

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 312**

51 Int. Cl.:

**B32B 15/04** (2006.01)

**B32B 15/095** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2013 PCT/EP2013/063205**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14005879**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2013 E 13733250 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2869988**

54 Título: **Sistema de embalaje pegado para alimentos**

30 Prioridad:

**04.07.2012 US 201261667969 P**  
**04.07.2012 EP 12174948**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.11.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**VAN SLUIJS, CHRISTOF;**  
**GARCIA CASTRO, IVETTE;**  
**DU FRESNE VON HOHENESCHE, CEDRIC y**  
**RANFT, MEIK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 640 312 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**

Sistema de embalaje pegado para alimentos

La presente invención se refiere a un nuevo sistema de embalaje pegado para alimentos, principalmente para productos lácteos.

5 Para el embalaje de productos alimenticios con frecuencia se pegan entre sí diferentes materiales con el fin de combinar positivamente sus propiedades respectivas, unas con otras, por ejemplo un efecto barrera frente al oxígeno, la grasa o el vapor de agua. Esto aplica exactamente para unir diferentes componentes de un embalaje, por ejemplo la tapa, el fondo y la pared que tienen que pegarse entre sí y en este caso tienen que incluir tanto la impermeabilidad y el efecto de barrera requerido como también tienen que ser capaces de adherirse entre sí, sin  
10 que el contenido del embalaje se vea perjudicado por la pegadura.

Por la publicación WO 2007/044999 A1 se conoce el uso de una mezcla de una dispersión de un copolímero de etileno y ácido acrílico o ácido metacrílico con una dispersión alifática de poliuretano para pegar sustratos poliméricos con el fin de sellar en caliente los sustratos poliméricos.

15 La dispersión alifática de poliuretano actúa en este caso como mejorador de adhesión del recubrimiento sobre el sustrato, en cuyo caso en calidad de sustratos pueden emplearse materiales poliméricos aunque también metálicos.

El copolímero aquí descrito de etileno y ácido acrílico o ácido metacrílico presenta un peso molecular medio en número de 2000 a 50000, en cuyo caso la dispersión en agua se obtiene mediante neutralización con álcali o amoniaco.

20 Las desventajas del objeto de la publicación WO 2007/044999 A1 son las altas temperaturas de 75 a 140 °C requeridas para el sellamiento en caliente. Además, existe una necesidad de recubrimientos para un sellamiento en caliente con una resistencia mejorada de sellado.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar sistemas de embalaje cuyos recubrimientos de sellado en caliente se funden a baja temperatura y presentan una alta resistencia de sellado.

El objetivo se logró mediante sistemas de embalaje pegado, compuestos al menos de las capas

25 (i) sustrato 1, seleccionado del grupo compuesto por una lámina de aluminio, una lámina de aluminio recubierta y polietileno,

(ii) al menos una capa de adhesivo que contiene

(A) 5 a 95 % en peso de al menos una dispersión acuosa de poliuretano y

(B) 5 a 95 % en peso de al menos un copolímero de etileno que contienen grupos de ácido

30 (v) sustrato 2, seleccionado del grupo compuesto por lámina de aluminio, lámina de aluminio recubierta y polietileno;

el copolímero de etileno que contiene grupos ácidos está compuesto al menos de los monómeros etileno y ácido (met) acrílico y presenta un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de al menos 45.000 g/mol (medido mediante GPC como un derivado completamente esterificado con metilo) y la capa adhesiva (ii) está compuesta de tal manera que presenta un punto de fusión de al menos 40 °C y menos de 90 °C.

35 El sistema de embalaje según la invención es adecuado particularmente para embalar productos alimenticios tal como queso, embutidos de carne o margarina, de modo particularmente preferido productos lácteos, principalmente queso o queso fundido.

40 La capa adhesiva en el sistema de embalaje según la invención muestra entre otras una buena adherencia a los sustratos, principalmente aluminio, una buena resistencia de sellado a baja temperatura de fusión y presión baja así como un efecto anticorrosivo sobre aluminio.

Los sistemas de embalaje según la invención están compuestos al menos de las capas antes mencionadas (i), (ii) y (v) y pueden contener opcionalmente otras capas entre estas, principalmente una capa protectora (iii) y/u otra capa de sustrato (iv).

45 La capa (i) es el sustrato 1, que se selecciona del grupo compuesto por lámina de aluminio, lámina de aluminio recubierta y polietileno, preferiblemente se selecciona del grupo compuesto por lámina de aluminio y lámina de aluminio recubierta; particularmente preferible es una lámina de aluminio.

El grosor de esta capa de sustrato no es esencial según la invención y por lo regular es de 4 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 6 a 15  $\mu\text{m}$  y de modo particularmente preferido de 8 a 15  $\mu\text{m}$ .

En el caso de aluminio como sustrato, la superficie puede tratarse con soluciones habituales de decapado o mordientes, aunque preferiblemente con soluciones de electrolito para recubrimiento galvánico que pueden contener, por ejemplo,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y/o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  así como carbonatos, hidrocbonatos, fosfatos, hidrofosfatos o dihidrofosfatos de sodio o de potasio.

5 El aluminio recubierto puede proporcionarse con capas de plástico y/o de barniz.

En el caso de láminas de polietileno, el grosor de la capa de las láminas es por lo regular de 5 a 25  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 20  $\mu\text{m}$  y de modo particularmente preferido de 10 a 15  $\mu\text{m}$ .

10 Sobre el sustrato 1 se aplica al menos una capa adhesiva (ii), en cuyo caso el sustrato 1 puede proveerse opcionalmente además con una capa de fondo (de imprimación). Sin embargo, debido a la alta adherencia de la capa adhesiva (ii) según la invención puede prescindirse preferiblemente de esta capa de imprimación, de modo que la capa adhesiva (ii) puede aplicarse directamente sobre el sustrato 1.

15 La capa adhesiva (ii) contiene 5 a 95 % en peso, preferiblemente 10 a 70 % en peso y de modo particularmente preferido 15 a 40 % en peso de al menos una dispersión acuosa de poliuretano (A) y 5 a 95 % en peso, preferiblemente 30 a 90 % en peso y de modo particularmente preferido 60 a 85 % en peso de al menos un copolímero (B) de etileno que contienen grupos ácidos, y la capa adhesiva (ii) está compuesta de tal manera que presenta un punto de fusión (medido de acuerdo con ASTM D3418 - 82, sección 10.1 como  $T_m$  (melting peak temperature o temperatura de pico de fusión) a una velocidad de calentamiento de 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) preferiblemente de al menos 40  $^\circ\text{C}$  y preferiblemente de al menos 45  $^\circ\text{C}$  y de menos de 90  $^\circ\text{C}$ , preferiblemente de menos de 80  $^\circ\text{C}$ , de modo particularmente preferido de menos de 75  $^\circ\text{C}$  y de modo muy particularmente preferido de menos de 70  $^\circ\text{C}$ .

20 En el caso de un sellamiento en caliente en este intervalo de temperaturas, por una parte se presenta una carga térmica mínima en el producto alimenticio que se encuentra en el embalaje, por otra parte se asegura que el pegado de los sustratos no se desprende en caso de una temperatura elevada por un tiempo breve.

Las dispersiones acuosas de poliuretano (A) preferidas pueden prepararse

(I) preparando un poliuretano mediante conversión de

25 a) isocianatos polifuncionales con 4 a 30 átomos de C,

b) dioles, de los cuales

b1) 10 a 100 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000, y

b2) 0 a 90 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

30 c) dado el caso otros compuestos polifuncionales diferentes de los dioles (b) que tienen grupos reactivos, los cuales son grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios

y

d) monómeros diferentes de los monómeros (a), (b) y (c) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, los cuales portan además al menos un grupo hidrofílico o un grupo potencialmente hidrofílico, por lo cual se produce la capacidad de dispersión en el agua de los poliuretanos,

35 para obtener un poliuretano, y

(II) dispersando a continuación el poliuretano en agua.

