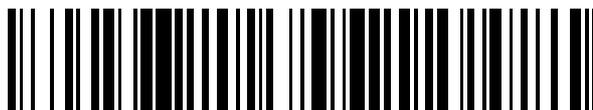


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 846**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 37/12 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2011 PCT/EP2011/058515**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11160912**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2011 E 11721312 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2585510**

54 Título: **Adhesivo de laminación de TPU**

30 Prioridad:

23.06.2010 DE 102010030437

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

01.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KINZELMANN, HANS-GEORG y
SCHMIDT, THORSTEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 670 846 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de laminación de TPU

5 La invención se refiere al uso de un adhesivo termofusible con una viscosidad de 10000 mPas a 150000 mPas a 140°C que contiene al menos el 75 % en peso de un poliuretano termoplástico (TPU) con un peso molecular promedio en número M_N de 5000 a 50000 g/mol como adhesivo para el pegado de sustratos de lámina. Los adhesivos usados no contendrán disolventes y permitirán una buena pegadura de láminas.

10 Los adhesivos de laminación para el pegado de sustratos en forma de lámina son en general conocidos. En particular han dado buen resultado los adhesivos a base de poliuretanos reactivos en la práctica. Por ejemplo, en el documento DE 102004018048 se describen adhesivos de PU que pueden producirse a base de prepolímeros de PU con grupos isocianato terminales. Estos prepolímeros presentan grupos isocianato terminales. Estos pueden emplearse para el pegado de láminas para dar materiales compuestos multicapa.

15 Estos adhesivos reactivos con grupos NCO tienen la desventaja de que en la capa de adhesivo, después de la producción de las láminas multicapa, pueden estar contenidos isocianatos monoméricos aún sin reaccionar. Si bien estos están contenidos solo en bajas cantidades, en cambio son fisiológicamente cuestionables. Pueden reaccionar con agua, pero dan entonces como resultado aminas primarias, en particular aminas aromáticas primarias. Sin embargo, los isocianatos de bajo peso molecular o aminas de bajo peso molecular no están firmemente unidos en la matriz de adhesivo, sino que pueden desplazarse, dado el caso, en el transcurso del tiempo hacia la lámina. Dado que los materiales de lámina de este tipo se emplean en cambio para la producción de envases para alimentos, este bajo porcentaje de sustancias capaces de migrar de este tipo es problemático.

20 Para evitar migraciones problemáticas de este tipo desde el punto de vista de la tecnología de los alimentos, en el documento WO 02/43956 se describen materiales laminados de envasado flexibles que solo contienen un bajo porcentaje de migraciones. En particular allí se describen poli- α -olefinas, poliésteres u otros materiales termoplásticos. Además se mencionan también como polímeros adicionales ésteres acrílicos, elastómeros sintéticos, EVA, polietileno así como otros copolímeros de vinilo. Dado que estos polímeros se producen sin isocianatos, consecuentemente tampoco están contenidas impurezas de este tipo.

25 Los adhesivos de este tipo tienen en cambio con frecuencia distintas desventajas en la adherencia y fuerza adhesiva con los sustratos. Estos adhesivos contienen en cambio también una serie de aditivos, por ejemplo resinas o plastificantes, que son necesarios para el procesamiento adecuado. Estos son en cambio aún de bajo peso molecular en relación con el polímero. A largo plazo es problemático que estos adyuvantes pueden migrar hacia las láminas pegadas. Se ha mostrado que las buenas propiedades de los polímeros que contienen grupos uretano o urea, no se consiguen sobre distintos sustratos.

30 El documento EP 1 323 800 describe una lámina multicapa que presenta una capa de polietileno, sobre esta capa una película de uretano termoplástica. Un lado con la película de uretano permitirá el pegado con sustratos polares, el otro lado de polietileno sirve como adhesivo para otro sustrato no polar. Ambas películas pueden coextruirse conjuntamente. Como fin de uso se describe el pegado de materiales para calzado.

35 En la producción de láminas compuestas se emplean con frecuencia procedimientos continuos. Las láminas en cintas, dado el caso, se estampan, recubren, pegan y después se enrollan y almacenan o confeccionan. A este respecto es necesario que el adhesivo solo se aplique en capas delgadas sobre las láminas. Este requisito se debe, por un lado, a motivos comerciales, dado que una cantidad de adhesivo elevada encarecería innecesariamente el producto, por otro lado, la aplicación de capa delgada es conveniente también desde el punto de vista industrial. En las capas más gruesas pueden observarse decoloraciones de las láminas. Además se consigue una adherencia posible como máximo con un grosor de capa determinable, con un grosor de capa más elevado, esta se empeora con frecuencia y se influye también negativamente en la flexibilidad de la lámina. Es objetivo de la presente invención por lo tanto proporcionar un adhesivo de poliuretano termoplástico, que es adecuado para su uso como adhesivo de laminación. A este respecto, el adhesivo podrá aplicarse en capas delgadas, además se evitarán los porcentajes sustancias que pueden migrar, perjudiciales para la salud, tales como disolventes, isocianatos, aminas aromáticas, monómeros de acrilato. Además, las láminas dotadas de una capa de adhesivo podrán almacenarse.

