

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 104**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2007 PCT/EP2007/060190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2008 WO08071470**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007 E 07820585 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2089450**

54 Título: **Adhesivo para laminación de poliuretano**

30 Prioridad:

14.12.2006 DE 102006059464

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

18.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOLLBACH, GUIDO y
SAUER, RENE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 682 104 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 para laminación de poliuretano

5 La invención se refiere a un adhesivo de poliuretano reactivo frente a NCO que es adecuado para pegar películas. Las películas multicapa pegadas presentan un porcentaje reducido de aminas aromáticas primarias durante el almacenamiento y tras el procesamiento posterior.

10 Generalmente, los adhesivos para laminación son conocidos en la industria. A este respecto, se trata de adhesivos que contienen disolvente o sin disolvente, que reticulan o que fraguan físicamente, que sirven para pegar entre sí sustratos finos y planos como, por ejemplo, películas de plástico, películas de metal, papel o cartonajes. A este respecto, resulta esencial que la flexibilidad de los estratos finos individuales solo se reduzca poco por el pegado. Por la selección de los estratos de lámina individuales, es posible influir en las propiedades determinadas de estas películas multicapa, en particular la permeabilidad al agua, a otros líquidos, resistencia a los productos químicos, permeabilidad al oxígeno u otros gases.

15 Además, se conoce que a partir de tales películas multicapa se elaboran envases. En tales envases pueden envasarse, por ejemplo, alimentos en forma sólida, pastosa o líquida. Además, también pueden envasarse objetos de primera necesidad, por ejemplo, cubiertos de plástico. Además, tales envases también son adecuados para alojar materiales u objetos médicos.

20 A partir de los ámbitos de aplicación anteriormente mencionados, se deduce que de los envases no debe migrar a ser posible ninguna sustancia de bajo peso molecular a la mercancía envasada. A este respecto, puede tratarse de sustancias que perjudican el sabor o las sustancias correspondientes tienen un efecto perjudicial para la salud durante la incorporación. En el caso de tales sustancias, puede tratarse, en caso de láminas pegadas con poliuretanos, en particular de productos de degradación de los productos precursores de isocianato utilizados, por ejemplo, de los poliisocianatos hidrolizados. A este respecto, a partir de tales productos precursores de poliisocianato pueden producirse aminas primarias, en particular aminas aromáticas primarias. Se sabe que estas perjudican la salud. Por este motivo, existen distintas normas que establecen un contenido máximo de tales aminas aromáticas primarias en películas adecuadas para el envase.

25 En el caso de los adhesivos de poliuretano, es habitual que se utilicen isocianatos de bajo peso molecular durante la síntesis. A este respecto, por razones químicas, no se puede evitar que también estén contenidos pequeños porcentajes de isocianatos monoméricos en el adhesivo. Otro grupo de adhesivos de PU añade isocianatos oligoméricos al adhesivo para mejorar propiedades determinadas. Estos deberían reaccionar con reticulantes, por ejemplo, polioles, o con agua para dar como resultado así un adhesivo reticulado. A este respecto, en este caso, también se conservan en el adhesivo porcentajes de isocianatos oligoméricos tras el pegado. Por la acción de la humedad en el caso de un almacenamiento prolongado de tales objeto, se conoce que tales grupos isocianato reaccionan y, puesto que solo están presentes pequeños porcentajes de grupos isocianato, estos reaccionan entonces para formar grupos amino. Con el tiempo, tales aminas primarias pueden migrar entonces al entorno. Este es el caso en particular en productos de hidrólisis de bajo peso molecular.

30 Si se utilizan prepolímeros de poliisocianato de alto peso molecular, sin embargo, durante la esterilización frecuentemente necesaria de las películas, es posible que durante el proceso se formen grupos amino por retroreacción hidrolítica a partir de los grupos uretano o urea formados durante la reticulación. Tales procesos hidrolíticos se conocen en particular en el caso de una esterilización bajo la influencia de la humedad y a temperatura elevada. A este respecto, también se producen entonces aminas primarias aromáticas que pueden migrar al material.