40 Como monómeros en (a) se toman en consideración los poliisocianatos empleados en la química de poliuretanos, por ejemplo di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos, en cuyo caso los residuos de hidrocarburo alifático presentan por ejemplo 4 a 12 átomos de carbono y los residuos de hidrocarburo cicloalifático o aromático presentan 6 a 15 átomos de carbono o los residuos de hidrocarburo aralifático presentan por ejemplo 7 a 15 átomos de carbono, con una funcionalidad de NCO de al menos 1,8, preferiblemente de 1,8 a 5 y de modo particularmente preferido de 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuretas, alofanatos y uretdionas.

45 Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados del diisocianato de lisina, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, los trans/trans-, cis/cis- y cis/trans-isómeros del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)-metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano(isoforondiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno y sus mezclas de isómeros, diisocianato de

50

m- o p-xilileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, diisocianato de 1,3- o 1,4-fenileno, diisocianato de 1-clor-2,4-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano, 1,4-diisocianatobenceno o 4,4'-diisocianato de difeniléter.

También pueden presentarse mezclas de los diisocianatos mencionados.

- 5 Diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos preferidos son diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de meta-tetrametilxilileno (m-TMXDI) y 1,1-metilenbis-[4-isocianato]-ciclohexano (H<sub>12</sub>MDI).

Diisocianatos aromáticos preferidos son diisocianatos de 2,4- o 2,6-tolueno y sus mezclas de isómeros y 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-metilendi(fenilisocianato) y sus mezclas de isómeros.

- 10 Como poliisocianatos se toman en consideración poliisocianatos que presentan grupos de isocianurato, diisocianatos de uretdiona, poliisocianatos que presentan grupos biureta, poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina de diisocianatos de alquileno de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, rectilíneos o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con 6 a 20 átomos de C en total o diisocianatos aromáticos con 8 a 20 átomos de C en total o sus mezclas.

- 15 Los di- y poliisocianatos que pueden emplearse tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60 % en peso respecto de (la mezcla de) el di- y el poliisocianato, preferiblemente 15 a 60 % en peso y de modo particularmente preferido de 20 a 55 % en peso.

Como componente a) se prefieren di- y poliisocianatos aromáticos o alifáticos, por ejemplo los diisocianatos aromáticos o alifáticos mencionados previamente o sus mezclas.

Además se prefieren

- 20 1) poliisocianatos que presentan grupos de isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Particularmente se prefieren en este caso los isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos correspondientes y principalmente aquellos a base de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. Los isocianuratos presentes en este caso son principalmente tris-isocianatoalquilo- o tris-isocianatocicloalquilo-isocianuratos, los cuales representan trímeros cíclicos de los isocianatos o mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo de isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, principalmente 15 a 25 % en peso y una funcionalidad media de NCO de 3 a 4,5.

- 30 2) diisocianatos de uretdiona con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático y/o ciclo alifático, preferiblemente enlazados de modo alifático y/o cicloalifáticos y principalmente los derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los diisocianatos de uretdiona pueden emplearse en las preparaciones como componente único o en mezcla con otros poliisocianatos, principalmente los mencionados en 1).

3) poliisocianatos que presentan grupos de biureta con grupos de isocianato enlazados de modo aromático, ciclo alifático o alifático, preferiblemente de modo ciclo alifático o alifático, principalmente tris(6-isocianatohexil)biureta o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biureta tienen en general un contenido de NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad media de NCO de 3 a 4,5.

- 35 4) poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático o cicloalifático, preferiblemente de modo alifático o cicloalifático, tal como pueden obtenerse mediante reacción de cantidades excesivas de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona con alcoholes polihídricos tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-propandiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano o sus mezclas. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad media de NCO de 2,5 a 3.

- 40 5) poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona, derivados preferiblemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Tales poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

- 45 6) poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 6) pueden emplearse en mezcla, opcionalmente también en mezcla con diisocianatos.

- 50 Como mezclas de estos isocianatos son importantes particularmente las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano; la mezcla de 20% molar de 2,4-diisocianato de tolueno y 80 % molar de 2,6-diisocianato de tolueno es principalmente adecuada. Además, las mezclas de isocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianato de tolueno y/o 2,6-diisocianato de tolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como diisocianato de hexametileno o IPDI son particularmente ventajosas, en cuyo caso la proporción de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a los aromáticos es de 4 : 1 a 1 : 4.

Como compuestos (a) también pueden emplearse isocianatos que además de los grupos isocianato libres tienen otros grupos isocianato tapados, por ejemplo grupos uretdiona o uretano.

5 Opcionalmente, también pueden usarse conjuntamente tales isocianatos que portan sólo un grupo isocianato. En general, fracciones de los mismos de máximo 10% molar respecto de la cantidad molar total de los monómeros. Los monoisocianatos tienen habitualmente otros grupos funcionales como grupos olefínico dos o grupos carbonilo y sirven para introducir grupos funcionales en el poliuretano que hacen posible la dispersión o la reticulación o la subsiguiente conversión análoga a la polimérica del poliuretano. En consideración se toman para esto monómeros tales como isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilisocianato (TMI).

10 Como dioles (b) se toman en consideración de manera preponderante los dioles (b1) de alto peso molecular que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, de preferencia aproximadamente de 1000 a 3000 g/mol.

15 Los dioles (b1) son principalmente poliésterpolioles que se conocen, por ejemplo, de la Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 62 a 65. Preferiblemente se emplean poliéster-polioles que se obtienen mediante conversión de alcoholes bíflicos con ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos correspondientes de ácido policarboxílico por los ésteres correspondientes de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliéster-polioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, dado el caso, estar sustituidos por átomos de halógeno, por ejemplo, y/o ser insaturados. Como ejemplos de estos pueden mencionarse: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídridos de ácido tetraclorofthálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , en la cual y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido sebáico.

25 Como alcoholes polihídricos se toman en consideración etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, también dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren neopentilglicol así como alcoholes de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , en la cual x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de estos etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol.

30 Además, también se toman en consideración policarbonatos-dioles, tales como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliéster-polioles.

35 También son adecuados poliéster-dioles a base de lactona, los cuales son homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferiblemente productos de adición de lactonas con grupos terminales hidroxilo a moléculas difuncionales iniciadoras adecuadas. Como lactonas se toman en consideración preferiblemente aquellas derivadas de los ácidos hidroxicarboxílicos de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ , en la cual z es un número de 1 a 20, preferiblemente un número impar de 3 a 19, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona,  $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes bíflicos de bajo peso molecular mencionados previamente como componentes estructurales de los poliéster-polioles. Los polímeros correspondientes de la  $\epsilon$ -caprolactona se prefieren particularmente. También pueden emplearse poliéster-polioles o poliéter-dioles inferiores como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactonas. En lugar de los polímeros de lactonas, también pueden emplearse los policondensados correspondientes, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

45 Además, como monómeros (b1) pueden tomarse en consideración poliéterdioles. Éstos pueden obtenerse principalmente mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de  $\text{BF}_3$  o mediante adición de estos compuestos opcionalmente en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos tales como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxidifenil)propano o anilina. Como poliéter-dioles se prefieren polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano con un peso molecular de 500 a 5000; preferiblemente de 1000 a 4500; de modo particularmente preferido de 2000 a 4000 g/mol, y de modo muy particularmente preferido de 3500 a 4500 g/mol.

Los poliésterdioles y poliéterdioles también pueden emplearse como mezcla en proporción de 0,1 : 1 a 1 : 9.

Monómeros preferidos (b1) son poliésterdioles.

55 Como dioles (b), además de los dioles (b1), también pueden emplearse dioles (b2) con un peso molecular de aproximadamente de 50 a 500, de preferencia de 60 a 200 g/mol.