40 El objetivo se consigue mediante el uso de un adhesivo termofusible con una viscosidad de 10000 mPas a 150000 mPas a 140°C que contiene al menos el 75 % en peso de un poliuretano termoplástico (TPU) con un peso molecular medio promedio en número de 5000 a 50000 g/mol como adhesivo para el pegado de sustratos de lámina.

45 Otro objeto de la invención es un material compuesto de lámina que contiene una lámina de plástico y una lámina metalizada o de metal, que están unidas entre sí de forma plana mediante un adhesivo de TPU de acuerdo con un uso, de las formas de realización mencionadas anteriormente 1 a 6. Además otro objeto de la invención es un material compuesto de lámina de un sustrato de plástico y una lámina, que están unidos entre sí en al menos una zona de borde con un adhesivo de TPU de acuerdo con un uso, de las formas de realización mencionadas anteriormente 6 a 11. Preferentemente, el material compuesto de lámina se compone de una lámina flexible y un

sustrato de plástico, que están pegados entre sí mediante un adhesivo de poliuretano termoplástico en toda su superficie o en zonas parciales. A este respecto, los objetos pueden estar diseñados como lámina multicapa o como material compuesto de un sustrato de lámina y un recipiente de plástico conformado.

5 El adhesivo termofusible que va a usarse de acuerdo con la invención se compone a este respecto de los componentes de adhesivo en sí conocidos, un poliuretano termoplástico, estabilizadores, antioxidantes, agentes adherentes así como dado el caso materiales de relleno, pigmentos y/o pequeños porcentajes de resinas de pegajosidad.

10 Un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención debe contener al menos el 75 % en peso de un poliuretano termoplástico (TPU) con un peso molecular promedio en número M_N de 5000 a 50000 g/mol. Este no es reactivo. A este respecto, el poliuretano se compone de polioles y poliisocianatos. Pueden emplearse los materiales de partida conocidos, solo ha de garantizarse que el polímero ya no contiene ningún grupo NCO reactivo. Pueden emplearse por ejemplo polioles alifáticos, poliesterpolioles, polieterpolioles, polioles oleoquímicos, policarbonatopolioles para
15 construir el TPU.

Ejemplos de polioles alifáticos son etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexano-1,6-diol, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos o isómeros superiores. Igualmente son adecuados alcoholes altamente funcionales tales como ejemplo glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol así como éteres oligoméricos de
20 las sustancias mencionadas consigo mismas o en mezcla de dos o más de los éteres mencionados entre sí.

Un componente de polioli preferido son productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, los denominados poliéteres. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4
25 átomos de C. Son adecuados por ejemplo los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, butanodiol isoméricos, hexanodiol o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos. Asimismo son adecuados también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerina, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar o mezclas con los óxidos de alquileo mencionados para dar polieterpolioles. Los polieterpolioles se producen de manera conocida por el
30 experto en la materia mediante reacción del compuesto de partida a través de un átomo de hidrógeno reactivo con los óxidos de alquileo mencionados. Los polieteralcoholes de este tipo se encuentran comercialmente disponibles.

Otro grupo de polioles adecuados son los poliesterpolioles. Los poliesterpolioles de este tipo comprenden preferentemente los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales y
35 polifuncionales, preferentemente ácidos carboxílicos difuncionales y/o trifuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres pueden emplearse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes con alcoholes con preferentemente 1 a 3 átomos de C. Para la producción de poliesterpolioles de este tipo son adecuados en particular hexanodiol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos aromáticos o heterocíclicos o ambos. Pueden estar
40 dado el caso sustituidos, por ejemplo con grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos. Como ácidos policarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico o ácido graso trimérico o mezclas de dos o más de los mismos. Dado el caso pueden estar presentes cantidades secundarias de ácidos grasos monofuncionales en la mezcla de
45 reacción. Los poliésteres pueden presentar dado el caso un pequeño porcentaje de grupos terminales carboxilo.

50 También poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo a base de ϵ -caprolactona, también denominadas policaprolactonas, o de ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico, son igualmente adecuados.

Pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Los poliesterpolioles de este tipo pueden producirse
55 por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos al menos en parte olefinicamente insaturados con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Otros polioles adecuados dioles diméricos así como aceite de ricino y sus derivados.

También los polibutadienos hidroxifuncionales, tal como pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial
60 "Poly-bd", pueden emplearse para las composiciones de acuerdo con la invención como polioles. Igualmente son adecuados policarbonatopolioles.

Los polioles adecuados pueden presentar un peso molecular de 250 a 10000 g/mol. En particular son adecuados
65 dioles. Asimismo es posible sustituir porcentajes de los polioles por compuestos análogos aminofuncionales. Por ejemplo, pueden añadirse poliaminas secundarias difuncionales o poliéteres terminados en amina.

