

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 149**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)
<b>C09J 175/04</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/10</b>	(2006.01)
<b>C09J 163/02</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/70</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)
<b>C09J 163/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2004 PCT/EP2004/012975**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2005 WO05049683**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2004 E 04818782 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 1687353**

54 Título: **Adhesivos de laminación que contienen poliuretano y resina de epóxido**

30 Prioridad:

**18.11.2003 DE 10353953**

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

**30.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LICHT, ULRIKE;  
MEYER-ROSCHE, BERND y  
BURGHARDT, ANDRE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 751 149 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**

Adhesivos de laminación que contienen poliuretano y resina de epóxido

5 La invención se refiere al uso de láminas de polímero o papel recubiertos con adhesivo de laminación, para la laminación de sustratos planos, en las que las láminas de polímero o papel recubiertos con adhesivo de laminación son obtenibles mediante uso de una composición acuosa que contiene

- un poliuretano (A)

- una resina (B) de epóxido, obtenible mediante reacción de compuestos con grupos epóxido con di- o polioles y

- un agente de reticulación para la resina (C) de epóxido,

10 en la que la composición acuosa es obtenible mediante preparación del poliuretano en un solvente y a continuación dispersión en agua, en la que la resina de epóxido es añadida a la solución antes de la dispersión del poliuretano en agua.

Además, la invención se refiere al uso de las láminas o papeles recubiertos para laminación de sustancias sobre madera, metal, etc., en particular de muebles o partes interiores de muebles.

Las dispersiones de poliuretano encuentran aplicación por ejemplo como adhesivos de laminación.

15 Al respecto, en general se recubre primero el sustrato, por ejemplo una parte de mueble, con el adhesivo de laminación. En general los recubrimientos obtenidos no son pegajosos inicialmente. Justo antes del proceso de laminación ocurre una activación del adhesivo, por ejemplo mediante tratamiento en caliente o irradiación con luz rica en energía. Al respecto, los segmentos cristalinos de poliéster funden en el poliuretano y el recubrimiento se torna pegajoso. Después de esta activación, se aplica el 2º sustrato, en general una lámina de polímero o de papel.

20 Los requerimientos que se imponen a un adhesivo de laminación son una elevada resistencia del material compuesto laminado obtenido, en particular una elevada estabilidad al calor.

Se desea también una buena facilidad de procesamiento del adhesivo.

25 Si es posible, estas ventajas deberían ser alcanzadas tanto con sistemas 1K como también con sistemas 2K. Los sistemas 1K (de un componente) contienen ya un agente de reticulación y son estables al almacenamiento), para sistemas 2K (de dos componentes) el agente de reticulación es añadido justo antes del uso del adhesivo.

Son de particular interés los sistemas 1 K.

En particular sería ventajoso recubrir el adhesivo sobre la lámina de polímero o el papel que van a ser laminados y poder almacenar estos papeles y láminas de polímero recubiertos, estables al almacenamiento, hasta el uso posterior.

30 A partir de los documentos EP-A-922720 y EP-A-100508 se conocen adhesivos de poliuretano estables al almacenamiento, que como agente de reticulación contienen partículas sólidas de isocianato desactivadas en la superficie. Aquí es un problema la preparación del agente de reticulación; primero se muelen las partículas de poliisocianato bajo precauciones de seguridad, y a continuación se desactivan en la superficie.

35 A partir del documento EP-A-542072 se conoce la preparación de una mezcla de poliuretano-resina de epóxido, mediante preparación del poliuretano en solución orgánica, adición de la resina de epóxido y subsiguiente dispersión en agua.

A partir del documento DE-A-10219687 (PF 53490) no divulgado se conocen mezclas de poliuretano con polímeros que tienen grupos epóxido, obtenibles mediante polimerización por radicales.

40 El documento US 5532058 describe adhesivos de laminación a base de dispersiones acuosas de poliuretano en combinación con determinados agentes de reticulación. Como agente de reticulación puede usarse también una mezcla de compuestos de poliepoxi con poliaziridinas o policarbodiimidias. Se describen adhesivos de laminación de 2 componentes, en los cuales el agente de reticulación es añadido justo inmediatamente en el momento de la aplicación de laminación de la dispersión de poliuretano.

45 Fueron objetivo de la presente invención adhesivos de laminación, que exhiban las ventajas descritas anteriormente.

De acuerdo con ello, se encontró la composición definida inicialmente, y su uso.

Las composiciones acuosas contienen, entre otros, un poliuretano. El poliuretano está presente como poliuretano dispersión agua.

Los poliuretanos usados contienen en particular diisocianatos a) y dioles b) como componentes constituyentes.

5 En particular son de mencionar como diisocianatos aquellos de la fórmula  $X(NCO)_2$ , en la que X representa un radical hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI), p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) como el isómero trans/trans, el cis/cis y el cis/trans así como mezclas consistentes en estos compuestos.

