reacción de uretano a una relación tal que el grupo isocianato del

poliisocianato está en exceso en relación con el grupo hidroxilo del polioxietilenglicol con un extremo ocupado, y según sea necesario, eliminando el poliisocianato sin reaccionar.

En la preparación del poliisocianato que contiene cadena de polioxietileno, para el polioxietilenglicol con un extremo ocupado, preferiblemente se usa metoxipolietilenglicol.

El poliisocianato que contiene cadena de polioxietileno contiene, por ejemplo, el 5 % en masa o más, preferiblemente del 8 al 30 % en masa de grupo polioxietileno, y el grupo polioxietileno tiene un peso molecular promedio en número de, por ejemplo, 200 a 6000, preferiblemente de 300 a 3000, incluso más preferiblemente de 400 a 2500.

En el poliisocianato que contiene cadena de polioxietileno, cuando el grupo polioxietileno tiene un peso molecular promedio en número por debajo del límite inferior descrito anteriormente, puede reducirse la dispersibilidad en agua del agente de curado de poliisocianato dispersable en agua, y cuando el grupo polioxietileno tiene un peso molecular promedio en número por encima del límite superior descrito anteriormente igualmente puede reducirse la dispersibilidad en agua del agente de curado de poliisocianato dispersable en agua.

Cuando se usan dos o más poliisocianatos en combinación (por ejemplo, se usan un poliisocianato alifático y/o su derivado y un poliisocianato alicíclico y/o su derivado en combinación, etc.), para incluir un grupo hidrófilo en una parte del poliisocianato, se incluye un grupo hidrófilo en cada uno de los poliisocianatos usados en combinación, y entonces se mezclan, o se combinan los poliisocianatos y entonces se incluyen los grupos hidrófilos en los mismos.

Además, los poliisocianatos que van a usarse en combinación pueden mezclarse y se permite que la mezcla contenga grupos hidrófilos para producir una mezcla que contiene grupos hidrófilos. Alternativamente pueden prepararse poliisocianatos que contienen grupos hidrófilos y pueden mezclarse.

La relación de mezclado de un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua de este tipo en relación con 100 partes en masa de la resina a base de agua (contenido en sólidos de la dispersión acuosa) es, por ejemplo, de 10 a 100 partes en masa, preferiblemente de 15 a 70 partes en masa, y la relación de mezclado de un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua de este tipo en relación con 100 partes en masa del compuesto estratificado inorgánico hinchable es, por ejemplo, de 80 a 500, preferiblemente de 100 a 500 partes en masa, más preferiblemente, de 100 a 400 partes en masa.

Cuando la relación de mezclado del agente de curado de poliisocianato dispersable en agua está dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden garantizarse propiedades de barrera excelentes.

El adhesivo de laminación puede prepararse, por ejemplo, combinando el compuesto estratificado inorgánico hinchable y el agente de curado de poliisocianato dispersable en agua con la dispersión acuosa de la resina a base de agua en la relación descrita anteriormente, y agitando la mezcla para una dispersión homogénea en agua.

Además, el adhesivo de laminación puede contener diversos aditivos según sea necesario siempre que los aditivos estén contenidos en el intervalo que no perjudique a las propiedades de barrera. Los ejemplos de aditivos incluyen un agente de acoplamiento de silano, un estabilizador (antioxidante, estabilizador térmico, absorbedor ultravioleta, etc.), un plastificante, un agente antiestático, un lubricante, un agente antibloqueo, un agente de coloración, una carga y un agente de nucleación de cristales.

Además, puede añadirse agua de manera adecuada al adhesivo de laminación para ajustar el contenido en sólidos del adhesivo de laminación a, por ejemplo, del 0,5 al 30 % en masa, preferiblemente del 1 al 25 % en masa. El compuesto estratificado inorgánico hinchable puede experimentar una agregación secundaria en la dispersión acuosa, y por tanto preferiblemente, tras haberse dispersado o mezclado el compuesto estratificado inorgánico hinchable en un disolvente, usando una dispersión compulsiva mecánica que aplica una fuerza de cizallamiento, por ejemplo, mediante dispersión con un mezclador de homogeneización, un molino coloidal, un molino de chorro, una amasadora, un molino de arena, un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de tres rodillos y un dispositivo de dispersión ultrasónico, se dispersa el compuesto estratificado inorgánico hinchable.

Un adhesivo de laminación de este tipo se prepara a partir de una resina a base de agua obtenida permitiendo que un prepolímero terminado en un grupo isocianato que tiene un grupo aniónico reaccione con un agente de extensión de cadena, un compuesto estratificado inorgánico hinchable y un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua, y por tanto con propiedades de barrera excelentes (propiedades de barrera al gas frente al oxígeno y el vapor de agua).