Es posible también emplear pequeñas cantidades de monoalcoholes. Estos alcoholes pueden añadirse para controlar el peso molecular. Con ello se hacen reaccionar grupos NCO en el extremo de cadena, sin aumentar esencialmente el peso molecular.

5 Isocianatos adecuados para la producción del TPU son poliisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Estos pueden seleccionarse por ejemplo de 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado (H12MDI, H6MDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetandiisocianato, di- y tetraalquilendifenilmetandiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del toluilendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, naftalin-1,5-diisocianato (NDI), butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), di-ciclohexilmetandiisocianato, 2,2,4-trimetil-hexan-2,3,3-trimetil-hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etileno-diisocianato, metilentrifeniltriisocianato (MIT), éster etílico de ácido ftálico-bis-isocianato, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianato-dodecano y diisocianato de ácido graso dimérico, diisocianato de éster de lisina, 4,4-diciclohexilmetano diisocianato, 1,3-ciclohexan- o 1,4-ciclohexandiisocianato.

Como isocianatos trifuncionales son adecuados aquellos isocianatos, que se generan mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo trifuncionales. Ejemplos de ello son productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI o aductos de diisocianatos y trioles de bajo peso molecular, tales como trimetilolpropano o glicerol.

Las cantidades de los grupos NCO y OH para la síntesis del TPU se seleccionan de modo que se convierte una relación de NCO:OH inferior a 1, por ejemplo de 0,75 a 0,99 : 1, en particular de 0,80 a 0,95 : 1. A este respecto se generan TPU, que presentan aún grupos OH adicionales. Otra forma de realización produce en primer lugar un producto previo que contiene NCO mediante reacción con una relación de NCO:OH superior a 1, por ejemplo de 1,02 a 1,2 : 1, este se hace reaccionar por completo después con monoalcoholes o monoaminas en el grupo terminal. A este respecto se generan extremos de cadena no funcionalizados.

30 Una forma de realización preferida de la invención emplea isocianatos aromáticos. Otra forma de realización preferida usa como polioli poliesterdioles.

Una forma de realización de la invención emplea en particular adhesivos termofusibles, que después de la aplicación como capa presentan una superficie pegajosa. Esta forma de realización puede respaldarse mediante la elección del TPU. Por ejemplo, un número elevado de grupos OH del polímero lleva a una pegajosidad elevada. Por este motivo, para los polímeros correspondientes se selecciona una relación de NCO:OH de 0,75 a 0,9 : 1, en particular por encima de 0,8:1. La pegajosidad puede respaldarse adicionalmente por aditivos, tal como se indica a continuación.

Otra forma de realización de la invención produce capas de adhesivo sobre una lámina, presentando la capas de adhesivo una superficie antiadherente. A este respecto, la capa de adhesivo puede apilarse contra la lámina de soporte. Una pegadura se consigue mediante pegado bajo presión y temperatura elevada con un segundo sustrato. Adhesivos adecuados para esta forma de realización no presentan pegajosidad, son antiadherentes.

Pueden emplearse los TPU mencionados anteriormente, la cualidad de antiadherencia puede verse afectada por la elección de los componentes de polímero. En particular, los constituyentes que llevan a una cristalinidad elevada del TPU, llevan a una mejora de la cualidad de antiadherencia. En particular se emplean poliesterpolioles como constituyente del TPU, por ejemplo más del 70 % en peso con respecto al componente de polioli o exclusivamente, de manera muy especialmente preferente aquellos que contienen ácidos policarboxílicos aromáticos. Además, mediante una relación de NCO:OH elevada, por ejemplo entre 0,85 :1 y 0,99 : 1, puede reducirse la pegajosidad superficial.

En una forma de realización muy preferida se añaden al componente de polioli durante la producción del TPU adicionalmente dioles y trioles alifáticos de cadena corta con menos de 8 átomos de C. La cantidad de los polioles de bajo peso molecular con respecto al componente de polioli polimérico asciende a del 0,5 al 10 % en peso, en particular entre el 1 y el 7 % en peso. Los TPU de este tipo presentan una cristalinidad elevada. Son adecuados en particular para un uso como adhesivo de la forma de realización con superficie antiadherente.

La reacción puede tener lugar mediante procedimientos conocidos y se producen así los polímeros de PU adecuados de acuerdo con la invención. Esto puede tener lugar por ejemplo a temperatura ambiente, pueden emplearse también temperaturas elevadas. Los compuestos de partida reaccionan en general de forma espontánea entre sí, pero también puede ser necesario que se añadan catalizadores, tales como compuestos organometálicos o compuestos de amina orgánicos. A este respecto son adecuados por ejemplo catalizadores a base de Sn o a base de aminas terciarias. Preferentemente, en cambio pueden evitarse catalizadores. En una forma menos preferida es también posible llevar a cabo la reacción en disolventes y después retirar el disolvente de la mezcla.