Tales diisocianatos son obtenibles en el comercio.

15 Como mezclas de estos isocianatos son importantes de modo particular las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla 80 % molar de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % molar de 2,6-diisocianatotolueno. Además son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametildiisocianato o IPDI, en las que la relación de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a aromáticos es de 4:1 a 1:4.

20 Para la construcción de los poliuretanos, como compuestos pueden usarse, aparte de los mencionados anteriormente, también isocianatos que aparte de los grupos isocianato libres, pueden portar otros grupos isocianato bloqueados, por ejemplo grupos uretdiona o grupos carbodiimida.

25 En cuanto a la buena formación de película y elasticidad, como dioles (b) entran en consideración sobre todo dioles (b1) de alto peso molecular, que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5.000, preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 3.000 g/mol.

30 Los dioles (b1) son en particular poliesterpolioles, que son conocidos por ejemplo de Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4a edición, volumen 19, pp. 62 a 65. Preferiblemente usan poliesterpolioles, que son obtenidos mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. Para la preparación de los poliesterpolioles, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes pequeños, o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso, estar sustituidos por ejemplo por átomos de halógenos y/o ser insaturados. Como ejemplos de ellos se mencionan, ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general  $HOOC-(CH_2)_y-COOH$ , en el que y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

40 Como alcoholes polivalentes entran en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2- diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general  $HO-(CH_2)_x-OH$ , en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de ello etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12- diol. Además se prefiere neopentilglicol.

Además entran en consideración también policarbonato-dioles, como pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes para los poliesterpolioles.

50 Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, en los que se trata de homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente se trata de productos de adición que exhiben grupos hidroxilo terminales, de lactonas sobre moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general  $HO-(CH_2)_z-COOH$ , en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno puede estar sustituido también por un radical alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . Son ejemplos  $\epsilon$ -caprolactona,  $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona así

como sus mezclas. Son componentes iniciadores adecuados por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados previamente como componentes constituyentes para los poliesterpolioles. Los correspondientes polimerizados de la  $\epsilon$ -caprolactona son preferidos de modo particular. También los poliesterdioles o polieterdioles pequeños pueden ser usados como iniciadores para la preparación de los polimerizados de lactona. En el lugar de los polimerizados de lactonas pueden usarse también los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos dihidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Aparte de ello entran en consideración como monómeros (b1) los polieterdioles. Ellos son obtenibles en particular 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 a estos compuestos dado el caso en mezcla o sucesivamente, de componentes iniciadores con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano o anilina. De modo particular se prefiere politetrahidrofurano con un peso molecular de 240 a 5.000, y sobre todo 500 a 4.500. Aparte de ello, como monómeros (b1) pueden usarse también mezclas de poliesterdioles y polieterdioles.

Así mismo como monómeros (c1) son adecuadas polihidroxiolfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo  $\alpha$ , $\omega$ -dihidroxipolibutadieno,  $\alpha$ , $\omega$ -dihidroxipolimetacrilésteres o  $\alpha$ , $\omega$ -dihidroxipoliacrilésteres. Tales compuestos son conocidos por ejemplo a partir del documento EP-A 0622378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

Los polioles pueden ser usados también como mezclas en la relación 0,1:1 a 1:9.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos (I) son aumentados cuando como dioles (b) se usan, aparte de los dioles (b1), aun dioles (b2) de bajo peso molecular con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferiblemente de 62 a 200 g/mol.

Como monómeros (b2) se usan sobre todo los componentes constituyentes de los alcanodioles de cadena corta mencionados para la preparación de poliesterpolioles, en los que se prefieren dioles con 2 a 12 átomos de C, dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol.

Preferiblemente la fracción de los dioles (b1), referida a la totalidad de la cantidad de los dioles (b) es de 10 a 100 % molar y la fracción de los monómeros (b2), referida a la totalidad de la cantidad de los dioles (b) es de 0 a 90 % molar. De modo particular preferiblemente la relación de los dioles (b1) a los monómeros (b2) es de 0,1:1 a 5:1, de modo particular preferiblemente 0,2:1 a 2:1.

Para alcanzar la capacidad de dispersión en agua de los poliuretanos (I), los poliuretanos están constituidos, aparte de los componentes (a), (b) y dado el caso (d), también por los monómeros (c) diferentes de los componentes (a), (b) y (d), que portan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y además al menos un grupo hidrofílico o un grupo que se deja transformar en un grupo hidrofílico. En el texto siguiente, el concepto "grupos hidrofílicos o grupos potencialmente hidrofílicos" es abreviado con "grupos (potencialmente) hidrofílicos". Los grupos (potencialmente) hidrofílicos reaccionan con isocianatos de manera esencialmente más lenta que los grupos funcionales de los monómeros, que sirven para la construcción de la cadena principal de polímero.