Como monómeros (b2) se emplean ante todo los componentes estructurales de los alcanodíoles de cadena corta mencionados para la preparación de poliéster-polióles, en cuyo caso se prefieren los díoles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C.

5 La fracción de los díoles (b1), respecto de la cantidad total de los díoles (b), es preferiblemente de 10 a 100 % molar y la fracción de los monómeros (b2), respecto de la cantidad total de los díoles (b) es preferiblemente de 0 a 90 % molar. De modo particularmente preferido, la proporción de los díoles (b1) a los monómeros (b2) es preferiblemente de 0,2 : 1 a 5 : 1, de modo particularmente preferido de 0,5 : 1 a 2 : 1.

10 Los monómeros (c), que son diferentes de los díoles (b), sirven en términos generales para la reticulación o el alargamiento de cadena. En términos generales son alcoholes no aromáticos más que dihidricos, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, así como compuestos que tienen uno o más grupos amino primarios y/o secundarios además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos.

15 Alcoholes con una funcionalidad superior a 2, que pueden servir para ajustar un determinado grado de ramificación o de reticulación son, por ejemplo, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, glicerina, alcoholes de azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt, o azúcares.

También se toman en consideración monoalcoholes que además del grupo hidroxilo tienen otro grupo reactivo frente a los isocianatos, tales como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

20 Poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se emplean ante todo cuando debe tener lugar el alargamiento de cadena o la reticulación en presencia de agua, ya que las aminas por lo regular reaccionan con isocianatos más rápido que los alcoholes o el agua. Esto se requiere con frecuencia cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molecular. En tales casos, se procede de tal manera que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan rápidamente en agua y a continuación se alarga la cadena de estos o se retículan adicionando compuestos con varios grupos amino reactivos frente a los isocianatos.

25 Las aminas adecuadas para este propósito son aminas generalmente polifuncionales del intervalo de pesos moleculares de 32 a 500 g/mol, de preferencia de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino primarios, dos secundarios o uno primario y uno secundario. Ejemplos de estos son diaminas tales como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrazinhidrato o triaminas tales como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

35 Las aminas también pueden emplearse en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes cetiminas (véase, por ejemplo, la publicación CA-1 129 128), cetazinas (cf., por ejemplo, la publicación US-A 4 269 748) o sales de amina (véase la publicación US-A 4 292 226). También oxazolidinas, tal como se usan por ejemplo en la publicación US-A 4 192 937, representan poliaminas bloqueadas que pueden usarse. Al usar poliaminas bloqueadas de este tipo, ésta se mezclan en términos generales con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla a continuación se mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión de modo que se liberan de modo hidrolítico las poliaminas correspondientes.

40 Se prefieren mezclas de di- y triaminas, particularmente se prefieren mezclas de isoforondiamina y dietilentriamina.

Los poliuretanos preferiblemente no contienen poliamina o 1 a 10, de modo particularmente preferido 4 a 8 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (b) y (c) de una poliamina con al menos 2 grupos amino que son reactivos frente a isocianatos en calidad de monómeros (c).

45 Para la terminación de cadena, en cantidades inferiores, es decir preferiblemente en cantidades de menos de 10% molar respecto de los componentes (b) y (c), también pueden emplearse monoalcoholes. Su función es, en términos generales, similar a la de los monoisocianatos, es decir que sirven principalmente para la funcionalización del poliuretano. Ejemplos son metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, ter-butanol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monometílico de 1,3-propandiol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) y 2-etilhexanol.

50 Con el fin de lograr dispersabilidad de los poliuretanos en agua, los poliuretanos se componen, además de los componentes (a), (b) y (c), de los monómeros (d) diferentes de los componentes (a), (b) y (c), los cuales tienen al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y además tienen al menos un grupo hidrofílico o un grupo que puede convertirse en grupos hidrofílicos. En el siguiente texto el término "grupos hidrofílicos o grupos potencialmente hidrofílicos" es abreviado a "grupos (potencialmente) hidrofílicos". Los grupos (potencialmente) hidrofílicos reaccionan con isocianatos esencialmente más lento que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para la estructura de la cadena principal del polímero. Los grupos (potencialmente) hidrofílicos pueden ser grupos hidrofílicos no iónicos o preferiblemente iónicos o pueden ser grupos potencialmente

hidrofílicos iónicos y de modo particularmente preferido grupos hidrofílicos catiónicos o grupos potencialmente hidrofílicos catiónicos; de manera muy particularmente preferida pueden ser grupos hidrofílicos catiónicos.

5 La fracción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrofílicos en la cantidad total de los componentes (a), (b), (c) y (d) se proporciona en términos generales de tal manera que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrofílicos, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (b), sea de 30 a 1000, preferiblemente de 50 a 500 y de modo particularmente preferido de 80 a 300 mmol/kg.

10 Como grupos hidrofílicos no iónicos se toman en consideración, por ejemplo, polietilenglicoles o polipropilenglicoles mezclados oscuros, principalmente éteres de polietilenglicol preferiblemente de 5 a 100, de preferencia de 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno es, en términos generales, de 0 a 10, preferiblemente 0 a 6% en peso respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (d).

Monómeros preferidos con grupos hidrofílicos no iónicos son el polietilenglicol y los diisocianatos que tienen un residuo de polietilenglicol eterificado terminal. Los diisocianatos de este tipo, así como los procedimientos para su preparación, se indican en las publicaciones de patentes US 3 905 929 y US 3 920 598.

15 Los grupos hidrofílicos iónicos son ante todo grupos aniónicos tales como el grupos sulfonato, el grupo carboxilato y el grupo fosfato en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio así como grupos catiónicos como grupos de amonio, principalmente grupos amino terciarios protonizados o grupos amonio cuaternarios.

20 Como monómeros con grupos potencialmente aniónicos se consideran habitualmente ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos los cuales tienen al menos un grupo hidroxilo alcohólico o un grupo amino primario o secundario.

Tales compuestos se representan por ejemplo mediante la fórmula general



en la cual

RG significa al menos un grupo reactivo frente a un isocianato,

25 DG significa al menos un grupo activo para dispersión y

R<sup>4</sup> significa un residuo alifático, cicloalifáticos o aromático que contiene 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de RG son -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> o -NHR<sup>5</sup>, donde R<sup>5</sup> puede ser metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

30 Componentes de este tipo son preferiblemente, por ejemplo, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, ácido mercaptosuccínico, glicina, ácido iminodiacético, sarcosina, alanina, β-alanina, leucina, isoleucina, ácido aminobutírico, ácido hidroxiaacético, ácido hidroxipiválico, ácido láctico, ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxidecanoico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido etilendiamintriácético, ácido hidroxidodecanoico, ácido hidroxihexadecanoico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido aminonaftalincarboxílico, ácido hidroxetansulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido aminometanosulfónico, taurina, ácido aminopropanosulfónico así como sus sales de metales alcalinos, alcalino-térreos o de amonio y de modo particularmente preferido son los ácidos monohidroxicarboxílicos y monohidroxisulfónicos así como ácidos monoaminocarboxílicos y monoaminosulfónicos.

40 Muy particularmente se prefieren ácidos dihidroxialquilocarboxílicos, ante todo con 3 a 10 átomos de carbono, tal como también se describen en la publicación US-A 3 412 054. Principalmente se prefieren compuestos de la fórmula general



en la cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan una unidad de alcanodiilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y R<sup>3</sup> representa una unidad de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Ante todo se prefieren ácido dimetilolbutírico y particularmente ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

45 También son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos tales como el ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico así como los ácidos correspondientes en los cuales al menos un grupo hidroxilo se reemplaza por un grupo amino, por ejemplo aquellos de la fórmula



en la cual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden tener los mismos significados mencionados antes.

50 De otra manera son adecuados compuestos de dihidroxilo con un peso molecular por encima de 500 a 10000 g/mol, con al menos 2 grupos carboxilato, los cuales son conocidos por la publicación DE-A 4 140 486. Pueden obtenerse

mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico, tales como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentantetracarboxílico en proporción molar de 2 : 1 a 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de dihidroxilo son adecuados en calidad de extensores de cadena principalmente los monómeros (b2) citados así como los dioles (b1).