65 Se obtendrán TPU no reticulantes. Es decir, después de su producción, estos ya no contienen grupos NCO. Además, se prefiere cuando para la producción se emplean principalmente dioles y diisocianatos. Se obtienen

entonces en su mayor parte productos lineales que muestran un comportamiento termoplástico. Los poliuretanos adecuados de acuerdo con la invención pueden contener segmentos diferentes en la cadena de polímero, por ejemplo pueden estar contenidos segmentos duros y blandos. Pero pueden estar presentes también mezclas de TPU con diferentes composición química. El adhesivo termofusible contiene al menos el 75 % en peso de un poliuretano termoplástico (TPU) con un peso molecular promedio en número M_N de 5000 a 50000 g/mol. El peso molecular (promedio en número, M_N , tal como puede determinarse como a través de CPG frente a patrón de poliestireno) del TPU se encontrará entre 5000 y 50000 g/mol, en particular entre 10000 y 40000 g/mol.

Los adhesivos adecuados de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente también aditivos o sustancias aditivas adicionales. Ejemplos de ello son polímeros termoplásticos adicionales, estabilizadores, agentes adherentes, antioxidantes, así como dado el caso materiales de relleno, pigmentos y/o pequeños porcentajes de resinas de pegajosidad.

Como polímeros inertes adicionales pueden emplearse a este respecto elastómeros termoplásticos, poliamidas, copolímeros de etileno, poliolefinas o poliésteres. Ejemplos de elastómeros termoplásticos son copolímeros de bloque, que contienen uno o varios bloques de polivinilo aromáticos y al menos un bloque elástico como el caucho por ejemplo un bloque de poliestireno y un bloque de polibutadieno o poliisopreno esencialmente de tipo caucho. Para mejorar la estabilidad térmica puede hidrogenarse en parte o completamente el bloque de polibutadieno o poliisopreno. Los copolímeros de bloque de este tipo se ofrecen como copolímero de S-B-S (estireno-butadieno-estireno), como copolímero de S-I-S (estireno-isopreno-estireno) o como copolímero de S-E-B-S (estireno-etileno-butadieno-estireno) por distintos fabricantes.

Ejemplos de otros polímeros adicionales son polímeros de etileno-acetato de vinilo. Tales EVA son conocidos por el experto y pueden obtenerse en distintos pesos moleculares. Es igualmente posible que estos EVA presenten grupos funcionales, que influyen por ejemplo en la compatibilidad o la polaridad del polímero. Pueden añadirse también poliésteres, siempre que estos muestren un comportamiento termoplástico. A este respecto, los porcentajes alifáticos en el poliéster aumentan la flexibilidad del polímero, los constituyentes aromáticos aumentan la resistencia.

En principio ha de garantizarse que los polímeros adicionales sean compatibles con el TPU y también que no se separen en el adhesivo fundido. Un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención contiene al menos el 75 % en peso de TPU, con respecto a la suma de los polímeros, preferentemente al menos el 85 % en peso, en particular más del 97 % en peso de polímeros de TPU.

Un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención puede contener también agentes adherentes. A este respecto puede tratarse también de sustancias reactivas, que pueden reaccionar con la superficie del sustrato.

Ejemplos de agentes adherentes adecuados son silanos organofuncionales, tales como silanos hidroxifuncionales, (met)acriloxifuncionales, mercaptofuncionales, aminofuncionales o epoxifuncionales, que contienen adicionalmente sustituyentes de silano hidrolizables. Ejemplos de silanos mercaptofuncionales son 3-mercapto propiltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Ejemplos de silanos (met)acriloxifuncionales son 3-acriloxipropiltrialcoxisilano o 3-metacriloxipropiltrialcoxisilano. Ejemplos de silanos epoxifuncionales son 3-glicidiloximetiltrimetoxisilano, 3-glicidiloximetiltriethoxisilano o 2-glicidioxetiltrimetoxisilano. Ejemplos aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N,N-di(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-N'-(2-aminoetil)-3-aminopropiltri-metoxisilano, bis-(triethoxisililpropil)-amina, N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano o mezclas de los mismos. Compuestos adecuados de manera correspondiente son igualmente los derivados de etoxi o propoxi análogos, asimismo derivados de alquildialcoxi o los derivados sustituidos en lugar del grupo propilo respectivo con otro grupo alquilo. Además, como componente de agente adherente pueden usarse también condensados de los aminosilanos mencionados anteriormente. Los agentes adherentes de este tipo son conocidos en la bibliografía. Estos pueden experimentar una reacción química dado el caso con los sustratos.

Los agentes adherentes mencionados anteriormente se emplean en el adhesivo en cantidades entre el 0 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 3 % en peso.

Además, al adhesivo termofusible pueden añadirse estabilizadores habituales. Se trata de compuestos que protegen los polímeros durante el procesamiento antes de la descomposición. Puede tratarse de antioxidantes, estabilizadores frente a la humedad o agentes fotoprotectores. Estos se agregan habitualmente en cantidades hasta el 3 % en peso, preferentemente en cantidades de hasta el 0,1 al 2,0 % en peso al adhesivo termofusible.