35 En particular en el sector del envasado, especialmente en el caso de envases de alimentos, tales migraciones son indeseadas. Para evitar las desventajas anteriormente expuestas, el documento EP-A 0 118 065 propone preparar prepolímeros de poliuretano en un procedimiento de dos fases. En este sentido, en una primera fase, se hace reaccionar un diisocianato monocíclico con un alcohol polifuncional y, a continuación, en una segunda etapa, se hace reaccionar un diisocianato con alcoholes polifuncionales con un exceso de isocianato en presencia del prepolímero preparado en la primera etapa. La mezcla así preparada presenta un porcentaje reducido de isocianatos monoméricos.

40 El documento DE-A 34 01 129 se refiere a un procedimiento para preparar prepolímeros de poliuretano, en el que alcoholes polifuncionales se hacen reaccionar primero con el grupo isocianato que reacciona más rápidamente de un diisocianato asimétrico obteniendo el grupo que reacciona más lentamente, los productos de reacción se unen entonces a un diisocianato simétrico, cuyos grupos isocianato reaccionan más rápidamente que los grupos que reaccionan lentamente del compuesto isocianato multifuncional mencionado en primer lugar. Los prepolímeros de poliuretano descritos presentan del mismo modo un porcentaje reducido de isocianatos aromáticos monoméricos.

45 El documento DE-A 0 019 120 se refiere a un procedimiento para preparar superficies textiles elásticas resistentes a la intemperie. Para ello, se propone un procedimiento de dos fases, en el que, en una primera fase, se hace

reaccionar diisocianato de toluileno (TDI) con al menos cantidades equimolares de un poliol y el producto de reacción obtenido se hace reaccionar a continuación con diisocianato de difenilmetano (MDI) y un poliol. Los aglutinantes de poliuretano así obtenibles son capaces, como adhesivo, de curar con agua o con humedad ambiental. El procedimiento descrito da como resultado productos con una viscosidad relativamente baja, pero todavía está presente un contenido de diisocianato libre y volátil y solo se puede reducir si se aplican métodos que requieren tiempo y consumen energía para eliminar diisocianato volátil y excedente, por ejemplo, una destilación por capa fina.

Por este motivo, la presente invención se ha fijado el objetivo de poner a disposición adhesivos de poliuretano que, tras la reticulación, produzcan un adhesivo que presente un porcentaje reducido de aminas primarias, en particular de aminas aromáticas primarias, en el caso de almacenamiento prolongado o en el caso de esterilización.

El objetivo se resuelve por que se pone a disposición un adhesivo de poliuretano para laminar películas, conteniendo el adhesivo de PU al menos un prepolímero de poliuretano reactivo frente a NCO y/o poliisocianatos, siendo líquido el adhesivo de PU a temperatura ambiente, conteniendo el adhesivo de PU entre el 0,5 y el 20 % en peso de un compuesto de bajo peso molecular (A), que contiene un grupo reactivo frente a grupos amino primarios, seleccionado de grupos epoxi o poliésteres oligoméricos de ácidos carboxílicos insaturados.

Además, la invención se refiere a facilitar un procedimiento para preparar películas multicapa, que solo contienen un porcentaje reducido de aminas aromáticas primarias capaces de migración. Además, la invención se refiere al uso de tales adhesivos de poliuretano como adhesivo para laminación.

Los adhesivos de poliuretano se conocen en general. Estos también se utilizan para laminar películas multicapa. En el caso de los adhesivos adecuados de acuerdo con la invención, se trata de adhesivos de poliuretano de 1 componente o de adhesivos de poliuretano de 2 componentes. Los adhesivos son líquidos a temperatura ambiente. Los adhesivos pueden contener disolventes, pero preferentemente están libres de disolvente. La reticulación de los adhesivos de poliuretano adecuados de acuerdo con la invención se basa en la reacción de grupos reactivos frente a NCO, en particular grupos NCO aromáticos, con grupos funcionales H-ácidos, por ejemplo, grupos OH, grupos amino o grupos carboxilo. Un método de reticulación alternativo consiste en que los grupos NCO reaccionan con humedad del adhesivo aplicado, del sustrato o del entorno formando grupos urea. Se conocen estas reacciones de reticulación, y también pueden transcurrir en paralelo. Para acelerar tales reacciones, habitualmente están presentes catalizadores en el adhesivo, por ejemplo, catalizadores de amina o de estaño.

Pueden utilizarse los poliisocianatos de barniz o de adhesivo conocidos, tratándose de poliisocianatos con dos o más grupos isocianato. Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- o 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de di- y tetraalquilendifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3- o 1,4-fenileno, diisocianato de tolueno (TDI), ciclohexano de 1-metil-2,4-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, triisocianato de metilentrifenilo (MIT), éster etílico del ácido ftálico-bis-isocianato, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dímero.