Por tanto, aplicando el adhesivo de laminación obtenido sobre un lado o ambos lados de una película de sustrato, puede obtenerse un laminado (película compuesta) que tiene propiedades de barrera excelentes.

Los ejemplos de películas de sustrato incluyen películas de resina compuestas por una resina termoplástica tal como resina de poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, copolímero de propileno-etileno, etc.), resina de poliéster

(por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), etc.), resina de poliamida (por ejemplo, nailon 6, nailon 66, etc.), resina de vinilo (por ejemplo, poli(alcohol vinílico), copolímero de alcohol etilenvinílico, etc.) y celofán. Preferiblemente se usan una película de resina de poliolefina, una película de resina de poliéster y una película de resina de poliamida.

La película de sustrato puede ser una película de una sola capa, o puede ser una película laminada de películas de resina. La película de sustrato también puede ser una película de sustrato laminada de una película de resina y otra película de sustrato (metales tales como aluminio, papel, etc.).

Además, la película de resina puede ser una película sin estirar, una película uniaxial o una orientada biaxialmente, y puede ser una película de resina tratada en superficie (tratamiento por descarga en corona, etc.), una con recubrimiento de anclaje o una con imprimación. La película de resina también puede ser una película de resina por deposición en fase de vapor que se deposita en fase de vapor con metales tales como aluminio, y óxidos metálicos tales como sílice y alúmina.

Para la película de sustrato, preferiblemente se usa una película transparente (para ser específicos, una película de resina que no contiene metal ni óxido metálico). Con una película transparente, cuando se usa una película compuesta obtenida como material de envasado, puede verse el contenido del envase desde el exterior.

La película de sustrato tiene un grosor de, por ejemplo, 3 a 200 μm, preferiblemente de 5 a 120 μm, incluso más preferiblemente de 10 a 100 μm.

La aplicación del adhesivo de laminación a la película de sustrato no está limitada particularmente, y por ejemplo se usa un método de recubrimiento conocido tal como recubrimiento por grabado, recubrimiento inverso, recubrimiento con rodillos, recubrimiento con barras, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por cuchilla de aire e inmersión. El recubrimiento también puede realizarse mediante una combinación adecuada de estos.

Tras aplicar el adhesivo de laminación a la película de sustrato, el adhesivo de laminación aplicado se seca para formar un recubrimiento y entonces se cura, formando de este modo una película. El recubrimiento compuesto por el adhesivo de laminación formado tiene un grosor de, por ejemplo, aproximadamente 0,1 a 15 μm, preferiblemente de 0,2 a 10 μm, incluso más preferiblemente de 0,5 a 5 μm.

Para formar el recubrimiento, el secado por calentamiento puede realizarse a, por ejemplo, de 50 a 200 ºC, preferiblemente de 80 a 150 ºC, y el curado del recubrimiento puede realizarse calentando y envejeciendo a, por ejemplo, de 25 a 80 ºC, preferiblemente de 35 a 60 ºC durante de 24 horas a 7 días.

El laminado (película compuesta) así obtenido tiene propiedades de barrera a los gases excelentes frente al oxígeno y el vapor de agua, y se usa de manera eficaz en diversos campos.

En particular, en un laminado de este tipo, se usa el adhesivo de laminación descrito anteriormente, y por tanto incluso cuando sólo se lamina una película de resina transparente sin usar una película depositada en fase de vapor en la que se depositan en fase de vapor metales u óxidos metálicos, pueden garantizarse propiedades de barrera a los gases excelentes, y cuando se usa un laminado de este tipo como material de envasado, puede verse el contenido que va a envasarse desde el exterior.

Es decir, en un laminado de este tipo, se usa el adhesivo de laminación descrito anteriormente y, por tanto sin restricción de materiales, pueden seleccionarse ampliamente materiales.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe más detalladamente con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplo de síntesis 1 (síntesis de resina a base de agua A)

A 90,4 g de acetonitrilo se le mezclaron 95,4 g de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6XDI), 61,7 g de diisocianato de 1,3-xilileno (XDI), 27,2 g de etilenglicol, 1,6 g de glicerina y 14,4 g de ácido dimetilolpropiónico, y se permitió que la mezcla reaccionase en una atmósfera de nitrógeno a 70 ºC durante 4 horas, sintetizando de ese modo un prepolímero terminado en un grupo isocianato que contiene un grupo carboxilo. Tras alcanzar un contenido en grupo isocianato predeterminado, se enfrió la mezcla hasta 40 ºC y se añadieron 10,6 g de trietilamina para neutralizar el grupo carboxilo.