Como constituyente adicional, un adhesivo termofusible adecuado de acuerdo con la invención puede contener pequeñas cantidades de resinas de pegajosidad. La resina provoca una pegajosidad adicional. Se trata a este respecto por ejemplo de resinas que tienen un punto de reblandecimiento de 70 a 130 °C (método de anillo y bola, norma DIN 52011). A este respecto puede tratarse por ejemplo de resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos o así como resinas de KW modificadas o hidrogenadas. Otros ejemplos son alcohol hidroabiético y sus ésteres; resinas naturales modificadas; ésteres alquílicos de colofonia dado el caso parcialmente hidrogenada; resinas terpénicas así como derivados hidrogenados de los mismos; copolímeros de ácido acrílico, preferentemente

copolímeros de estireno-ácido acrílico y resinas a base de resinas de hidrocarburos funcionales. Las resinas de este tipo pueden emplearse en una cantidad del 0 al 15 % en peso con respecto al adhesivo total, preferentemente se emplean sin embargo del 0 o hasta el 5 % en peso. Las resinas son menos adecuadas cuando la forma de realización se selecciona como adhesivo antiadherente.

En una forma de realización menos preferida es también posible añadir al adhesivo colorantes, pigmentos o materiales de relleno. La cantidad ascenderá a este respecto a menos del 10 % en peso. En particular, el adhesivo de acuerdo con la invención preferentemente no contendrá ningún disolvente, plastificante o cera, para influir en la viscosidad. También es posible producir adhesivos termofusibles adecuados con adición de resinas. No pueden estar contenidos en particular aquellos compuestos que pueden migrar y de este modo pueden difundirse desde el adhesivo hacia capas adyacentes.

El uso de la presente invención se refiere a un adhesivo termofusible. Este contiene al menos el 75 % en peso de uno o varios poliuretanos termoplásticos. Otra forma de realización puede adicionalmente hasta el 20 % en peso de polímeros termoplásticos adicionales, del 0,2 y al 5 % en peso de agentes adherentes, hasta el 2 % en peso de estabilizadores, así como hasta el 15 % en peso de resinas, dando como resultado la suma de los constituyentes el 100%. Los adhesivos adecuados de acuerdo con la invención tienen una viscosidad de 10000 mPas a 150000 mPas a 140°C. En particular la viscosidad ascenderá de 40000 a 80000 mPas (según la norma EN ISO 2555; cabeza de medición de esfera/placa, 140°C, velocidad de corte 50 s⁻¹). Viscosidades bajas son favorables para el uso de acuerdo con la invención, para obtener un grosor de capa delgado del adhesivo. A este respecto, los sustratos se cargan poco térmicamente mediante la baja capacidad calorífica de esta capa de adhesivo.

En particular el adhesivo puede estar libre de resinas. Además, un adhesivo adecuado como capa de adhesivo pegada está esencialmente libre de sustancias de bajo peso molecular, es decir, no contienen constituyentes capaces de migrar. También posibles grupos NCO residuales han ya reaccionado durante la producción de los TPU.

Como constituyentes capaces de migrar, que en general son de bajo peso molecular, se entienden por ejemplo sustancias que presentan un peso molecular de menos de 1000 g/mol. Estos constituyentes pueden migrar o bien por sí mismos o bien pueden extraerse en soluciones acuosas o soluciones acuosas con constituyentes orgánicos, por ejemplo soluciones alcohólicas, del adhesivo. Mediante la elección de los TPU adecuados de acuerdo con la invención es posible que se limite o pueda evitarse por completo el uso de compuestos de bajo peso molecular de este tipo.

Los adhesivos adecuados de acuerdo con la invención se emplean preferentemente como adhesivo de laminación para el pegado de láminas flexibles. Pueden emplearse a este respecto las láminas conocidas o sustratos en forma de cinta. Estos pueden componerse por ejemplo de láminas de metal, láminas de papel y/o láminas de plástico como lámina monocapa o multicapa. Estas pueden estar impresas o recubiertas. Estas láminas pueden estar o bien laminadas entre sí, es también posible pegarlas sobre otros sustratos, tales como en particular plásticos, como sustratos conformados.

A este respecto es posible que la superficie de los sustratos se mecanice antes del pegado. Es habitual una limpieza de constituyentes sueltos adherentes. Además, es posible activar dado el caso las superficies, por ejemplo mediante tratamiento previo por plasma o corona, o se aplican imprimaciones sobre un sustrato. En particular, en el caso del uso de los adhesivos de acuerdo con la invención no es necesario un uso de imprimaciones.

Los sustratos pueden estar recubiertos o impresos sobre la superficie. A este respecto, la superficie impresa puede recubrirse con el adhesivo, o se pega una lámina impresa como segunda superficie de sustrato contra una superficie recubierta con el adhesivo. De acuerdo con la invención es ventajoso cuando el adhesivo es incoloro y transparente. Una posible imagen de impresión no debería verse afectada. El grosor de capa del adhesivo ascenderá a este respecto a entre 0,5 y 100 µm, en particular a 20 µm preferentemente de 1 a 10 µm, en particular por debajo de 5 µm.