Como isocianatos al menos trifuncionales son adecuados poliisocianatos que se preparan por la trimerización o la oligomerización de diisocianatos o por la reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo o grupos amino. Ejemplos comerciales disponibles son productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI, o aductos de diisocianatos y trioles de bajo peso molecular, como trimetilolpropano o glicerina.

En principio, pueden utilizarse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, pero son adecuados en particular isocianatos aromáticos. Los adhesivos de PU de acuerdo con la invención pueden contener los isocianatos reaccionados como prepolímeros de PU o contienen al menos proporcionalmente isocianatos oligoméricos de bajo peso molecular.

De acuerdo con la invención, los adhesivos de PU deberían contener al menos un poliol. A este respecto, puede tratarse de un poliol individual o preferentemente de una mezcla de varios polioles. Polioles adecuados son alcoholes alifáticos y/o aromáticos con 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios.

Entre los alcoholes alifáticos adecuados se incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-hexanodiol, 1,8-octanodiol y sus homólogos o isómeros superiores. Asimismo, son adecuados alcoholes de mayor funcionalidad como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita así como éter oligomérico de las sustancias mencionadas.

- Preferentemente, como componentes de poliol se utilizan productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. Son adecuados, por ejemplo, los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, hexanodiolos o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de dos o más de los mismos. Aparte de eso, también son adecuados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, como glicerina, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritrita o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de los mismos, con los óxidos de alquileo mencionados para formar polioles de poliéster. Otros polioles convencionales en el marco de la invención se preparan por polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF).
- Asimismo, para su utilización como componentes de poliol son adecuados poliéteres que se han modificado mediante polímeros de vinilo. Los productos de este tipo son obtenibles, por ejemplo, al polimerizarse estireno- o acrilnitrilo, o su mezcla, en presencia de poliéteres.
- Otros polioles adecuados son polioles de poliéster. Ejemplos de ello son polioles de poliéster que se producen por la reacción de alcoholes de bajo peso molecular, en particular de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona.
- Otros polioles de poliéster adecuados pueden prepararse mediante policondensación. Los polioles de poliéster de este tipo comprenden preferentemente los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales, y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales y/o trifuncionales, o anhídridos de ácidos policarboxílicos. Para preparar polioles de poliéster de este tipo son adecuados, en particular, hexanodiol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-bunatotiol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol. También pueden añadirse porcentajes de alcoholes trifuncionales.
- Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Pueden estar sustituidos, dado el caso, por grupos alquilo, grupos alquileo, 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 del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero o ácido graso trímero, o mezclas de dos o más de los mismos. Dado el caso, también pueden añadirse porcentajes de ácidos tricarboxílicos.
- Sin embargo, también pueden usarse polioles de poliéster de origen oleoquímico. Los polioles de poliéster de este tipo pueden prepararse, por ejemplo, mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa olefinicamente insaturada al menos en parte, que contiene ácidos grasos, con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C, y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido para formar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Otros polioles adecuados son polioles de policarbonato y dioles dímeros (empresa Henkel), así como aceite de ricino, y sus derivados. También los polibutadienos hidroxifuncionales, como son obtenibles, por ejemplo, con el nombre comercial «Poly-bd», pueden utilizarse como polioles para las composiciones de acuerdo con la invención.
- Asimismo, como componentes de poliol son adecuados poliacetales. Por poliacetales se entienden compuestos como los que son obtenibles a partir de glicoles, por ejemplo, dietilenglicol o hexanodiol, o su mezcla con formaldehído. Los poliacetales utilizables en el marco de la invención pueden obtenerse asimismo mediante la polimerización de acetales cíclicos. Además, como polioles son adecuados policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse, por ejemplo, por la reacción de dioles, como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1-6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, o mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo, o fosfeno. Asimismo, son adecuados hidroxieésteres de polilactonas. Otro grupo de polioles pueden ser polioles de poliuretano con funcionalidad OH.
- Asimismo, como componente de poliol son adecuados poliacrilatos que portan grupos OH. Estos poliacrilatos son obtenibles, por ejemplo, mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, que portan un grupo OH. Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados para ello son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico o ácido maleico o sus ésteres con alcoholes C₁ a C₂. Los correspondientes ésteres que portan grupos OH son, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo o metacrilato de 3-hidroxipropilo, o mezclas de dos o más de los mismos.
- A partir de los polioles y de los poliisocianatos anteriormente mencionados pueden prepararse de manera conocida prepolímeros de PU. A este respecto, a partir de los polioles y de los isocianatos puede prepararse un prepolímero que contiene grupos NCO. Ejemplos de ello están descritos en los documentos EP-A951493, EP-A1341832, EP-A 150444, EP-A 1456265, WO 2005/097861. Los prepolímeros de PU correspondientes pueden formularse con otras sustancias auxiliares asimismo conocidas en sí para formar adhesivos para laminación.