5 Grupos potencialmente hidrofílicos iónicos son, ante todo, aquellos que pueden transformarse mediante reacciones sencillas de neutralización, hidrólisis o cuaternización en los grupos hidrofílicos iónicos antes mencionados, es decir por ejemplo grupos ácidos, grupos de anhídrido o grupos de amino terciarios. Los monómeros iónicos (d) o los monómeros potencialmente iónicos (d) se describen detalladamente, por ejemplo, en la Ullmanns Encyclopädie der

10 Como monómeros (d) potencialmente catiónicos son de importancia particularmente práctica los monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, y los residuos de alquilo y las unidades de alcanodiilo de estas aminas terciarias pueden estar compuestas independientemente entre sí de 2 a 6 átomos de carbono. También se toman en consideración los poliéteres que tienen átomos de nitrógeno terciarios preferiblemente con dos grupos hidroxilo terminales tales como, por ejemplo, los que pueden obtenerse de una manera habitual mediante alcoxilación de dos aminas que tienen átomos de hidrógeno enlazados al nitrógeno de lámina, por ejemplo metilamina, anilina, o N,N'-dimetilhidrazina. Poliésteres de este tipo tienen en términos generales un peso molecular que se encuentra entre 500 y 6000 g/mol.

20 Estas aminas terciarias se convierten en las sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácidos minerales fuertes tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácidos halohídricos, ácidos orgánicos fuertes como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético o ácido láctico o mediante reacción con productos de cuaternización adecuados como haluros de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo bromuros o cloruros o sulfatos de dialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o carbonatos de dialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. En calidad de monómeros (d) con grupos amino que son reactivos frente a isocianatos se toman en consideración ácidos aminocarboxílicos como lisina, β-alanina, los productos de adición mencionados en la publicación DE-A2034479 de diaminas alifáticas diprimarias a ácidos carboxílicos α,β-insaturados como el ácido N-(2-aminoetil)-2-amino-etano carboxílico así como los ácidos correspondientes N-aminoalquil-carboxílicos, en cuyo caso las unidades de alcanodiilo se componen de 2 a 6 átomos de carbono.

25 Si se emplean monómeros con grupos potencialmente iónicos, su transformación en la forma iónica puede efectuarse antes, durante, aunque preferiblemente después de la poliadición de isocianato ya que los monómeros iónicos en la mezcla de reacción con frecuencia se disuelven sólo con dificultad. De modo particularmente preferido los grupos carboxilato se encuentran presentes en forma de sus sales con un ion de metal alcalino o un ion de amonio como contraión.

30 En el campo de la química de poliuretanos se conoce generalmente cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos seleccionando las fracciones de los monómeros reactivos entre sí, así como la media aritmética de la cantidad de grupos funcionales reactivos por molécula.

35 Normalmente los componentes (a), (b), (c) y (d), así como sus cantidades molares respectivas, se seleccionan de tal manera que la proporción de la cantidad molar de los grupos isocianato a la suma de la cantidad molar de los grupos hidroxilo y de la cantidad molar de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición es de 0,5 : 1 a 2 : 1, preferiblemente de 0,8 : 1 a 1,5, de modo particularmente preferido de 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De modo muy particularmente preferido, la proporción de los grupos isocianatos a los grupos que son reactivos frente a isocianato se encuentra tan cerca como sea posible de 1 : 1.

Además de los componentes (a), (b), (c) y (d) se emplean monómeros solamente con un grupo reactivo en general en cantidades de hasta 15 % molar, preferiblemente de hasta 8 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (a), (b), (c) y (d).

45 La poliadición de los componentes (a) a (d) se efectúa en términos generales a temperaturas de reacción de 20 a 180 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C a presión normal.

Los tiempos de reacción requeridos pueden extenderse por algunos minutos hasta algunas horas. En el campo de la química de poliuretanos se conoce como el tiempo de reacción puede verse influido por una cantidad de parámetros como la temperatura, la concentración de los monómeros, la reactividad de los monómeros.

50 Para acelerar la reacción de los diisocianatos pueden usarse conjuntamente los catalizadores habituales. Para esto se toman en consideración en principio todos los catalizadores usados habitualmente en la química de poliuretanos.

Estos son, por ejemplo, aminas orgánicas, principalmente aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas y/u compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis. Como compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis se toman en consideración, por ejemplo, compuestos de estaño como, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquiloestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato

de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. Son posibles complejos metálicos tales como acetatos de acetilo de hierro, titanio, aluminio, zirconio, manganeso, níquel y cobalto. Otros catalizadores metálicos son descritos por Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, páginas 19-29.

5 Compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetato de zirconio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de zirconio.

10 También pueden emplearse catalizadores de bismuto, zinc y cobalto así como sales de cesio en calidad de catalizadores. Como sales de bismuto, zinc y cesio pueden tomarse en consideración en este caso tales compuestos en los cuales se emplean los siguientes aniones:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_2^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $S_2O_5^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $H_2PO_2^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $P_2O_7^{4-}$ ,  $(OC_nH_{2n+1})^-$ ,  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ ,  $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$  y  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ , en cuyo caso n representa los números de 1 a 20.

15 En este caso se prefieren carboxilatos de bismuto, zinc y cesio en los cuales el anión obedece a las fórmulas  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  y  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$  con n igual a 1 a 20. Sales de cesio particularmente preferidas tienen como aniones monocarboxilatos de la fórmula general  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ , en la cual n representa los números 1 a 20. En este caso pueden mencionarse principalmente formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

En su mayoría las dispersiones se preparan de acuerdo con uno de los siguientes procedimientos:

20 según el "procedimiento de acetona" en un disolvente miscible con agua que hierve a presión normal por debajo de 100 °C, preferiblemente acetona, se prepara un poliuretano a partir de los componentes (a) a (d). Se adiciona luego tanta agua hasta que se forme una dispersión en la cual el agua representa la fase continua.

25 El "procedimiento de mezcla de prepolímero" se diferencia del procedimiento de acetona en que no se prepara un poliuretano completamente reaccionado, sino primero se prepara un prepolímero que tiene grupos isocianato. Los componentes (a) a (d) se seleccionan en este caso de tal manera que la proporción según la definición de los grupos isocianato a los grupos que son reactivos frente al isocianato es de más de 1,0 a 3, preferiblemente de 1,05 a 1,5. A continuación, mediante reacción de los grupos isocianato con aminas que tienen más de 2 grupos amino que son reactivos frente a isocianato, son reticulados o se alarga su cadena con aminas que tienen 2 grupos amino que son reactivos frente a isocianato. Un alargamiento de cadena también tiene lugar sino se adiciona una amina. En este caso se hidrolizan grupos isocianato en los cuales son consumidos por la reacción con grupos isocianato restantes en los prepolímeros, con alargamiento de cadena.

30 Habitualmente, si en la preparación del poliuretano se ha usado conjuntamente un disolvente, la mayor parte del disolvente se retira de la dispersión, por ejemplo mediante destilación a presión reducida. Las dispersiones tienen preferiblemente un contenido de disolvente de menos de 10 % en peso y se encuentran de manera particularmente preferida libres de disolventes.

35 Las dispersiones tienen en términos generales un contenido de sólidos de 10 a 75, preferiblemente de 20 a 65 % en peso de una viscosidad de 10 a 500 m Pas (medida a una temperatura de 20 °C y una viscosidad de cizallamiento de 250 s<sup>-1</sup>).

40 Al menos una dispersión acuosa de poliuretano (A) son dispersiones de poliuretano que contienen al menos una unidad estructural aromática que contiene al menos una estructura aromática, es decir, al menos un diisocianato o poliisocianato aromático y/o al menos un poliol aromático como componente estructural. Esto puede lograrse reemplazando al menos un di- o poliisocianato (a) aromático, preferiblemente diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno y sus mezclas de isómeros y/o 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-di(fenilisocianato) de metileno y sus mezclas de isómeros, y/o al menos un diol (b1), que contiene al menos un componente estructural aromático.