A este respecto, el adhesivo termofusible se calienta hasta una temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente de 100°C a 180°C. A este respecto se vuelve líquido y puede aplicarse en una capa delgada sobre un sustrato. A este respecto, pueden llevarse a cabo los procedimientos de aplicación conocidos tales como laminación, aplicación con rasqueta o aplicación con tobera ranurada. La viscosidad del adhesivo se adapta al procedimiento de aplicación. El experto puede ajustar, observando la estabilidad térmica del adhesivo termofusible una temperatura de aplicación y con ello una viscosidad adaptada del adhesivo termofusible. Una forma de realización de la invención trabaja de modo que inmediatamente después de la aplicación de la capa de adhesivo se aplica una segunda lámina como sustrato adicional sobre la superficie recubierta y se pegan mediante presión entre sí.

Otra forma de realización se lleva a cabo de modo que se recubre por completo o en parte una lámina con un adhesivo. A este respecto se aplica un adhesivo en una composición no pegajosa, y después del enfriamiento se genera una capa no pegajosa. Esta no es adherente. Un sustrato así recubierto puede almacenarse, también como lámina enrollada. Este puede desenrollarse de nuevo para el procesamiento adicional. Bajo la acción de calor, se

activa la capa de adhesivo y puede pegarse después con una segunda lámina de sustrato igual o diferente bajo presión.

5 Por un recubrimiento antiadherente o no adherente se entenderá que una capa de adhesivo puede almacenarse sin capa de protección en una lámina de soporte adicional. A este respecto, una capa de adhesivo está situada opuesta a una capa de lámina. Las capas de este tipo pueden separarse entre sí sin gran adherencia.

10 Como prueba para cualidad de antiadherencia en el sentido de la invención se entiende un procedimiento en el que un sustrato de lámina recubierto, por ejemplo una lámina de poliéster, se recubre con un adhesivo de acuerdo con la invención con aproximadamente 10 μm . Esta capa de adhesivo se enfría y se presiona una superficie de 100 cm^2 contra un sustrato de lámina igual no recubierto. Se aplica una presión de 10 a durante 24 horas. Después se separarán las capas tirando a mano. A este respecto se observa una separación adhesiva, no se produce ninguna rotura de lámina del sustrato o una fractura cohesiva.

15 Los sustratos recubiertos de esta manera de acuerdo con la invención pueden procesarse adicionalmente en la producción de materiales laminados y materiales compuestos. Para ello se prensan en caliente estos con un sustrato adicional. Por ello se entiende que la capa de adhesivo del sustrato recubierto se reactiva por calor y mediante presión se une de forma plana con el otro sustrato y a continuación tiene lugar el endurecimiento. La temperatura ascenderá a este respecto a entre 80 y 180°C. La presión de compresión durante el proceso del prensado en
20 caliente se encuentra, dependiendo de la máquina y en función de los materiales laminados o materiales compuestos que van a producirse, habitualmente en el intervalo de 5 a 200 bar. El ajuste de la presión óptima para la combinación respectiva se encuentra en el campo de experiencia del experto en la materia.

25 Es objeto de la invención también un material compuesto de lámina producido a partir de al menos una lámina y un sustrato de plástico, que están pegados con una capa de adhesivo de un adhesivo de laminación adecuado de acuerdo con la invención, que está construido en TPU. Se trata a este respecto de las láminas o láminas multicapa flexibles conocidas de materiales de plástico, que son adecuadas para envases. Dado el caso, pueden estar contenidas también otras capas adicionales, tales como capas metalizadas o capas de SiOx. Como segundo sustrato, puede pegarse una lámina de plástico o una lámina de metal puede o se pegan láminas multicapa como
30 sustrato. A este respecto se unen entre sí al menos dos capas con el adhesivo de laminación correspondiente. En una forma de realización adicional se pega una lámina (multicapa) con un sustrato de plástico conformado. Este puede ser sólido o también presentar propiedades flexibles.

35 Los adhesivos adecuados de acuerdo con la invención presentan una buena adhesión a los sustratos. Por ejemplo, las láminas a base de poliésteres, poliolefinas, poliamidas o etileno-acetato de vinilo muestran una buena adherencia con el adhesivo. Asimismo, sustratos sólidos, por ejemplo de poliestireno, pueden pegarse adecuadamente. En particular la adherencia con las láminas de aluminio o superficies es muy buena. En una forma de realización se pegan entre sí los sustratos por completo mediante TPU pegajoso. De este modo pueden obtenerse láminas de material compuesto multicapa estables.

40 Según otra forma de realización de la invención, se pegan dos sustratos solo en una o varias zonas de borde. A este respecto, estas zonas se seleccionan por ejemplo de modo que tiene lugar una pegadura en sí cerrada de los sustratos entre sí, por ejemplo en forma de un anillo. A este respecto, de manera correspondiente a esta forma de realización, se pegan por ejemplo una lámina multicapa ya conformada espacialmente o un sustrato sólido, por
45 ejemplo en forma de escudilla, con una lámina recubierta de acuerdo con la invención. A este respecto, el adhesivo termofusible adecuado de acuerdo con la invención puede estar aplicado sobre una zona de pegadura predeterminada. Esta se sella entonces con el cuerpo de lámina conformado.