La fracción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrofílicos en la totalidad de la cantidad de los componentes (a), (b), (c), (d) y (e) es ajustada en general de modo que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrofílicos, referida a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e), es de 30 a 1.000, preferiblemente 50 a 500 y de modo particular preferiblemente 80 a 300 mmol/kg.

Los grupos (potencialmente) hidrofílicos pueden ser grupos no iónicos o preferiblemente grupos (potencialmente) hidrofílicos iónicos.

Como grupos hidrofílicos no iónicos entran en consideración en particular polietilenglicoléteres de preferiblemente 5 a 100, preferiblemente 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno es en general de 0 a 10, preferiblemente 0 a 6 % en peso, referida a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e).

Los monómeros preferidos con grupos hidrofílicos no iónicos son dioles de óxido de polietileno, monooles de óxido de polietileno así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que portan un radical polietilenglicol terminal transformado en éter. En los documentos US-A 3 905 929 y US-A 3 920 598 se indican tales diisocianatos así como procedimientos para su preparación.

Los grupos hidrofílicos iónicos son sobre todo grupos aniónicos como los grupos sulfonato, los grupos carboxilato y los grupos fosfato en forma de sus sales de metales alcalinos o de amonio así como grupos catiónicos como grupos amonio, en particular grupos amino terciarios protonados o grupos amonio cuaternarios.

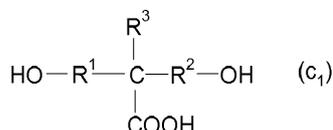
5 Los grupos potencialmente hidrofílicos iónicos son sobre todo aquellos que mediante reacciones simples de neutralización, hidrólisis o transformación en cuaternario, se dejan convertir en los grupos hidrofílicos iónicos mencionados anteriormente, por consiguiente por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos amino terciarios.

Por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pp. 311-313 y en el documento DE-A 1 495 745 por ejemplo se describen detalladamente los monómeros (c) (potencialmente) iónicos.

10 Como monómeros (c) (potencialmente) catiónicos son de particular importancia práctica sobre todo los monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquil-dialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquil-dialquilaminas, en los que los radicales alquilo y unidades alcanodiilo de estas aminas terciarias consisten independientemente una de otra en 1 a 6 átomos de carbono. Además, entran en consideración políéteres que exhiben átomos terciarios de nitrógeno con preferiblemente dos grupos hidroxilo terminales, como  
15 son accesibles de manera de por sí conocida por ejemplo mediante alcoxilación de aminas que exhiben dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de amina, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina,. Tales políéteres exhiben en general un peso molar que está entre 500 y 6.000 g/mol.

20 Estas aminas terciarias son transformadas en las sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidrácidos de halógeno o ácidos orgánicos fuertes o mediante reacción con agentes adecuados de cuaternización como halogenuros de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o halogenuros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros.

25 Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos entran en consideración usualmente ácidos carboxílicos y sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que portan por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico o por lo menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren los ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de carbono, como se describen en el documento US-A 3 412 054. En particular son compuestos de la fórmula general (c<sub>1</sub>)



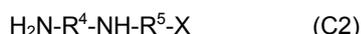
en la cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan una unidad C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alcanodiilo y R<sup>3</sup> representa una unidad C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquilo sobre todo preferiblemente ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

30 Además son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos como ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico.

35 Son por demás adecuados los compuestos de dihidroxilo con un peso molecular superior a 500 a 10.000 g/mol con por lo menos 2 grupos carboxilato, que son conocidos a partir del documento DE-A 3 911 827. Son obtenibles mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos como anhídrido de ácido piromelítico o dianhídridos de ácido ciclopentanotetracarboxílico, en la relación molar 2:1 a 1,05:1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de dihidroxilo son adecuados en particular los monómeros (b<sub>2</sub>) así como los dioles (b<sub>1</sub>) citados como agentes de alargamiento de cadena.

40 Como monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a los isocianatos entran en consideración ácidos aminocarboxílicos como lisina, β-alanina o los productos de adición de diaminas diprimarias alifáticas sobre ácidos carboxílicos o sulfónicos con insaturación α,β mencionados en el documento DE-A 2034479 .

Tales compuestos obedecen por ejemplo la fórmula (C2)



en la cual

- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro una unidad C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>-alcanodiilo, preferiblemente etileno

45 y X representa COOH o SO<sub>3</sub>H.

Los compuestos preferidos de modo particular de la fórmula (c<sub>2</sub>) son el ácido N-(2-aminoetil)-2-

aminoetanocarboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las correspondientes sales alcalinas, en las que se prefiere de modo particular Na como ion contrario.

Además se prefieren los productos de adición de las diaminas diprimarias alifáticas mencionadas anteriormente sobre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, como se describen por ejemplo en el documento alemán 1 954 090. Son bien adecuados como monómeros c) los productos de adición de diaminas alifáticas, por ejemplo etilendiamina, o también propilendiamina con acrilatos o metacrilatos de los metales alcalinos, en particular de sodio.