45 En este caso, en calidad de dioles (b1) se prefieren preferiblemente poliésteres en los cuales al menos un ácido dicarboxílico aromático se emplea como componente estructural, preferiblemente (anhídrido de) ácido ftálico, (anhídrido de) ácido isoftálico o ácido tereftálico.

En una forma particularmente preferida de realización, el poliuretano de la dispersión de poliuretano (A) está compuesto de al menos un di- o poliisocianato (a) aromático y al menos un poliéster que está compuesto de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos.

50 El copolímero de etileno (B) que contienen grupos ácidos está compuesto al menos de los monómeros etileno y ácido (met)acrílico y presenta un peso molecular medio de peso de al menos 45.000 g/mol, preferiblemente de al menos 50.000 g/mol, de modo particularmente preferido de al menos 55.000 g/mol, de modo muy particularmente preferido de al menos 60.000, principalmente de al menos 65.000 y especialmente de al menos 70.000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como agentes de elución). El peso molecular promedio de peso  $M_w$  por lo regular no es de más de 120.000 g/mol, preferiblemente no es de más de 110.000 y de modo particularmente preferido no más de 100.000 g/mol.

El peso molecular promedio de peso  $M_w$  del copolímero de etileno que contienen grupos ácidos ácido determinado mediante GPC en el derivado completamente esterificado con metilo.

5 Para la metilación completa han sido mezcladas 10 partes en peso del copolímero de etileno que contienen grupos ácidos con 80 partes en peso de metanol y ácido para-toluenosulfónico y la mezcla ácido calentada 24 horas a presión normal bajo reflujo. A continuación se destila el metanol excesivo y se emplea el copolímero de etileno derivatizado en la medición de GPC.

Gracias a este peso molecular relativamente alto es posible elevar la resistencia de sellado (cohesive strength o fuerza de cohesión) de la capa adhesiva (ii), de modo que los sustratos pegados no se suelten tan fácil unos de otros.

10 En una forma de realización preferida, los copolímeros de etileno que contienen grupos ácidos presentan un índice de flujo (Melt Flow Index, MFI) según el ensayo de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg de 200 a 300 g/10 min, de modo particularmente preferido de 240 a 290 g/10 min. En este caso se presionan un polímero fundido a una temperatura establecida y una fuerza (de peso) definida a través de un plastómetro de extrusión. El material fundido capturado después de la respectiva duración en el tiempo se pesa y la cantidad se convierte en gramos que pasarían fluyendo en el transcurso de 10 minutos.

15 En otra forma preferida de realización, los copolímeros de etileno que contienen grupos ácidos presentan un punto de fusión de más de 35 °C, de modo particularmente preferido de más de 40 y de modo muy particularmente preferido de al menos 45 °C.

20 El contenido de ácido (met)acrílico g), que en este documento significa ácido metacrílico o ácido acrílico, en el copolímero de etileno (B) se encuentra preferiblemente entre 10 y 40 % en peso y de modo particularmente preferido entre 15 y 30 % en peso y puede determinarse determinando el índice ácido, preferiblemente de modo potenciométrico de acuerdo con DIN EN ISO 3682. En una forma de realización particularmente preferida, el contenido de ácido acrílico es de 15 a 30 % en peso. En otra forma particularmente preferida de realización, el contenido de ácido metacrílico es de 22 a 28 % en peso.

25 Este contenido especial de ácido (met)acrílico conduce por una parte a una adherencia elevada de la capa adhesiva (ii) en sustratos metálicos y produce sobre estos, por otra parte, un efecto anticorrosivo.

Las ceras de poliolefinas (B) contienen como componentes f) estructurales copolimerizados formales al menos una olefina sin otros grupos funcionales,

g) ácido metacrílico y/o ácido acrílico,

30 h) opcionalmente al menos un monómero diferente de f) y g), que tiene al menos un grupo funcional respectivamente en forma copolimerizada.

Los monómeros f) son por lo menos una olefina sin otros grupos funcionales, preferiblemente una olefina exactamente con un enlace doble, de modo particularmente preferido una  $\alpha$ -olefina, de modo muy particularmente preferido etileno.

35 Las olefinas f) son preferiblemente hidrocarburos puros sin otros heteroátomos.

Ejemplos de olefinas son etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, poliisobutenos con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 100 a 1000 Dalton, ciclopenteno, ciclohexeno, butadieno, isopreno y estireno.

Ejemplos de  $\alpha$ -olefinas son aquellas de la fórmula (I)

40 
$$R^6-CH=CH_2,$$

en la cual  $R^6$  significa hidrógeno o, dado el caso, alquilo de  $C_1$ - $C_{18}$  opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, preferiblemente hidrógeno o alquilo de  $C_1$  a  $C_4$ , de modo particularmente preferido hidrógeno.

45  $\alpha$ -Olefinas preferidas son etileno, propileno, 1-buteno, iso-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferiblemente etileno, propileno, iso-buteno, de modo particularmente preferido etileno o propileno, de modo muy particularmente preferido etileno.

El monómero g) es ácido metacrílico o ácido acrílico.

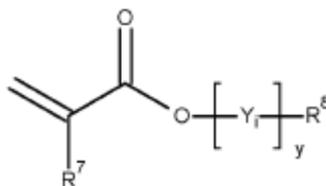
El monómero h) es opcionalmente al menos un monómero diferente de f) y g), que tiene al menos un grupo funcional.

Aquí grupos funcionales son aquellos grupos de átomos que contienen átomos diferentes de carbono o de hidrógeno. Ejemplos de estos son grupos hidroxilo, amino no sustituido, mono- o trisustituido, mercapto, éter, ácido sulfónico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, carboxamida, carboxilato, sulfonato, fosfato, fosfonato o nitrilo se prefieren grupos hidroxilo, amino, éter y carboxilato; particularmente se prefieren grupos de éter y carboxilato.

- 5 Como monómeros h) pueden mencionarse, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, (met)acrilatos de óxido de alquileo-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C.

Como ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un residuo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 2-propilheptilo.

Los (met)acrilatos de óxido de alquileo-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son compuestos de la fórmula



en la cual

R<sup>7</sup> se selecciona del grupo compuesto por hidrógeno y metilo, preferiblemente hidrógeno

- 15 R<sup>8</sup> es alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>,

y es un número entero positivo de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 40, de modo particularmente preferido de 2 a 30, de modo muy particularmente preferido de 3 a 25 y principalmente de 4 a 20, y

20 cada Y<sub>i</sub> para i = 1 hasta y se selecciona independientemente entre sí del grupo compuesto por -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHVin-O-, -CHVin-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHPh-O-, y -CHPh-CH<sub>2</sub>-O-, preferiblemente del grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, y -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, y de modo particularmente preferido -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

Principalmente también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico.

Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son preferiblemente laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y acetato de vinilo.

- 25 Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Ésteres vinílicos adecuados son, por ejemplo, éter dimetílico de vinilo, éter isobutílico de vinilo, éter hexílico de vinilo, y éter octílico de vinilo.

También pueden emplearse N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona así como N-vinilcaprolactama.