Después se dispersó el prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido en 750 g de agua con un instrumento Homodisper y se añadieron 27,6 g de 2-hidroxietilaminoetilamina al mismo para provocar una reacción de extensión de cadena. Después, se separó mediante destilación el acetonitrilo y se ajustó el contenido en sólidos para que fuese del 25 % en masa, produciendo de ese modo una dispersión acuosa de la resina a base de agua. La resina a base de agua tenía un tamaño medio de partícula de 90 nm y un índice de acidez de 22,9 mgKOH/g.

Ejemplo de síntesis 2 (síntesis de resina a base de agua B)

A 97,5 g de acetonitrilo se le mezclaron 49,7 g de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6XDI), 32,1 g de diisocianato de 1,3-xilileno (XDI), 105,3 g de UH-200 (fabricado por Ube Industries, Ltd., policarbonatodiol, peso molecular 2000), 11,0 g de neopentilglicol y 16,9 g de ácido dimetilolpropiónico, y se permitió que la mezcla reaccionase en una atmósfera de nitrógeno a 70 ºC durante 4 horas, sintetizando de ese modo un prepolímero terminado en un grupo isocianato que contiene grupo carboxilo. Tras alcanzar un contenido en grupo isocianato predeterminado, se enfrió la mezcla hasta 40 ºC y se añadieron 12,5 g de trietilamina para neutralizar el grupo carboxilo.

Después se dispersó el prepolímero terminado en un grupo isocianato obtenido en 760 g de agua con un instrumento Homodisper y se añadieron 13,8 g de 2-hidroxietilaminoetilamina al mismo para provocar una reacción de extensión de cadena. Después, se separó mediante destilación el acetonitrilo y se ajustó el contenido en sólidos para que fuese del 30 % en masa, produciendo de ese modo una dispersión acuosa de la resina a base de agua. La resina a base de agua tenía un tamaño medio de partícula de 80 nm y un índice de acidez de 29,4 mgKOH/g.

Ejemplo de síntesis 3 (síntesis de poliisocianato C dispersable en agua)

A 406,1 g de TAKENATE D-170HN (fabricado por Mitsui Chemicals, diisocianato de hexametileno modificado) se le mezclaron 62,2 g de metoxipolietilenglicol (fabricado por TOHO Chemical Industry Co., LTD., MeO-PEG400), y se permitió que la mezcla reaccionase a 75 ºC durante 8 horas, produciendo de ese modo poliisocianato C dispersable en agua. El poliisocianato dispersable en agua tenía un % de NCO del 18,0 %.

Ejemplo de síntesis 4 (síntesis de poliisocianato D dispersable en agua)

A 257,6 g de TAKENATE D-127N (fabricado por Mitsui Chemicals, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado, disolución en acetato de etilo que tiene una concentración de contenido en sólidos del 75 % en masa), se le mezclaron 193,2 g de TAKENATE D-177N (fabricado por Mitsui Chemicals, diisocianato de hexametileno modificado) y 63,6 g de metoxipolietilenglicol (fabricado por TOHO Chemical Industry Co., LTD., MeO-PEG400), y se permitió que la mezcla reaccionase a 75 ºC durante 8 horas. Después se eliminó el acetato de etilo a presión reducida, produciendo de ese modo poliisocianato D dispersable en agua. El poliisocianato dispersable en agua tenía un % de NCO del 14,7 %.

Ejemplo de síntesis 5 (síntesis de poliisocianato E dispersable en agua)

Se mezcló poliisocianato C dispersable en agua con poliisocianato D dispersable en agua a una razón de masa de 1:1, produciendo de ese modo poliisocianato E dispersable en agua. El poliisocianato dispersable en agua tenía un % de NCO del 16,4 %.

Ejemplos 1 a 11, 23 a 27 y ejemplos comparativos 1 a 6

Se mezclaron las resinas a base de agua A y B, los poliisocianatos dispersables en agua C, D, y E, un agente de curado de carbodiimida (fabricado por Nisshinbo Holdings Inc., nombre comercial Carbodilite SV-02, contenido en sólidos 40 partes en masa), un agente de curado epoxídico (fabricado por Nagase ChemteX Corporation, nombre comercial DENACOL EX-810, contenido en sólidos 100 partes en masa), mica sintética (compuesto estratificado inorgánico hinchable, fabricado por Topy Industries Limited, nombre comercial NTS-5, concentración de contenido en sólidos del 6 % en masa, tamaño medio de partícula 12 μm) con las formulaciones de mezclado mostradas en la tabla 1 y la tabla 2, y se añadió agua para ajustar a una concentración de contenido en sólidos del 20 % en masa, produciendo de ese modo un adhesivo de laminación.