50 Una forma de realización selecciona el adhesivo de modo que se observa una fractura adhesiva. A este respecto, pueden separarse entonces los sustratos pegados. En una forma de realización adicional, el adhesivo adecuado de acuerdo con la invención se selecciona de modo que la cohesión de la capa de adhesivo es menor que la adhesión. Con ello es posible separar mecánicamente entre sí los dos sustratos pegados. Puede observarse una fractura cohesiva de la capa de adhesivo. A este respecto, después de la separación se obtienen dos superficies, que presentan una propiedad de pegajosidad. Se obtienen superficies que pueden volver a pegarse. Dado que estas
55 zonas de borde están dispuestas una sobre otra por ejemplo debido a la forma del embalaje, estas pueden pegarse fácilmente entre sí. El material compuesto de lámina, que está pegado mediante un adhesivo de TPU de acuerdo con la invención, puede confeccionarse por lo tanto para dar envases, que presentan un cierre que puede volver a cerrarse. Estas formas de realización se denominan habitualmente adhesivo de sellado.

60 El adhesivo de laminación adecuado de acuerdo con la invención contiene TPU, que no contienen isocianatos o grupos isocianato reactivos. Además, mediante el control de reacción se garantiza que tampoco estén contenidos productos de hidrólisis de isocianatos con agua, en particular aminas aromáticas primarias. El TPU de acuerdo con la invención es un adhesivo termofusible, es decir, está libre de disolventes orgánicos o plastificantes. Es posible seleccionar los aditivos adicionales de modo que estos aditivos presenten un peso molecular más alto. De esta
65 manera se incorporan de manera estable en la matriz de adhesivo, es decir, no presentan o solo presentan una capacidad de difusión reducida. Por lo tanto, los materiales compuestos de lámina de láminas pegadas con un

adhesivo de laminación de acuerdo con la invención son adecuados para emplearse como envase para artículos sensibles, por ejemplo alimentos o artículos médicos.

5 Los sustratos de lámina producidos de acuerdo con la invención pueden emplearse para distintos tipos de envases. A este respecto puede tratarse de envases para alimentos, envases para fines médicos u otros envases de lámina. Es también posible esterilizar los sustratos pegados de acuerdo con la invención después de la producción de objetos de envasado. Esto puede tener lugar por ejemplo mediante irradiación. Mediante la elección del TPU puede establecerse también que no se produce deslaminación por la humedad.

10 En particular, la presente invención se refiere a:

15 1. Uso de un adhesivo termofusible con una viscosidad de 10000 mPas a 150000 mPas a 140°C que contiene al menos el 75 % en peso de un poliuretano termoplástico (TPU) con un peso molecular promedio en número M_N de 5000 a 50000 g/mol como adhesivo para el pegado de sustratos de lámina.

20 2. Uso según la forma de realización 1, caracterizado por que el adhesivo termofusible contiene adicionalmente hasta el 25 % en peso de aditivos y sustancias aditivas.

25 3. Uso según la forma de realización 1, caracterizado por que el adhesivo termofusible está libre de disolventes, plastificantes, ceras y resinas.

30 4. Uso según una de las formas de realización 1 a 3, caracterizado por que el poliuretano termoplástico se produce a partir de poliisocianatos y poliesterdioles aromáticos con una relación de NCO:OH de 0,75 a 0,99 : 1.

35 5. Uso según una de las formas de realización 1 a 4, caracterizado por que el grosor de capa del adhesivo aplicado es inferior a 20 μm .

40 6. Uso según una de las formas de realización 1 a 5, caracterizado por que el poliuretano termoplástico contiene poliesterpoliololes como componente de polioliol.

45 7. Uso según la forma de realización 6, caracterizado por que el poliuretano termoplástico contiene adicionalmente del 0,5 al 10 % en peso de dioles y/o trioles alifáticos con hasta 8 átomos de C.

50 8. Uso según la forma de realización 6, caracterizado por que el adhesivo termofusible enfriado es antiadherente después de la aplicación como capa.

55 9. Uso según la forma de realización 8, caracterizado por que una capa del adhesivo termofusible pegada por ambos lados puede separarse mediante fractura cohesiva.

60 10. Uso según la forma de realización 6 a 9, caracterizado por que la relación de NCO-OH es de 0,85 - 0,99 : 1.

65 11. Uso según la forma de realización 1 a 10, caracterizado por que una capa de adhesivo puede activarse térmicamente.

70 12. Material compuesto de lámina que contiene una lámina de plástico y una lámina metalizada o de metal, que están unidas entre sí de forma plana mediante un adhesivo de TPU de acuerdo con un uso según la forma de realización 1 a 6.

75 13. Material compuesto de lámina de un sustrato de plástico y una lámina, que están unidos entre sí en al menos una zona de borde con un adhesivo de TPU de acuerdo con un uso según la forma de realización 6 a 11.

80 14. Material compuesto de lámina según la forma de realización 13, caracterizado por que las láminas en la capa de pegadura pueden separarse mediante fractura cohesiva.