30 En las anteriores definiciones, alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo 1,1-etileno, 1,2-etileno, 1,1-propileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,1-butileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-di-metil-1,4-butileno,

35 alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, comprende adicionalmente metileno, cicloalquileo de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclooctileno, ciclododecileno, alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, sustituido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos cicloalquilo, -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O, por ejemplo 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 3,6,9-trioxa-1,11-undecileno, 4-oxa-1,7-heptileno, 4,8-dioxa-1,11-undecileno, 4,8,12-trioxa-1,15-pentadecileno, 5-oxa-1,9-nonileno, 5,10-dioxa-1,14-tetradecileno, 3-oxa-2,5-dimetil-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-2,5,8-trimetil-1,8-octileno, 3-oxa-1,4-dimetil-1,5-pentileno y 3,6-dioxa-1,4,7-trimetil-1,8-octileno, arileno de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido opcionalmente por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, tolueno o xilileno y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-

5 butilo, ter-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo,  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, benzihidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-  
 10 (metoxicarbonil)-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxo-lan-2-ilo, 4-metil-1,3-di-oxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxi-etilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloro-etilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-  
 15 etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo, y preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetil-pentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-di-metilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo,  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, benzihidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo y 2,2,2-trifluoroetilo.

Ejemplos de R<sup>6</sup> son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo y n-dodecilo. Se prefieren hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo, particularmente se prefieren metilo, etilo, n-butilo y n-hexilo, muy particularmente se prefiere metilo.

20 Las ceras de poliolefinas (B) que contienen grupos ácidos por lo regular están compuestas tal como sigue (en % en peso):

f) 40 a 90, bevorzugt 50 a 85, de modo particularmente preferido 70 a 85 % en peso,

g) entre 10 y 40 % en peso y de modo particularmente preferido entre 15 y 30 % en peso

h) 0 a 25, preferiblemente 0 a 15, de modo particularmente preferido 0 a 10, de modo muy particularmente preferido 0 a 5 y principalmente 0 % en peso,

25 con la condición de que la suma siempre dé como resultado 100% en peso.

La preparación de la cera de poliolefinas se efectúa por lo regular tal como sigue:

30 La preparación de las ceras de olefinas puede efectuarse en autoclaves alta presión con agitación o en reactores tubulares de alta presión. La preparación se prefiere en autoclaves a alta presión con agitación. Las autoclaves con agitación aplicadas para el procedimiento de preparación son conocidas per se, una descripción se encuentra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>a</sup> edición, palabras clave: Waxes, volumen A 28, página 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

35 En estas la proporción de longitud: diámetro se encuentra en el intervalo de 5 : 1 a 30 : 1, preferiblemente de 10 : 1 a 20 : 1. Los reactores tubulares de alta presión que pueden aplicarse igualmente se encuentran también en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>a</sup> edición, palabras clave: Waxes, volumen A 28, página 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

Condiciones de presión adecuadas para la polimerización son de 500 a 4.000 bares, preferiblemente de 1.500 a 2.500 bares. Las temperaturas de reacción se encuentran en el intervalo de 170 a 300 °C, preferiblemente en el intervalo de 200 a 280 °C.

40 El procedimiento puede realizarse en presencia de un regulador. Como regulador se usa, por ejemplo, hidrógeno o un aldehído alifático o una cetona alifática.

Ejemplos son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, iso-butiraldehído, n-valeraldehído, iso-valeraldehído, acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, iso-butilmetilcetona, ciclohexanona, ciclopentanona o dodecanona.

El uso de propionaldehído o etilmetilcetona como regulador es muy particularmente preferido.

45 Otros reguladores muy bien adecuados son compuestos alquiloaromáticos, por ejemplo tolueno, etilbenceno o uno o varios isómeros del xileno.

50 Otros reguladores bien adecuados son hidrocarburos alifáticos no ramificados tales como, por ejemplo, propano. Reguladores particularmente buenos son hidrocarburos alifáticos ramificados con átomos de H terciarios, por ejemplo isobutano, isopentano, iso-octano o isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano). Muy particularmente adecuado es el isododecano.

La cantidad de regulador usado corresponde a las cantidades usuales para el procedimiento de polimerización a alta presión.

Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los iniciadores de radicales habituales tales como, por ejemplo, peróxidos orgánicos, oxígeno o compuestos azoicos. También son adecuadas las mezclas de varios iniciadores de radicales libres.

5 Como iniciadores de radicales libres se usa uno o varios peróxidos seleccionados de las sustancias comercialmente disponibles peróxido de didecanoilo, 2,5-di(2-etil-hexanoilperoxi)hexano de 2,5-dimetilo, hexanoato de ter-amiloperoxi-2-etilo, peroxipivalato de ter-amilo, peróxido de dibenzoilo, hexanoato de ter-butilperoxi-2-etilo, acetato de ter-butilperoxidietilo, isobutirato de ter-butilperoxidietilo, 1,4-di(ter-butilperoxicarbo)-ciclohexano como mezclas de isómeros, perisononanoato de ter-butilo, 1,1-di(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(ter-butilperoxi)-ciclohexano, peróxido de metil-isobutilcetona, carbonato de ter-butil-peroxiisopropilo, 2,2-di-ter-butilperoxibutano o peroxiacetato de ter-butilo; peroxibenzoato de ter-butilo, peróxido de di-ter-amilo, peróxido de dicumilo, los isómeros di-(ter-butilperoxiisopropil)bencenos, 2,5-dimetil-2,5-diter-butilperoxihexano, peróxido de ter-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)-hex-3-ina, peróxido de di-ter-butilo, monohidroperóxido de 1,3-diisopropilo, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de ter-butilo; o peróxidos de cetona, diméricos o triméricos.

15 Los peróxidos de cetona, diméricos o triméricos, así como los procedimientos para su preparación, se conocen por la publicación EP-A 0 813 550.

Como peróxidos son adecuados particularmente peróxido de di-ter-butilo, peroxipivalato de ter-butilo, peroxipivalato de ter-amilo, peroxiisononanoato de ter-butilo o peróxido de dibenzoilo o mezclas de los mismos. Como compuesto azoico pueden mencionarse, por ejemplo, azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Los iniciadores de radicales libres se dosifican en cantidades habituales para las polimerizaciones.

20 El procedimiento de preparación se realiza preferiblemente en presencia de disolventes, en cuyo caso aceites minerales y otros disolventes están presentes en pequeñas fracciones en el procedimiento y han sido usados, por ejemplo, para estabilizar el o los iniciadores de radicales libres. Otros disolventes son, por ejemplo, disolventes aromáticos. Hidrocarburos aromáticos particularmente preferidos son tolueno, isómeros de xileno así como etilbenceno.

25 Se prefieren hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, ésteres alquílicos de ácido alcanoico, ésteres alquílicos alcoxilados de ácido alcanoico y sus mezclas.

Particularmente se prefieren bencenos y naftalinas mono- o polialquilados, ésteres alquílicos de ácido alcanoico y ésteres alquílicos alcoxilados de ácido alcanoico así como sus mezclas.

30 Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellos que comprenden de manera preponderante hidrocarburos aromáticos de C<sub>7</sub> a C<sub>14</sub> y pueden comprender un intervalo de ebullición de 110 a 300 °C; particularmente se prefieren tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftalina y mezclas que contienen a estos.

35 Ejemplos de estos son las marcas Solvesso® de la compañía ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (CAS No. 64742-95-6, de manera preponderante compuestos aromáticos de C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>, intervalo de ebullición de aproximadamente 154 - 178 °C), 150 (intervalo de ebullición de aproximadamente 182 - 207 °C) y 200 (CAS-No. 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® de la compañía Shell. Mezclas de hidrocarburos de parafinas, ciclo parafinas y aromáticos también pueden encontrarse comercialmente bajo las denominaciones Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, intervalo de ebullición de aproximadamente 158 - 198 °C o Kristallöl 60: CAS-No. 64742-82-1), carburante de ensayo (por ejemplo también CAS-No. 64742-82-1) o nafta disolvente (ligera: intervalo de ebullición de aproximadamente 155 - 180 °C, pesada: intervalo de ebullición de aproximadamente 225 - 300 °C). El contenido de compuestos aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos por lo regular es de más de 90 % en peso, preferiblemente de más de 95, de modo particularmente preferido más de 98 y de modo muy particularmente preferido de más de 99 % en peso. También puede ser práctico emplear mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftalina.