Ejemplos 12 a 22, 28 a 32 y ejemplos comparativos 8 a 12

Se aplicaron los adhesivos de laminación de los ejemplos y ejemplos comparativos con un aplicador sobre superficies tratadas con corona de una película de polipropileno orientado biaxialmente (película de OPP, fabricada por TOYOBO CO., LTD., PILEN P-2161, grosor 20 micrómetros) de modo que la cantidad de aplicación tras secar el agua era de aproximadamente 3,0 g/m^2, y se evaporó el agua. Después se unió una película de polipropileno sin estirar (película de CPP, fabricada por TOYOBO CO., LTD., PILEN P-1128, grosor 20 micrómetros) a la misma inmediatamente, y se envejeció a 40 ºC durante dos días, produciendo de ese modo una película compuesta (laminado).

Ejemplo comparativo 13

Se obtuvieron películas compuestas (laminado) de la misma manera que en los ejemplos 12 a 22, 28 a 32 y ejemplos comparativos 8 a 12, excepto porque se usó una mezcla de adhesivo de poliuretano (mezcla de adhesivo en la que TAKELAC A-969V/TAKENATE A-5 (ambos fabricados por Mitsui Chemicals) se mezclaron a una razón de masa de 3/1 y se diluyeron de manera adecuada con acetato de etilo) en lugar de los adhesivos de laminación de

los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos comparativos 14 y 15

Se aplicaron los adhesivos de laminación del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 6 con un aplicador sobre superficies tratadas con corona de películas de polipropileno orientado biaxialmente (película de OPP, fabricada por TOYOBO CO., LTD., PILEN P-2161, grosor 20 micrómetros), de modo que la cantidad de aplicación tras secar el agua era de aproximadamente 1,0 g/m^2 y se evaporó el agua. Después se curó la película a 40 ºC durante dos días.

Se aplicó una mezcla de adhesivo de poliuretano (mezcla de adhesivo en la que TAKELAC A-969V/TAKENATE A-5 (ambos fabricados por Mitsui Chemicals) se combinaron a una razón de masa de 3/1 y se diluyeron de manera adecuada con acetato de etilo) sobre la superficie a la que se le había aplicado el adhesivo de laminación de la película envejecida, de modo que la cantidad de aplicación tras secar el disolvente era de aproximadamente 2,5 g/m^2. Después se secó el disolvente y se unió una película de polipropileno sin estirar (película de CPP, fabricado por TOYOBO CO., LTD., PILEN P-1128, grosor 20 micrómetros) a la misma, y se envejeció la película a 40 ºC durante dos días.

Evaluación

<Prueba de resistencia a la adhesión>

Se midió la resistencia a la adhesión (N/25 mm de anchura) entre la película de polipropileno orientado biaxialmente/película de polipropileno sin estirar de una película compuesta por una pieza de prueba que tiene una anchura de 25 mm mediante un ensayo de pelado en T en un ambiente de 25 ºC a una velocidad de tensión de 300 mm/min. Los resultados se muestran en la tabla 1 y la tabla 2.

En los ejemplos comparativos 9 y 13 se rompieron las películas de OPP.

<Prueba de propiedades de barrera a los gases >

Se midió el factor de transmisión de oxígeno (ml/m^2 • atm • día) de las películas compuestas usando un dispositivo de medición de factor de transmisión de oxígeno (OXTRAN2/20, fabricado por MOCON) bajo una atmósfera de una temperatura de 20 ºC y una humedad relativa del 80 %. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

[Tabla 1]