Dado el caso, tales adhesivos también pueden contener disolventes orgánicos, siempre que estos no reaccionen con los grupos isocianato presentes.

5 Los prepolímeros de PU así obtenidos presentan grupos isocianato reactivos con grupos OH o agua. Tienen una masa molecular de 500 a 20 000 g/mol (peso molecular promedio, determinable por cromatografía de permeación en gel, GPC, por sus siglas en inglés). La viscosidad de los prepolímeros a la temperatura de aplicación del adhesivo debería encontrarse en un intervalo de temperatura de 20 °C a 100 °C en el intervalo de 500 a 25 000 mPas (medido según Brookfield ISO 2555, a la temperatura indicada).

10 Adicionalmente a los constituyentes conocidos anteriormente mencionado, un adhesivo de PU de acuerdo con la invención tiene que contener compuestos oligoméricos de bajo peso molecular que contengan grupos funcionales reactivos con grupos amino primarios, seleccionados de grupos epoxi o poliésteres oligoméricos de ácidos carboxílicos insaturados. Por bajo peso molecular debería entenderse un peso molecular por debajo de 2000 g/mol. Se trata de compuestos que contienen al menos de 2 hasta 10 grupos reactivos que pueden reaccionar con aminas, en particular aminas primarias. Ejemplos de tales grupos funcionales son grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos epoxi o, en particular, grupos (met)acrilato. En particular, en el caso de los grupos amino que se forman o están presentes en el adhesivo reticulado, puede tratarse de grupos amino aromáticos primarios. Esta reacción para interceptar los grupos amino puede apoyarse, dado el caso, por catalizadores.

20 Resulta preferente si los compuestos reactivos frente a amino de bajo peso molecular contienen varios grupos funcionales. De esta manera, puede aumentarse el peso molecular de los productos reaccionados que se producen. Con ello, no solo está reducida la cantidad de los grupos amino aromáticos primarios, sino que los productos de reacción que se producen son además de alto peso molecular, de manera que estos mismos también presentan una capacidad de migración reducida.

25 En el caso de los compuestos reactivos frente a amino de bajo peso molecular (A), puede tratarse, por ejemplo, de poliésteres oligoméricos de ácidos carboxílicos insaturados. Por ejemplo, polioles con 2 a 10 grupos OH pueden esterificarse con ácido (met)acrílico. Otros ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido cinámico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico o sus derivados. Del mismo modo, pueden utilizarse las aminas correspondientes, que pueden producirse por la reacción de compuestos de poliamina primarios o secundarios con los ácidos carboxílicos insaturados anteriormente mencionados.

35 Otro grupo de los grupos reactivos frente a amina de bajo peso molecular utilizable son oligómeros que contienen grupos de anhídrido de ácido. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de anhídridos de 2 a 10 ácidos carboxílicos insaturados funcionales, como ácidos grasos; ácidos policarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico; ácidos carboxílicos alifáticos como ácido cítrico, ácido trimelítico. Es posible que estos ácidos policarboxílicos contengan, adicionalmente a los grupos de anhídrido de ácido necesarios, otros grupos éster de ácido carboxílico. También pueden estar presentes anhídridos de ácido mixtos.

40 Otro grupo de los grupos reactivos frente a amina de bajo peso molecular son epóxidos oligoméricos. A este respecto, puede tratarse de ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos; pueden utilizarse los ácidos policarboxílicos conocidos habituales. Además, es posible hacer reaccionar ácidos poliácridílicos de bajo peso molecular con alcoholes glicidílicos. Otra posibilidad consiste en epoxidar compuestos insaturados de bajo peso molecular en al menos un enlace doble. Ejemplos de tales compuestos son polibutadienos epoxidados.