45 Los monómeros se dosifican habitualmente de manera conjunta o por separado. La proporción de cantidad durante la dosificación no corresponde habitualmente de manera exacta a la proporción de las unidades estructurales monoméricas en las aceras de poliolefinas porque algunos monómeros se incorporan de modo más fácil y más rápido a la cera de poliolefinas que las olefinas, especialmente el etileno.

50 Las ceras de poliolefinas pueden dispersarse de manera excelente; principalmente pueden emulsionarse de modo particularmente bien en estado fundido. Por lo regular, las ceras de poliolefinas se emplean como dispersiones con un contenido de sólidos de 10 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 40 % en peso y de modo particularmente preferido de 20 a 30 % en peso.

55 Los grupos ácidos en las ceras de poliolefina (B) se neutralizan preferiblemente al menos de modo parcial. Para la neutralización pueden hacerse reaccionar los grupos ácidos de modo parcial o total con bases, por ejemplo óxidos, hidróxidos, hidrocbonatos o carbonatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, o aminas, preferiblemente amoniaco de modo que sus átomos de hidrógeno ácidos se reemplacen al menos parcialmente por iones de metal

alcalino, iones de metal alcalinotérreo o cationes protonizados de aminas, preferiblemente por aniones de sodio, potasio o amonio, de modo particularmente preferido por iones de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ).

La purificación (2) de los copolímeros de etileno obtenidos de esta manera de la etapa (1) es opcional y puede efectuarse opcionalmente lavando los copolímeros con solventes y filtrando o centrifugando a continuación.

5 Para retirar monómeros no reaccionados también puede ser práctico una destilación al vacío o destilación por arrastre. Por ejemplo, para este propósito en un primer paso la cantidad principal de los monómeros se separa por destilación y el resto de los monómeros se separan a continuación mediante destilación por arrastre con un gas inerte en las condiciones de reacción, preferiblemente un gas que contiene oxígeno, de modo particularmente preferido aire o mezclas de aire-nitrógeno o sino también con dióxido de carbono o vapor de agua.

10 Por lo regular no se requiere una purificación y preferiblemente no se realiza.

15 Copolímeros de etileno (B) preferidos de este tipo se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Poligen® de la BASF SE, Ludwigshafen, Alemania, como dispersiones o bajo el nombre comercial Luwax® de la BASF SE, Ludwigshafen, Alemania, así como también Primacor® de la DOW en sustancia; entre estos particularmente se prefieren las marcas Poligen® CE y Luwax® EAS y Poligen® CE12 y Primacor® 5980 i son muy particularmente preferidas.

La capa adhesiva (ii) puede contener opcionalmente, además de la dispersión de poliuretano (A) y el copolímero de etileno que contienen grupos ácidos (B), otros componentes, por ejemplo auxiliares para acabado satinado, aditivos antibloqueo o resinas adhesivas; la capa adhesiva (ii) se componen preferiblemente, no obstante, de la dispersión acuosa de poliuretano (A) y el copolímero de etileno (B) que contienen grupos ácidos.

20 La capa adhesiva se aplica como dispersión acuosa en una cantidad tal que después de retirar el agua por lo regular permanece una capa adhesiva de 1 a 10 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 1 a 8, de modo particularmente preferido de 2 a 5 g/m<sup>2</sup>.

25 Si el sistema de embalaje debe contener otra capa (iii) opcional, entonces esta capa (iii) son dispersiones de estireno-(met)acrilato. Esta capa puede servir para proteger la capa adhesiva (ii) aplicada, aunque también es posible aplicar una capa de este tipo en lugar de la capa adhesiva (ii) sobre el lado externo del sustrato 1 o 2, donde la capa (iii) actúa como imprimación para una capa de impresión que aún debe aplicarse.

30 La otra capa de sustrato (iv) opcional puede ser preferiblemente polipropileno orientado (OPP). Una capa de este tipo puede servir, por ejemplo, para separar unos de otros diferentes componentes de embalaje pegados entre sí y, de esta manera, servir para abrir el embalaje. También es posible usar como capa de sustrato (iv) un sustrato con propiedades de barrera, si esto se desee.

La capa (v) es el sustrato 2, seleccionada del grupo compuesto por lámina de aluminio, lámina de aluminio recubierta y polietileno.

Para estos sustratos se aplica lo dicho anteriormente con respecto al sustrato 1. El sustrato 1 y el sustrato 2 son preferiblemente iguales, preferiblemente ambos son láminas de aluminio.

35 El recubrimiento de los sustratos se efectúa de acuerdo con procedimientos habituales que son conocidos por el experto en la materia, en cuyo caso la capa adhesiva (ii) acuosa se aplica sobre el sustrato que va recubrirse con el grosor deseado y los componentes volátiles opcionalmente contenidos de la capa adhesiva, opcionalmente se retiran mediante calentamiento. En caso de desearse, esta operación puede repetirse una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo mediante aspersion, aplicación con espátula, rascador, cepillo o rodillo, mediante recubrimiento con rodillos, regando, laminando o por inyección. Los sustratos se pegan por lo regular mediante calentamiento de al menos la capa adhesiva (ii) a una temperatura entre 45 y 75 °C, aplicando ligeramente una presión y enfriando a continuación.

A continuación la invención se describe más detalladamente por medio de ejemplos.

45 En esta publicación, las indicaciones usadas de ppm y porcentaje son porcentaje y ppm en peso, sino se indica algo diferente.

## Ejemplos

### Ejemplo comparativo 1

50 En una autoclave a alta presión fue preparado un copolímero que contiene grupos ácidos a partir de etileno y ácido metacrílico, tal como se describe en M. Buback et al., Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510: el etileno y el ácido metacrílico se copolimerizaron continuamente. Para este propósito se alimentó continuamente etileno (12,0 kg/h) a la presión de reacción de 1700 bar a la autoclave de alta presión. El ácido metacrílico (1,3 L/h) fue comprimido primero a una presión intermedia de 260 bares y a continuación se alimentó a la autoclave de alta presión con ayuda de otro compresor a la presión de reacción de 1700 bares conjuntamente con etileno. Por separado fue alimentado

opcionalmente el propionaldehído primero a una presión intermedia de 260 bar y a continuación, con ayuda de otro compresor a la presión de reacción de 1700 bares fue alimentado a la autoclave de alta presión conjuntamente con etileno y ácido metacrílico, de tal modo que la viscosidad del material fundido, medida a 120 °C, fue de aproximadamente 800 mPas (lo que corresponde a  $M_w = 4000$  g/mol). La temperatura de reacción fue de aproximadamente 220 °C. Se obtuvo copolímeros de etileno con 29% en peso de ácido metacrílico.

El copolímero obtenido de esta manera fue neutralizado en agua con amoníaco (1:1 mol/mol respecto de la cantidad de ácido) y fue agitada a 97 °C hasta que se formó una emulsión homogénea. La emulsión tiene un contenido polimérico de 20%.

**Ejemplo 2**

Se preparó un copolímero que contiene grupos ácidos a partir de etileno y ácido metacrílico tal como en el ejemplo comparativo 1, con la diferencia de que fue dosificado tanto propionaldehído que se obtuvo una viscosidad del material fundido de 30 000 mPas, medida a 120 °C. Esta corresponde a un  $M_w$  de aproximadamente 50 000 g/mol.

El copolímero obtenido de esta manera fue neutralizado en agua con amoníaco (1:1 mol/mol respecto de la cantidad de ácido) y fue agitada a 97 °C hasta que se formó una emulsión homogénea emulsión tenía un contenido de polímero de 20%.

**Ejemplo de aplicación 3**

Los copolímeros que contienen grupos ácidos del ejemplo comparativo 1 y del ejemplo 2 y los copolímeros que contienen grupos ácidos habituales en el comercio que se indican en la tabla fueron mezclados en una proporción de peso de 80:20 con una dispersión de poliuretano habitual en el comercio NEOREZ® R600, compuesta a partir de componentes (ciclo)alifáticos, de la compañía DSM Neoresins, Waalwijk, Países Bajos.