En tanto se usen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su transformación en la forma iónica puede ocurrir antes, durante o sin embargo preferiblemente después de la poliadición de isocianato, puesto que frecuentemente los monómeros iónicos se disuelven sólo difícilmente en la mezcla de reacción. De modo particular preferiblemente los grupos sulfonato o carboxilato están presentes en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio, como ion contrario.

Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c) y que dado el caso también son componentes del poliuretano (I), sirven en general para la reticulación o el alargamiento de cadena. En general son alcoholes más que divalentes no fenólicos, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos que, aparte de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios.

Los alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o de reticulación, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar.

Además entran en consideración monoalcoholes que, aparte de los grupos hidroxilo, portan otro grupo reactivo frente a los isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

Las poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios son usadas sobre todo entonces cuando el alargamiento de cadena o reticulación debiera tener lugar en presencia de agua, puesto que por regla general las aminas reaccionan con isocianatos más rápidamente que los alcoholes o el agua. Frecuentemente esto es entonces necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos entrecruzados o poliuretanos con elevado peso molar. En tales casos, se procede de modo que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan estos rápidamente en agua y a continuación se realiza el alargamiento de cadena o reticulación mediante adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a los isocianatos.

Para ello son aminas adecuadas en general las aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 300 g/mol, que contienen por lo menos dos grupos amino elegidos de entre el grupo de los grupos amino primarios y secundarios. Son ejemplos de ellas diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetil-etanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometil-octano.

Las aminas pueden ser usadas también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes cetiminas (véase por ejemplo el documento CA-A 1 129 128), cetazinas (véase por ejemplo el documento US-A4 269 748) o sales de amina (véase el documento US-A 4 292 226). También las oxazolidinas, como se usan por ejemplo en el documento US-A 4 192 937, representan poliaminas bloqueadas, que pueden ser usadas para la preparación de los poliuretanos para alargamiento de cadena de los prepolímeros. Para el uso de tales poliaminas bloqueadas, en general se mezclan éstas con los prepolímeros en ausencia de agua y a continuación se mezcla esta mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua dispersión, de modo que por hidrólisis se liberan las correspondientes poliaminas.

Preferiblemente se usan mezclas de di- y triaminas, de modo particular preferiblemente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

Los poliuretanos (I) contienen como monómero (d) preferiblemente 1 a 30, de modo particular preferiblemente 4 a 25 % molar, referido a la totalidad de la cantidad de los componentes (b) y (d), de una poliamina con por lo menos 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos.

Son alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o de reticulación, por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar.

Para el mismo propósito pueden ser usados también como monómeros (d) isocianatos con una valencia superior a dos. Son compuestos comunes en el mercado por ejemplo el isocianurato o el biuret del hexametildiisocianato.

Los monómeros (e), que son usados dado el caso, son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimerias y monosecundarias. En general la fracción es de máximo 10 % molar, referida a la totalidad de la cantidad molar de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan usualmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, que hacen posible la dispersión o la reticulación u otra reacción análoga de polímeros del poliuretano. Para ello entran en consideración también monómeros como isopropenil-a,a-dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico como hidroxietilacrilato o hidroxietilmetacrilato.

Se obtienen coberturas con perfil de propiedades particularmente bueno sobre todo entonces cuando como monómeros (a) se usan esencialmente sólo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o TMXDI y como monómero (b1) esencialmente sólo poliesterdioles, constituidos por los dioles y diácidos alifáticos mencionados anteriormente.

Esta combinación de monómeros es complementada de manera sobresaliente como componente (c), mediante sales de diaminoácidos; de muy modo particular mediante ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico o sus correspondientes sales alcalinas, en las que tienen la máxima preferencia las sales de Na, así como mediante el ácido dimetilolpropiónico o mediante el producto de adición etilendiamina sobre acrilatos alcalinos.

En el campo de la química de los poliuretanos es conocido en general, cómo se puede ajustar el peso molecular de los poliuretanos, mediante elección de las fracciones de los monómeros mutuamente reactivos así como del promedio aritmético de número de grupos funcionales reactivos por molécula.

Normalmente se eligen los componentes (a) a (e) así como sus respectivas cantidades molares, de modo que la relación A:B, con

A) la cantidad molar de grupos isocianato y

B) la suma de la cantidad molar de los grupos hidroxilo y la cantidad molar de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición

es 0,5:1 a 2:1, preferiblemente 0,8:1 a 1,5, de modo particular preferiblemente 0,9:1 a 1,2:1. De modo muy particular preferiblemente, la relación A:B está tan cerca como sea posible a 1:1.

Los monómeros (a) a (e) utilizados portan en promedio usualmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particular preferiblemente 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales, que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

La poliadición de los componentes (a) a (e) para la preparación del poliuretano (I) presente en las dispersiones acuosas puede ocurrir a temperaturas de reacción de 20 a 180 °C, preferiblemente 70 a 150 °C, bajo presión normal o bajo presión autógena.