Película compuesta	Ejemplo n.º • Ejemplo comparativo n.º	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22
Formulación de adhesivo de laminación (partes en masa)	Ejemplo n.º • Ejemplo comparativo n.º	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
	Resina a base de agua A (25% en masa)	12	12	12	8	8	-	12	6	12	12	12
	Resina a base de agua B (30% en masa)	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	Poliisocianato C dispersable en agua	0,5	1	1,5	1,33	2	0,5	0,33	1,9	-	-	-
	Poliisocianato D dispersable en agua	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1	1,5
	Agente de curado de carbodiimida	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Agente de curado epoxídico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mica sintética	6,50	7,33	8,33	5,17	7,33	6,50	6,17	6,30	8,50	7,33	8,33
Mezcla de adhesivo de poliuretano		Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Evaluación	Resistencia a la adhesión(N/25 mm de anchura)	0,80	0,73	0,71	0,78	0,70	1,4	0,33	0,63	0,75	0,61	0,60
	Factor de transmisión de oxígeno ($ml/m^2 \cdot atm \cdot día$)	1,0	4,8	8,4	11,9	26	164	1,4	49	5,6	3,3	5,0
Película compuesta	Ejemplo n.º · Ejemplo comparativo n.º	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10	Ej. comp. 11	Ej. comp. 12	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14	Ej. comp. 15			
Formulación de adhesivo de laminación (partes en masa)	Ejemplo n.º ·Ejemplo comparativo n.º	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	-	Ej. comp. 6	Ej. 1			
	Resina a base de agua A (25% en masa)	12	12	12	12	12	-	12	12			
	Resina a base de agua B (30% en masa)	-	-	-	-	-	-	-	-			
	Poliisocianato C dispersable en agua	-	0,5	-	-	-	-	0,5	0,5			
	Agente de curado de carbodiimida	-	-	-	0,5	-	-	-	-			
	Agente de curado epoxídico	-	-	-	-	1	-	-	-			
	Mica sintética	-	-	5,50	6,50	7,40	-	14,6	6,50			
Mezcla de adhesivo de poliuretano		Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Presente	Presente	Presente			
Evaluación	Resistencia a la adhesión (N/25 mm de anchura)	0,35	OPP rota	0,08	0,49	0,95	OPP rota	0,29	0,45			
	Factor de transmisión de oxígeno ($ml/m^2 \cdot atm \cdot día$)	23	129	1,6	1,3	33	*	2,2	25			

*La medición no fue posible mediante el dispositivo porque el valor de factor de transmisión de oxígeno era demasiado grande

[Tabla 2]

Película compuesta	Ejemplo n.º • Ejemplo comparativo n.º	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32
Formulación de adhesivo de laminación (partes en masa)	Ejemplo n.º • Ejemplo comparativo n.º	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27
	Resina a base de agua A (25 % en masa)	12	12	8	12	6
	Resina a base de agua B (30 % en masa)	-	-	-	-	-
	Poliisocianato E dispersable en agua	0,5	1,5	2	0,33	1,9
	Agente de curado de carbodiimida	-	-	-	-	-
	Agente de curado epoxídico	-	-	-	-	-
	Mica sintética	6,50	8,33	7,33	6,17	6,30
Mezcla de adhesivo de poliuretano		Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Evaluación	Resistencia a la adhesión (N/25 mm de anchura)	0,85	0,81	0,80	0,55	0,73
	Factor de transmisión de oxígeno (ml/m^2 • atm • día)	0,7	5,8	18	0,95	34

Aunque en la descripción anterior se proporcionan los modos de realización ilustrativos de la presente invención, esto es solo con fines ilustrativos y no debe interpretarse como limitativo de modo alguno. La modificación y variación de la presente invención que resulte evidente para los expertos en la técnica estará cubierta por las siguientes reivindicaciones.

Aplicabilidad industrial

Un adhesivo de laminación de la presente invención se usa para producir un laminado tal como una película compuesta. Un laminado de la presente invención puede usarse, por ejemplo, como material de envasado para diversos campos industriales.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de laminación que comprende

   (1) una resina a base de agua obtenida permitiendo que un prepolímero terminado en un grupo isocianato que tiene un grupo aniónico reaccione con un agente de extensión de cadena,

   (2) un compuesto estratificado inorgánico hinchable, y

   (3) un agente de curado de poliisocianato dispersable en agua.

2. Adhesivo de laminación según la reivindicación 1, en el que la relación de mezclado del agente de curado (3) en relación con 100 partes en peso del compuesto (2) es de 100-500 partes en peso, y preferiblemente de 100-400 partes en peso.

3. Adhesivo de laminación según la reivindicación 1, en el que el prepolímero terminado en un grupo isocianato se obtiene haciendo reaccionar un poliisocianato de al menos uno de un poliisocianato aromático, un poliisocianato de aralquilo y un poliisocianato alicíclico, con un poliol C_{2-8} y un poliol C_{3-6} que contiene un grupo aniónico.

4. Adhesivo de laminación según la reivindicación 1, en el agente de curado (3) contiene un poliisocianato alifático y/o un poliisocianato alicíclico.

5. Adhesivo de laminación según la reivindicación 4, en el que el agente de curado (3) contiene un poliisocianato alifático y un poliisocianato alicíclico.

6. Laminado obtenido del adhesivo de laminación según la reivindicación 1.