85 15. Material compuesto de lámina según una de las formas de realización 12 a 14 para la producción de envases para alimentos o en la industria farmacéutica.

Ejemplos:

90 Ejemplo 1

Un PU termoplástico terminado en OH producido a partir de un poliéster (ácido isoftálico, ácido adípico, dietilenglicol, índice de OH 138) 77,4% se hace reaccionar en la masa fundida con MDI 22,6% , NCO:OH 0,95:1.

Peso molecular: 20000 g/mol (CPG)

95 Viscosidad: 50000 mPas (cono/placa, 140°C, velocidad de corte 50 s^{-1})

Ejemplo 2

Un PU termoplástico terminado en OH producido a partir de un poliéster (ácido isoftálico, ácido adípico, dietilenglicol, índice de OH 64) 89,7% se hace reaccionar en la masa fundida con MDI 10,3% , NCO:OH 0,8:1.

5 Peso molecular: 10000 g/mol (CPG)

Viscosidad: 15000 mPas (cono/placa, 140°C, velocidad de corte 50)

Ejemplo 3

10 A partir de un TPU según el Ejemplo 1 se produce junto con un 0,5% de un aminosilano y un 0,5 % de un estabilizador (Irganox 1010) un adhesivo termofusible.

A partir de los adhesivos de los Ejemplos 1 a 3 se producen materiales compuestos de lámina.

- 15 a) Al contra lámina de PE
 b) OPP contra lámina de OPP met.
 c) PA contra lámina de OPP

Laminación en el laboratorio con aproximadamente 7 g/m² o con aproximadamente 3 g/m²

20 Se generan compuestos estables con óptica adecuada. La adherencia de material compuesto en el caso de a) asciende a (7g/m²) : 6,5 N/15 mm. La adherencia de material compuesto en el caso de b) asciende a (7g/m²) : 2,5 N/15 mm. La adherencia de material compuesto se mide con una máquina de ensayo de tracción de tipo Instron 4301.

25 A este respecto se producen probetas de 15 mm de anchura y se miden con una velocidad de rotura de 100 mm/min a 25°C. El ángulo de tracción asciende a 90°.

Ejemplo 4

30 Un PU termoplástico terminado en OH producido a partir de un poliéster (ácido isoftálico, ácido adípico, dietilenglicol, índice de OH 138) 77,0% y el 0,7 % hexanodiol se hace reaccionar en la masa fundida con MDI en una relación de NCO:OH de 0,95:1.

35 El adhesivo se aplica en el laboratorio con 10 µm sobre una lámina de poliéster (aproximadamente 30 µm) y después del enfriamiento se coloca contra una lámina de poliéster igual y se presiona y almacena durante 24 h a 23°C con 10.

40 Después del almacenamiento, las láminas pueden separarse a mano sin rotura de lámina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un adhesivo termofusible con una viscosidad de 10000 mPas a 150000 mPas a 140°C que contiene al menos el 75 % en peso de un poliuretano termoplástico (TPU) con un peso molecular promedio en número M_N de 5000 a 50000 g/mol como adhesivo para el pegado de sustratos de lámina.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el adhesivo termofusible contiene adicionalmente hasta el 25 % en peso de aditivos y sustancias aditivas.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el adhesivo termofusible está libre de disolventes, plastificantes, ceras y resinas.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el poliuretano termoplástico se produce a partir de poliisocianatos y poliesterdioles aromáticos con una relación de NCO:OH de 0,75 a 0,99 : 1.
- 15 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el grosor de capa del adhesivo aplicado es inferior a 20 μm .
- 20 6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el poliuretano termoplástico contiene poliesterpolioles como componente de polioli.
7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que el poliuretano termoplástico contiene adicionalmente del 0,5 al 10 % en peso de dioles y/o trioles alifáticos con hasta 8 átomos de C.
- 25 8. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que el adhesivo termofusible enfriado es antiadherente después de la aplicación como capa.
9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado por que una capa del adhesivo termofusible pegada por ambos lados puede separarse mediante fractura cohesiva.
- 30 10. Uso según la reivindicación 6 a 9, caracterizado por que la relación de NCO-OH es de 0,85 - 0,99 : 1.
11. Uso según la reivindicación 1 a 10, caracterizado por que una capa de adhesivo puede activarse térmicamente.
- 35 12. Material compuesto de lámina que contiene una lámina de plástico y una lámina metalizada o de metal, que están unidas entre sí de forma plana mediante un adhesivo de TPU de acuerdo con un uso según la reivindicación 1 a 6.
- 40 13. Material compuesto de lámina de un sustrato de plástico y una lámina, que están unidos entre sí en al menos una zona de borde con un adhesivo de TPU de acuerdo con un uso según la reivindicación 6 a 11.
14. Material compuesto de lámina según la reivindicación 13, caracterizado por que las láminas en la capa de pegadura pueden separarse mediante fractura cohesiva.
- 45 15. Material compuesto de lámina según una de las reivindicaciones 12 a 14 para la producción de envases para alimentos o en la industria farmacéutica.