50 Resulta esencial para la invención que estos compuestos reactivos frente a amina de bajo peso molecular presenten un peso molecular por debajo de 2000 g/mol, en particular por debajo de 1000 g/mol. Si los pesos moleculares son demasiado altos, la movilidad de estos compuestos en el adhesivo reticulado es baja, por que se disminuye la capacidad de reacción con los grupos amino primarios. Además, es posible que estos oligómeros de bajo peso molecular contengan aun adicionalmente grupos OH. Estos grupos OH deberían presentar preferentemente una reactividad que es menor que la reactividad de la pluralidad de los grupos OH de los reticulantes de polioliol, dado el caso, presentes. De esta manera, puede asegurarse que, siempre que estén presentes aún grupos NCO libres, estos pueden reaccionar con los compuestos de bajo peso molecular tras la formación del adhesivo reticulado.

55 Los compuestos que portan grupos reactivos frente a amino de bajo peso molecular deberían estar incorporados de la manera más estable posible en el adhesivo de PU. Esto puede lograrse por una buena compatibilidad de los compuestos con el prepolímero de PU. En una forma de realización de la invención, también es posible que tales compuestos adecuados de acuerdo con la invención contengan adicionalmente grupos H-acídicos como, por ejemplo, grupos OH. En el caso de tales grupos OH, en particular grupos OH primarios o secundarios, es posible que estos reaccionen con los grupos NCO presentes durante la reacción de reticulación del prepolímero de PU. Con ello, se reduce una capacidad de migración de estos compuestos que presentan tales grupos reactivos frente a amino.

65 Los compuestos reactivos frente a amino deberían estar presentes en una cantidad del 0,5 al 20 % en peso, en particular la cantidad debería ascender a entre el 1 y el 15 % en peso con respecto a todo el adhesivo. De acuerdo

con la invención, los adhesivos de PU no deberían contener ningún grupo amino reactivo antes de la reacción de reticulación, de manera que durante el almacenamiento de los adhesivos no ocurra ninguna reacción prematura con el compuesto reactivo frente a amina adicional. La reacción del grupo amino primario con el oligómero es lenta en comparación con la reacción de reticulación de los grupos isocianato. Solamente después de la reacción de los grupos isocianato con los grupos H-ácidos para formar uretanos o ureas pueden reaccionar por reacción más lenta los grupos amino primarios, en particular aromáticos, que se producen. Dado el caso, es posible que en los adhesivos de PU también estén contenidos catalizadores que promueven la reacción entre grupos amino aromáticos primarios y los grupos reactivos frente a amino. Por ejemplo, pueden estar contenidos catalizadores alcalinos que promueven una reacción con enlaces dobles activados. Además, es posible utilizar catalizadores electrofílicos que facilitan, por ejemplo, la reacción con grupos epoxi.

Además, en el adhesivo de acuerdo con la invención pueden estar contenidos los aditivos habituales. En el caso de los otros constituyentes, puede tratarse, por ejemplo, de resinas (taquificantes), catalizadores a base de compuestos organometálicos o aminas terciarias, como compuestos de estaño o DABCO, estabilizadores, agentes de reticulación o reguladores de la viscosidad, cargas o pigmentos, plastificantes o antioxidantes.

Los adhesivos de PU de 1 componente contienen generalmente uno o varios prepolímeros de PU reactivos frente a NCO. Estos reticulan habitualmente por la acción del agua, como constituyente del sustrato que va a pegarse o desde el aire, para formar adhesivos. Los adhesivos de PU de 2 componentes contienen un componente que contiene los prepolímeros de PU anteriormente mencionados o los poliisocianatos anteriormente mencionados. Como segundo componente reticulante pueden utilizarse polímeros H-ácidos, por ejemplo, los polioles anteriormente citados, poliamidas o polímeros que contienen grupos SH. Inmediatamente antes de la aplicación, los dos componentes se mezclan y se produce un adhesivo reactivo. Este tiene que procesarse antes de la progresión de la reacción de reticulación.

Los adhesivos de poliuretano de acuerdo con la invención son líquidos a las temperaturas de aplicación, o bien a temperatura ambiente o bien como adhesivo termofusible. Se aplican con agregados habituales sobre los sustratos que van a pegarse, en particular películas, y después se pegan entre sí de modo conocido. A este respecto, resulta conveniente emplear, dado el caso, temperaturas elevadas para lograr una mejor aplicación y una reacción de reticulación más rápida.