Los tiempos necesarios de reacción están usualmente en el intervalo de 1 a 20 horas, en particular en el intervalo de 1,5 a 10. Es conocido en el campo de la química de los poliuretanos, cómo puede influirse en el tiempo de reacción, mediante una multiplicidad de parámetros como temperatura, concentración de los monómeros, reactividad de los monómeros.

La reacción, es decir la poliadición de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e) para la preparación de los poliuretanos (I) puede ser catalizada con ayuda de compuestos orgánicos o de compuestos organometálicos. Son compuestos organometálicos adecuados entre otros, dibutil estaño dilaurato, octoato de estaño II o diazobiciclo-(2,2,2)-octano. Los catalizadores adecuados de la reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e) son también sales de cesio, en particular carboxilatos de cesio como por ejemplo el formiato, acetato, propionato, hexanoato o el 2-etilhexanoato de cesio.

Como aparatos de polimerización para la ejecución de la poliadición, es decir la reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e), entran en consideración recipientes con agitación, en particular entonces cuando mediante uso de solventes se suministra una baja viscosidad y una buena disipación de calor .

Los solventes preferidos son miscibles de manera ilimitada con agua, exhiben un punto de ebullición a presión normal de 40 a 100 °C y no reaccionan o lo hacen sólo lentamente con los monómeros.

Usualmente se preparan las dispersiones de acuerdo con uno de los siguientes procedimientos:

De acuerdo con el "procedimiento de acetona", a partir de los componentes (a) a (c) se prepara un poliuretano iónico en un solvente, miscible con agua y que a presión normal tiene punto de ebullición inferior a 100 °C. Se

añade el agua necesaria hasta que se forma una dispersión, en la cual el agua representa la fase coherente.

5 El "procedimiento mixto de prepolímero" se diferencia del procedimiento de acetona en que no se prepara un poliuretano (potencialmente) iónico que ha reaccionado, sino primero un prepolímero, que porta grupos isocianato. Los componentes son para ello elegidos de modo que la relación A:B de acuerdo con la definición, es mayor a 1,0 a 3, preferiblemente 1,05 a 1,5. Primero se dispersa en agua el prepolímero y a continuación dado el caso se realiza la reticulación mediante reacción de los grupos isocianato con aminas, que portan más de 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos o se realiza alargamiento de cadena con aminas, que portan 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos. Tiene lugar entonces un alargamiento de cadena cuando no se añade ninguna amina. En este caso se realiza hidrólisis de grupos isocianato hasta dar grupos amino, que reaccionan con alargamiento de cadena, con grupos isocianato aún presentes de los prepolímeros.

10 Usualmente, en caso que en la preparación del poliuretano (I) se haya usado un solvente, se elimina la mayor parte del solvente de la dispersión, por ejemplo mediante destilación a presión reducida. Preferiblemente las dispersiones exhiben un contenido de solvente inferior a 10 % en peso y están de modo particular preferiblemente libres de solventes.

15 La composición contiene, aparte del poliuretano, una resina de epóxido.

La resina de epóxido es un compuesto polimérico con preferiblemente por lo menos 2, de modo particular preferiblemente 2 a 4, de modo muy particular 2 grupos epóxido.

20 La resina de epóxido es obtenible mediante reacción de compuestos que contienen grupos epóxido con di- o polioles. Como compuestos que tienen grupos epóxido son adecuados en particular aquellos que en un átomo de C adyacente al grupo epóxido están sustituidos mediante un átomo de halógeno, en particular un átomo de cloro, preferiblemente se menciona aquí epiclorhidrina. Mediante reacción de estos compuestos con di- o polioles se obtienen resinas de epóxido con grupos epóxido terminales.

Como dioles o polioles se prefieren compuestos aromáticos. Se prefieren los dioles. De modo particular, como diol se prefiere bisfenol A.

25 Son resinas de epoxi preferidas de modo particular, los productos de reacción de epiclorhidrina con bisfenol A.

Las resinas de epóxido adecuadas tienen preferiblemente un promedio aritmético de peso molar entre 300 y 10.000 g/mol, en particular entre 500 y 5.000 g/mol.

La temperatura de ablandamiento de las resinas de epóxido adecuadas está preferiblemente entre 50 y 150 °C, de modo particular preferiblemente entre 80 y 130 °C.

30 Las cantidades de la resina A) de poliuretano y de la resina B) de epóxido son en cada caso preferiblemente en cada caso de 1 a 99 % en peso.

De modo particular preferiblemente, la cantidad de la resina de poliuretano es de 50 a 99, de modo particular preferiblemente 60 a 90 % en peso, en particular 65 a 75 % en peso.

35 La cantidad de la resina B) de epóxido es de modo particular preferiblemente 1 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 10 a 40 % en peso, en particular 25 a 35 % en peso.

Los datos en peso para el poliuretano A) y resina de epóxido B) están referidos a la suma en peso de A) + B).