Esta mezcla fue secada sobre una lámina de aluminio con un grosor de 12 µm, se secó durante 2 minutos a 100 °C de modo que se obtuvo un espesor de capa seca de 2,5 g/m<sup>2</sup>. Las tiras de aluminio recubiertas fueron selladas con capas de barniz unas con otras durante 30 segundos a 30 °C con una presión aplicada de 0,8 N/cm<sup>2</sup>. La resistencia de costura del sellado de las tiras de 15 mm de ancho se determinó en un medidor de fuerza de tracción a 150 mm/min. La fuerza más alta medida se toma como la resistencia de costura de sellado (seal strength) (N/15 mm). La medición de la resistencia de costura de sellado mantiene una error de medición de aproximadamente 10%.

Las mediciones fueron repetidas después de almacenar las tiras de aluminio recubiertas y selladas durante x días.

	Resistencia de costura de sellado [N/15 mm] después de x días					
	0	1	7	14	21	28
Copolímero	0	1	7	14	21	28
Poligen WE3	4,2	4,0	4,1	3,9	4,1	4,0
Poligen CE12	4,1	4,2	4,0	3,9	3,9	4,0
Copolímero	0	1	7	14	21	28
Ejemplo comparativo 1	3,0	2,8	2,6	2,5	2,6	2,5
Ejemplo 2	3,4	3,3	3,1	3,0	3,2	3,0

Poligen WE3 y Poligen CE12 son emulsiones comerciales de copolímeros que contienen grupos ácidos, que tienen un peso molecular  $M_w$  respectivamente de alrededor de 90000.

Se ve que con el copolímero del ejemplo 2, con el peso molecular incrementado, se obtiene una resistencia de costura de sellado elevada si se compara con el copolímero del ejemplo comparativo 1 que tiene un peso molecular bajo.

**Ejemplo de aplicación 4**

El copolímero que contiene grupos ácidos Poligen CE12 se mezcló en una proporción en peso de 80:20

a) con la dispersión de poliuretano, habitual en el comercio, NEOREZ® R600 de la compañía DSM Neoresins, Waalwijk, Países Bajos,

b) con la dispersión de poliuretano, habitual en el comercio, LUFEN® D200A de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, Alemania,

c) con la dispersión de poliuretano, habitual en el comercio, ASTACIN® Finish PT de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

5 LUFEN® D200A es una dispersión de poliuretano que contiene isocianatos aromáticos y poliésteres alifáticos como componentes estructurales.

ASTACIN® Finish PT es una dispersión de poliuretano a base de un poliuretano alifático.

La medición de la resistencia de costura de sellado se efectuó tal como se describe en el ejemplo de aplicación 3.

	Resistencia de costura de sellado [N/15 mm] después de x días					
	0	1	7	14	21	28
a) Neorez® R600	4,1	4,2	4,0	3,9	3,9	4,0
b) Luphen® D200A	3,7	3,7	3,9	3,7	3,8	3,9
c) Astacin® Finish PT	4,0	3,9	3,7	4,0	3,9	3,8

10

Ambos recubrimientos muestran una alta resistencia de la costura de sellado. Se ve que la composición de recubrimiento que contiene la dispersión de poliuretano con unidades estructurales aromáticas no solamente conserva su resistencia de costura de sellado durante el almacenamiento sino que incluso la incrementa, mientras que la composición de recubrimiento que comprende dispersiones de poliuretano alifático da lugar a una alta resistencia de costura de sellado pero esta se reduce ligeramente durante el almacenamiento.

15

#### Ejemplo de aplicación 5 (comparativo)

Se repitió el ejemplo de aplicación 3 con Poligen CE12 como copolímero que contiene grupos ácidos y se mezclaron las cantidades indicadas en la tabla de la dispersión de poliuretano Neorez® R600, es decir que se aplicó en a) el copolímero puro que contiene grupos ácidos. A continuación se selló el recubrimiento tal como en el ejemplo de aplicación 3 y se ensayó.

20

Las mediciones fueron repetidas después de almacenar durante varios días.

Dispersión de poliuretano	Resistencia de costura de sellado [N/15 mm] después de x días					
	0	1	7	14	21	28
a) 0 %	4,1	3,1	1,2	1,1	1,1	1,1
Dispersión de poliuretano	0	1	7	14	21	28
b) 10 %	3,8	3,7	3,1	3,2	3,1	2,9
c) 20 %	4,1	4,2	4,0	3,9	3,9	4,0

Se ve que la resistencia de costura de sellado sin mezclar una dispersión de poliuretano después de valores inicialmente buenos después de varios días de almacenamiento colapsa a sólo aproximadamente un cuarto del valor inicial. Mezclando una dispersión de poliuretano en las cantidades indicadas en b) y c), también se mantiene a un alto nivel la resistencia de costura de sellado durante el almacenamiento.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Sistema de embalaje pegado, compuestos al menos de las capas
- (i) sustrato 1, seleccionado del grupo compuesto por lámina de aluminio, lámina de aluminio recubierta y polietileno,
- (ii) al menos una capa adhesiva que contiene
- 5 (A) del 5 al 95 % en peso de al menos una dispersión acuosa de poliuretano y
- (B) del 5 al 95 % en peso de al menos un copolímero de etileno que contienen grupos ácidos
- (v) sustrato 2, seleccionado del grupo compuesto por lámina de aluminio, lámina de aluminio recubierta y polietileno,
- 10 en cuyo caso el copolímero de etileno que contienen grupos ácidos se compone al menos de los monómeros etileno y ácido (met)acrílico y presenta un peso molecular de al menos 45.000 g/mol (medido mediante GPC como derivado completamente esterificado con metilo) y
- en donde la capa adhesiva (ii) está compuesta de tal manera que presenta un punto de fusión de al menos 40 °C y de menos de 90 °C.
2. Sistema de embalaje de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los sustratos 1 y 2 son aluminio.
3. Sistema de embalaje de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión
- 15 de poliuretano (A) se prepara mediante
- (I) la preparación de un poliuretano mediante reacción de
- a) isocianatos polifuncionales con 4 a 30 átomos de C,
- b) dioles, de los cuales
- b1) del 10 al 100 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 a
- 20 5000, y
- b2) del 0 al 90 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- c) dado el caso otros compuestos polifuncionales, diferentes de los dioles (b), con grupos reactivos que son grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios y
- 25 d) monómeros, diferentes de los monómeros (a), (b) y (c), con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que llevan además al menos un grupo hidrofílico o un grupo potencialmente hidrofílico, por lo cual se produce la dispersabilidad en el agua de los poliuretanos, para obtener un poliuretano
- (II) la dispersión subsiguiente del poliuretano en agua.
4. Sistema de embalaje de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el isocianato a) es aromático.
- 30 5. Sistema de embalaje de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el isocianato a) es alifático.
6. Sistema de embalaje de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el diol b1) es un poliesterdiol.
7. Sistema de embalaje de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el diol b1) se selecciona del grupo compuesto por polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano con un peso molecular de 500 a 5000.
8. Sistemas de embalaje de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la cera de
- 35 poliolefinas que contiene grupos ácidos (B) está compuesta tal como sigue:
- f) del 40 a 90 % en peso de al menos una olefina sin otros grupos funcionales,
- g) entre el 10 y el 40 % en peso de ácido metacrílico y/o ácido acrílico
- h) del 0 al 25 % en peso de al menos un monómero diferente de f) y g), que lleva al menos un grupo funcional,
- con la condición de que la suma siempre dé como resultado el 100 % en peso.
- 40 9. Sistemas de embalaje de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizados porque los grupos ácidos en la cera de poliolefinas (B) están neutralizados al menos parcialmente con amoníaco.

10. Uso de sistemas de embalaje de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para empaquetar productos alimenticios.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el producto alimenticio se selecciona del grupo compuesto por queso, embutido y margarina.