Los adhesivos de poliuretano de acuerdo con la invención son adecuados en particular como adhesivos para laminación. Pueden utilizarse en un procedimiento en el que películas conocidas a base de polímeros, como PP, PE, OPA, poliamida, PET, poliésteres, películas metálicas, se peguen entre sí. A este respecto, el adhesivo de acuerdo con la invención se aplica sobre una película, dado el caso, pretratada o estampada. Esto puede tener lugar a temperatura elevada para lograr un recubrimiento fino y uniforme. Bajo presión, se lamina entonces una segunda película del mismo u otro material. Puede calentarse, reticularse el adhesivo y producirse una película multicapa. Esta también puede constar, dado el caso, de más de dos capas.

Habitualmente, las películas se almacenan después de la producción. Durante este tiempo, es posible que los adhesivos de acuerdo con la invención se sigan reticulando. En este tiempo, los grupos amino primarios que se producen, en particular grupos amino aromáticos primarios, reaccionan con los compuestos reactivos frente a amino presentes adicionalmente. Con ello, se producen productos de reacción que no presentan ninguna función amino activa y que ya no pueden migrar.

Además, es posible que, en el caso de un procesamiento posterior de las películas, esté prevista una etapa para calentar las películas multicapa pegadas. Esto también puede suceder, por ejemplo, en atmósfera húmeda, por ejemplo, durante la esterilización. A estas temperaturas elevadas también es posible, de acuerdo con la invención, que las aminas aromáticas primarias que se producen reaccionen con los grupos funcionales del compuesto de bajo peso molecular que se encuentran aún en la capa de adhesivo para laminación reticulado.

Por el uso de los adhesivos líquidos o termofusibles de acuerdo con la invención como pegamento para laminación, es posible obtener películas bicapa o multicapa que satisfagan los altos requisitos de una idoneidad para alimentos o envases médicos. En particular, debe reducirse considerablemente el contenido de aminas aromáticas primarias que se extraen de la película durante los procedimientos de ensayo correspondientes. En particular, es posible obtener películas que presenten un contenido menor de 10 µg/litro de solución de extracción de aminas aromáticas primarias, medido según EEC2002/72. A este respecto, el efecto debe observarse inmediatamente después de la reticulación del adhesivo, pero también puede determinarse después de una esterilización posterior.

Por los adhesivos de poliuretano de acuerdo con la invención, que contienen poliisocianatos aromáticos y/o prepolímeros de PU a base de isocianatos aromáticos, es posible preparar adhesivos que tengan una idoneidad excelente como adhesivo para laminación. El comportamiento de aplicación, la reticulación y la adhesión de las películas entre sí son muy buenos. Sin embargo, en el caso de un pegado con los adhesivos de acuerdo con la invención, solo se producen cantidades muy pequeñas de aminas aromáticas primarias capaces de migración en la capa de adhesivo y estas se ligan de manera firme a la película. En el caso de una película multicapa de acuerdo

con la invención, esta propiedad también se conserva si esta también se somete a una esterilización o calentamiento de otra manera a temperatura elevada en el transcurso de su procedimiento de producción.

Los siguientes ejemplos explican la invención. Ejemplo comparativo 1

5 Poliol de poliéster 1 (índice de OH 60) 16,5 %
 Producto de reacción de una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos con dioles de poliéter (peso molar < 200 g/mol)

10 Poliol de poliéster 2 (índice de OH 60) 30,5 %

Producto de reacción de una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos con dioles alifáticos de bajo peso molecular (menos de 20 átomos de C)

15 MDI 13 %
 Acetato de etilo 40 %

20 Parámetro

Cuerpos sólidos aprox. 67 %
 Viscosidad 150 a 500 mPas (20 °C)
 Valor NCO 2,2 %

25 Ejemplo 2

30 Poliol de poliéster 1 (índice de OH 60) 13,2 %
 Poliol de poliéster 2 (índice de OH 60) 24,4 %
 MDI 10,4 %
 Acetato de etilo 32 %
 Aditivo de acrilato polimérico 20 %

Producto de reacción de trimetilolpropano y ácido metacrílico (aprox. 390 g/mol)

35 Parámetros

Contenido de cuerpos sólidos 69 %
 Viscosidad 150 a 500 mPas (20 °C)
 Valor NCO 1,8 %