40 La resina de epóxido es añadida a la solución de poliuretano (véase el "procedimiento de acetona" precedente) o a la solución del prepolímero de poliuretano (véase el "procedimiento mixto de prepolímero" precedente), antes de la ocurrencia de la dispersión del poliuretano o prepolímero, en agua. Después de la adición de la resina de epóxido ocurre entonces la adición de agua o dispersión en agua, como se describió anteriormente y a continuación también la reacción adicional del prepolímero como se describió anteriormente.

La composición contiene (C) además un agente de reticulación para la resina de epóxido.

45 El agente de reticulación es en particular un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos, que reaccionan con grupos epoxi. Estos grupos reactivos pueden ser por ejemplo grupos amino, carboxilo o hidroxilo. Se prefieren grupos amino.

Preferiblemente el agente de reticulación es emulsificable, dispersable o soluble en agua. En particular el agente de reticulación es soluble en agua, es decir a 21 °C se disuelven por lo menos 100 g de agente de reticulación, o por lo menos 300 g de agente de reticulación en 1.000 g de agua.

Preferiblemente se trata de compuestos con 2 a 6 grupos reactivos, en particular 2 a 4 grupos reactivos, de modo particular preferiblemente 2 o 3 grupos reactivos.

Son adecuados por ejemplo poliisocianatos, en particular los diisocianatos citados anteriormente.

5 Así mismo son adecuados polioles aromáticos o alifáticos, en particular también dioles. En particular, entran en consideración también alquilenodiolos como butanodiol, hexanodiol, etc.

De modo correspondiente entran en consideración también ácidos policarboxílicos aromáticos o alifáticos, en particular ácidos dicarboxílicos o anhídridos de los ácidos poli- o dicarboxílicos.

Son compuestos de amina adecuados por ejemplo compuestos alifáticos o aromáticos con grupos amino primarios o secundarios, preferiblemente primarios.

10 Sin embargo, los grupos reactivos del agente de reticulación pueden estar también bloqueados; en este caso el grupo reactivo es liberado justo mediante una reacción de desbloqueo, la cual transcurre a elevadas temperaturas, en general por encima de 50 °C, en particular por encima de 80 °C.

15 Las composiciones acuosas son adecuadas como sistemas 1K o 2K. Los sistemas 1K contienen el agente de reticulación y son estables al almacenamiento; para sistemas 2K se añade el agente de reticulación justo antes de la aplicación. En la presente invención, como sistemas 1K son adecuadas también composiciones con grupos no bloqueados del agente de reticulación.

Las aminas pueden ser bloqueadas por ejemplo con ácidos carboxílicos y estar presentes entonces como amidas.

El agente de reticulación puede ser añadido ya al poliuretano, a la resina de epóxido o a la mezcla de los dos.

20 En el caso de un agente de reticulación con grupos reactivos libres, la adición ocurre justo antes del otro procesamiento.

Para un agente de reticulación con grupos reactivos bloqueados, la mezcla de A), B) y C) es estable al almacenamiento.

Por ello, la adición puede ocurrir en cualquier momento y el uso como adhesivo, en cualquier momento posterior.

25 La cantidad del agente de reticulación es elegida en particular de modo que la relación molar de los grupos epoxi de B) a los grupos reactivos de C) es de 0,1:1 a 1:0,1 de modo particular preferiblemente de 0,5:1 a 1:0,5, en particular 0,8:1 a 1:0,8.

La composición acuosa puede contener aún otros agentes de reticulación por ejemplo agentes de reticulación para el poliuretano A), como isocianatos, carbodiimidas o aziridinas.

30 Las composiciones acuosas son adecuadas como agentes aglutinantes para agentes de recubrimiento, agentes de impregnación o aditivos y para este uso pueden contener otras sustancias auxiliares y aditivos como agentes propelentes, antiespumantes, emulsificantes, agentes espesantes, y agentes de tixotropía así como agentes colorantes como colorantes y pigmentos.

35 Las composiciones acuosas son adecuadas para el recubrimiento de objetos de metal, plástico, papel, textil, cuero o madera en lo cual, de acuerdo con procedimientos comunes en general, por consiguiente por ejemplo mediante atomización o aplicación con rasqueta, son aplicados y secados en forma de una película sobre estos objetos. El secado puede ocurrir a temperatura ambiente o también a temperatura elevada.

En particular las composiciones son adecuadas como adhesivos, de modo particular preferiblemente como adhesivos de laminación. Se diferencia entonces al respecto entre los sistemas 1K y 2K (véase arriba).

40 Los objetos de metal, plástico, papel, cuero o madera se dejan adherir asimismo con otros objetos, preferiblemente los objetos mencionados anteriormente, en lo cual se aplica la dispersión acuosa en forma de una película sobre por lo menos uno de estos objetos y se ensamblan con otro objeto antes o después del secado de la película. Al respecto preferiblemente se calienta la película a temperaturas de 50 a 150 °C.

45 En la aplicación como adhesivo de laminación se pegan láminas de polímero, papel, en particular papel de colgadura que está empapado o recubierto con un polímero, o cuero en particular con objetos de madera, bajo los cuales se entienden también materiales de fibra de madera unida como chapas de madera aglomerada u otras chapas de materiales de celulosa, metal o plástico, por ejemplo se laminan muebles o partes de muebles con papel o láminas de polímero o se laminan partes interiores de automóviles con láminas de polímero.

En los sistemas 1K también es posible aplicar la composición primero sobre la lámina de polímero que va a ser laminada, o el papel que va a ser laminado y almacenar la lámina de polímero recubierta o el papel recubierto hasta un momento posterior en que debiera ocurrir la laminación, por ejemplo de la parte del mueble o la parte interior de automóviles.

- 5 En el uso de la composición como adhesivo o adhesivo de laminación se obtienen materiales compuestos con elevada resistencia, en particular también elevada estabilidad al calor, es decir estabilidad a temperatura alta. Las composiciones son estables al almacenamiento como sistemas 1K (agentes de reticulación con grupos reactivos bloqueados) y pueden aplicarse sobre las láminas de polímero o papel que van a ser laminadas, y ser almacenadas así.

10 **Ejemplos**

I) Preparación de las dispersiones

**Ejemplo 1: preparación de una dispersión de poliuretano/epóxido**

- 15 Se colocan previamente 485 g de un poliesterdiol de ácido adípico y butanodiol-1,4 (número de OH =46), 0,025 g de DBTL y 130 g de acetona y a 60°C se añaden 23,7 g de TDI y se deja reaccionar por 60 min a 65°C. Entonces se añaden 22,9 g de HDI y se deja reaccionar adicionalmente por 3 h 52 min. Se diluye con 520 g de acetona y se enfría a 50°C. El contenido de NCO es de 0,53 %. Se realiza alargamiento de cadena con 25,3 g de una solución acuosa al 40 % de un producto de adición de acrilato de Na y etilendiamina. Después de 5 min se diluye con 400 g de agua y se añaden 233 g de Epikote 1007 (epóxido a base de bisfenol A) disueltos en 233 g de acetona, se agita bien y se dispersa adicionalmente con 550 g de agua.

- 20 Se separa por destilación al vacío la acetona a temperatura de 42 °C y se ajusta el contenido de sólidos a 45 %.

**Ejemplo 2:**

- 25 Se colocan previamente 731,7 g de un poliesterdiol de ácido adípico y butanodiol-1,4 (número de OH = 46), 26,8 g de DMPA, 0,1 g de dibutil estaño dilaurato y 100 g de acetona y a 60 °C se añaden 84,1 g de HDI y se dejan reaccionar por 6 h 14 min a 65 °C. Se diluye con 900 g de acetona y se enfría a 50 °C. El contenido de NCO es de 0,17 %. Se neutraliza con 12,1 g de trietilamina y se diluye con 200 g de agua. Entonces se añaden 95 g de Rütapox 0194 (epóxido a base de bisfenol A) disueltos en 95 g de acetona, se agita bien y se dispersa nuevamente con 1.230 g de agua.

Se separa por destilación la acetona al vacío a temperatura de 42 °C y se ajusta el contenido de sólidos a 40 %.

**Ejemplo comparativo sin epóxido:**

- 30 Luphen® D 200 A: un adhesivo de laminación común en el mercado de poliuretano sin epóxido

II) Preparación de la composición de adhesivo

Mediante mezcla de los componentes de acuerdo con la siguiente tabla, se prepararon composiciones se adhesivo. Los datos numéricos son partes en peso (sólido).

Formulaciones:	A	B	C
Ejemplo 2	100		
Luphen D 200 A			100
Ejemplo 1		100	
Borchigel L 75 N <sup>1)</sup>	2	2	2
Basonat F 200 WD <sup>2)</sup>			5
N-(3-aminopropil)imidazol <sup>3)</sup>	0,5	0,5	

Formulaciones:	A	B	C
<sup>1)</sup> espesante de poliuretano <sup>2)</sup> agente de reticulación de poliisocianato <sup>3)</sup> agente de reticulación de amina para epóxido			

III Pruebas de aplicación técnica

A) Recubrimiento de lámina

5 Para esta prueba se cubrieron con las formulaciones en el lado posterior láminas de laminación de polietileno termoplástico (TPO). Las láminas recubiertas fueron laminadas una vez directamente después del secado del recubrimiento y una vez después de 2 semanas de almacenamiento de la lámina recubierta, sobre cuerpos de prueba de madera de haya (BH) o ABS. Condiciones de laminación: se calentaron los cuerpos de prueba en la cámara caliente, a la temperatura de laminación (ABS: 70 °C, BH 150 °C). A continuación se laminó nuevamente la lámina recubierta, mediante presión (500 kPa). La prueba del material compuesto ocurrió en una prueba de pelado a 180 °C con una velocidad de pelado de 100 mm/min. La resistencia al pelado (a 21 °C) es indicada en N/mm:

Adhesivo	Inmediatamente después del recubrimiento		Después de 2 semanas de almacenamiento de las láminas recubiertas	
	BH	ABS	BH	ABS
A	2,2	2,1	2,1	2,3
B	2	0,4	1,8	0,7
C	2,3	0,5	1,1	0,4

15 Para los adhesivos A y B de acuerdo con la invención, también después de 2 semanas de almacenamiento de la lámina recubierta, los valores descienden escasamente, respecto a los valores iniciales.