40 Ejemplo 3

45 Poliol de poliéster 1 14,85 %
 Poliol de poliéster 2 27,45 %
 MDI 11,7 %
 Acetato de etilo 36 %
 Aditivo polimérico epoxidado 10 %

50 Polibutadieno epoxidado, aprox. 1400 g/mol

Parámetros

55 Contenido de cuerpos sólidos 63 %
 Viscosidad 300 a 1000 mPas (20 °C)
 Valor NCO 2,0 %

Procedimiento de preparación

60 Los polioles de poliéster se disponen en acetato de etilo y se mezclan. Después, se añade MDI y la temperatura de reacción de lleva a 70 °C. Tras alcanzar el valor NCO, la solución se deja enfriar. Los aditivos se añaden entonces a una temperatura de < 50 °C y se homogeneizan.

65 A las soluciones prepoliméricas de los ejemplos 1 a 3 se mezcla (ligero exceso de NCO) en la relación 20:1 un poliol (índice de OH aprox. 350). El adhesivo que se produce se aplica sobre una película compuesta de PET/AL en un espesor de capa de aproximadamente 5 µm. Esta película se lamina frente a una película de CPP de uso comercial.

ES 2 682 104 T3

Las películas compuestas se curan completamente durante 7 días.

5 A partir de estas películas compuestas se preparan bolsas de 500 cm² por sellado térmico de los bordes. Las bolsas se llenan de agua, se sellan y a continuación se esterilizan (121 °C, 30 minutos). La migración de aminas aromáticas primarias (paA) se determina de acuerdo con EEC 2000/72. Se determinan partes de película después del laminado, después del curado, así como después del proceso de esterilización.

10 Los valores de concentración en el ensayo comparativo 1 se establece en 100. Se demuestra que los valores de medición en el caso de los ensayos 2 y 3 tras un día de curado ascienden al 50 % de los valores comparativos; tras 7 días de curado después de la esterilización, ascienden aproximadamente del 30 al 40 % de los valores comparativos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Adhesivo de poliuretano para laminar películas, conteniendo el adhesivo al menos un prepolímero de poliuretano reactivo frente a NCO y/o poliisocianatos, caracterizado por que el adhesivo de PU es líquido a temperatura ambiente y contiene entre el 0,5 y el 20 % en peso de un compuesto de bajo peso molecular (A) con un peso molecular por debajo de 2000 g/mol, que contiene un grupos reactivo frente a grupos amino primarios, seleccionado de grupos epoxi o poliésteres oligoméricos de ácidos carboxílicos insaturados.
- 10 2. Adhesivo de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de bajo peso molecular (A) presenta un peso molecular por debajo de 1000 g/mol y presenta de 2 a 10 grupos reactivos.
3. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de bajo peso molecular (A) contiene adicionalmente grupos OH.
- 15 4. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el adhesivo de PU contiene poliisocianatos aromáticos y/o al menos un prepolímero de PU a base de poliisocianatos aromáticos.
- 20 5. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el adhesivo de PU es un adhesivo de PU de 2 componentes que reticula con polioles.
6. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el adhesivo de PU es un adhesivo de PU de 1 componente que reticula con humedad.
- 25 7. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el compuesto de bajo peso molecular (A) presenta varios grupos (met)acrilato y el adhesivo contiene adicionalmente al menos un catalizador para una reacción de adición de enlaces dobles de amina.
- 30 8. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el compuesto de bajo peso molecular (A) contiene varios grupos epoxi.
9. Adhesivo de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que está contenido del 1 al 15 % en peso del compuesto de bajo peso molecular (A).
- 35 10. Procedimiento para preparar películas multicapa laminadas, que contienen o forman pequeñas cantidades de aminas aromáticas primarias capaces de migración, pegándose una o varias películas con adhesivos de poliuretano según la reivindicación 1 a 9.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que las películas se pegan a una temperatura elevada entre 30 y 60 °C.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que las películas pegadas se someten a una esterilización tras el curado.
13. Película multicapa con bajo contenido de aminas aromáticas primarias capaces de migración, estando pegadas las capas de película individuales con un adhesivo de poliuretano según la reivindicación 1 a 9.
14. Uso de adhesivos de poliuretano reactivos frente a NCO según la reivindicación 1 a 9 para pegar películas.