B) Adhesivos de laminación (todas las pruebas: lamina lámina blanda de PVC sobre ABS)

Sustrato: ABS (FORD Flour Grain 089/30 - 40 µm) / lámina blanda de PVC compañía Benecke (TWIST-AUDI SF 5227/040 SE) 1 mm

Aplicación: Rasqueta dentada de 1 mm

20 Secado: 90 min a temperatura ambiente (RT)

Laminación: Prensa de laboratorio BIMA 40 seg con 0,1 N/mm<sup>2</sup>, calentamiento arriba: 90 °C (último 14,9 seg a 65 - 68,8 °C)

Resistencia al pelado: 5 días a temperatura ambiente y 10 días de almacenamiento a 100 °C; después de ello prueba con aparato de pelado por rollos en la cámara de clima con 100 °C

Adhesivo	Laminación inmediatamente después de la preparación del adhesivo		Laminación justo después de 72 h de almacenamiento del adhesivo	
	Antes del almacenamiento	Después del almacenamiento	Antes del almacenamiento	Después del almacenamiento
A	0,2	0,23	0,46	0,34

ES 2 751 149 T3

Adhesivo	Laminación inmediatamente después de la preparación del adhesivo		Laminación justo después de 72 h de almacenamiento del adhesivo	
	Antes del almacenamiento	Después del almacenamiento	Antes del almacenamiento	Después del almacenamiento
B	0,3	0,37	0,69	0,15
C	0,3	0,16	Coagula	Coagula

Por almacenamiento del adhesivo antes de la laminación no pudieron obtenerse valores para C. El adhesivo C no es estable al almacenamiento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de láminas de polímero o de papel recubiertos con adhesivo de laminación para la laminación de sustratos planos, en particular de muebles o partes interiores de automóviles, en el que las láminas de polímero o de papel recubiertos con adhesivo de laminación se pueden obtener mediante el uso de una composición acuosa, que contiene
- un poliuretano (A)
  - una resina de epóxido (B), obtenible mediante reacción de compuestos con grupos epóxido con di- o polioles y
  - un agente de reticulación para la resina (C) de epóxido,
- 10 en la que la composición acuosa se puede obtener mediante preparación del poliuretano en un solvente y subsiguiente dispersión en agua, en donde la resina de epóxido es añadida a la solución antes de la dispersión del poliuretano en agua.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 para la laminación de madera con papel o láminas de polímero.
- 15 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el poliuretano está presente en forma de una dispersión acuosa.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el poliuretano está constituido por
- a) diisocianatos,
  - b) dioles, de los cuales
    - 20 b1) del 10 al 100 % molar, referido a la totalidad de la cantidad de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 500 a 5.000, y
    - b2) del 0 al 90 % molar, referido a la totalidad de la cantidad de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
  - 25 c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b), con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que además llevan al menos un grupo hidrofílico o un grupo potencialmente hidrofílico, mediante lo cual se causa la capacidad de dispersión en agua de los poliuretanos,
  - d) dado el caso otros compuestos polivalentes con grupos reactivos, diferentes de los monómeros (a) a (c), que se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
  - e) dado el caso compuestos monovalentes con un grupo reactivo, diferentes de los monómeros (a) a (d), que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.
- 30 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la resina de epóxido es un producto de reacción de bisfenol A con epíclorhidrina.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el agente C) de reticulación es un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos, que reaccionan con epóxidos, por ejemplo grupos isocianato, amino, carboxilo o hidroxilo, preferiblemente grupos amino.
- 35 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los grupos reactivos están bloqueados o desactivados a temperatura ambiente.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** los agentes de reticulación son compuestos de amina bloqueados o compuestos de isocianato bloqueados (por ejemplo con metiletilcetoxima).
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición acuosa contiene
- 40 del 1 al 99 % en peso de poliuretano A) y del 1 al 99 % en peso de resina de epóxido B), referido a la suma de A) y B).
10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la composición acuosa es un adhesivo de un componente (sistema 1K), que ya contiene el agente de reticulación.

11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición acuosa es un adhesivo de dos componentes (sistema 2K), en el cual el agente de reticulación es añadido justo antes del procesamiento.

12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la composición acuosa es aplicada sobre el papel o la lámina de polímero y a continuación se produce la laminación.