

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 527**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2016 E 16200721 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022 EP 3327056**

54 Título: **Composición de adhesivo de laminación de endurecimiento rápido, de baja viscosidad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SEEHAGEN, INES;
HÖLTGEN, MICHAEL;
GARMANN, HELGA y
BANKMANN, DENNIS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 913 527 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

Composición de adhesivo de laminación de endurecimiento rápido, de baja viscosidad

5 La presente invención se refiere a un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, en particular para la laminación de láminas, que contiene, en relación con el peso total de la composición de adhesivo de laminación, (a) como
componente de resina al menos un prepolímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido, en relación con
el peso total del componente de resina, de al menos 40 % P/P de diisocianato de difenilmetano (MDI), en donde el
10 MDI es diisocianato de 4,4'-difenilmetano o una mezcla de él con diisocianato de 2,4'-difenilmetano, y (b) como
componente de endurecimiento una mezcla de poliol que incluye al menos tres polioles diferentes, en donde la
composición de adhesivo de laminación de 2 componentes presenta un contenido de menos de 10 % P/P de
poliésteres, en relación con el peso total de la composición de adhesivo de laminación, y en donde la composición
presenta a una temperatura de 40 °C una viscosidad de 500 a 5000 mPas, determinada según DIN ISO 2555.

15 La presente invención se refiere además al uso del adhesivo para el pegado de láminas, procedimiento para la
fabricación de láminas compuestas así como láminas compuestas pegadas con el adhesivo descrito. Los adhesivos
de laminación son conocidos en general en la industria. En este caso se trata de adhesivos con disolvente o libres de
disolvente, reticulables o de endurecimiento físico, los cuales sirven para pegar unos con otros substratos finos y
planos, como por ejemplo láminas de plástico, láminas de metal, papel o embalajes de cartón. En este caso es
20 fundamental que debido al pegado la flexibilidad de las capas individuales finas solo disminuya poco, pero se logre sin
embargo una adherencia suficiente. A través de la selección de las capas de lámina individuales es posible influir en
determinadas propiedades de estas láminas multicapa, en particular la permeabilidad del agua, otros fluidos,
resistencia a químicos, permeabilidad de oxígeno u otros gases. A partir de tales láminas multicapa se fabrican por
ejemplo embalajes para alimentos en forma rígida, pastosa o líquida, cubertería de plástico, materiales médicos,
25 productos químicos, cosméticos, agentes de limpieza u objetos. Además tales laminados se usan para productos
técnicos como por ejemplo conductores flexibles, materiales de aislamiento eléctrico, velas de navegación o
componentes para la fotovoltaica.

De los ámbitos de aplicación alimentaria mencionados arriba se desprende que estas láminas multicapa no deben
30 contener ninguna sustancia, la cual migre desde los embalajes hasta el producto envasado en cantidades perjudiciales
para la salud. Finalmente también es deseable que las láminas multicapa tengan una apariencia visual atractiva. En
el estado de la técnica son conocidos como adhesivos para tales ámbitos de aplicación en particular sistemas de 2
componentes, sobre todo sistemas de 2 componentes a base de poliuretanos. Estos se mezclan antes de la aplicación
y luego se aplican en cantidades de típicamente más o menos 1-5 g/m² sobre una de las láminas a pegar. A través de
35 la laminación de la segunda lámina sobre el lado recubierto con el adhesivo de la primera lámina se pueden obtener
tras el endurecimiento láminas compuestas, las cuales se emplean como material de embalaje, en particular para
alimentos pero también para las otras aplicaciones mencionadas arriba. Los sistemas de adhesivo de este tipo son
habitualmente transparentes.

40 Las desventajas de los sistemas conocidos radican sin embargo en que los sistemas de 2 componentes a base de
poliuretano presentan un excedente de grupos de isocianato monoméricos. Este excedente debe reaccionar con agua
para dar como resultado un producto totalmente endurecido. Durante esta reacción se forman a su vez aminas
aromáticas primarias (AAP), las cuales se deben desintegrar mediante reacción con otros grupos de isocianato. Según
normativas europeas solo se pueden proveer de tales embalajes alimentos, los cuales presentan aminas aromáticas
45 primarias por debajo de un límite de detección de 10 ppb. Una otra desventaja de un alto contenido de grupos de
isocianato monoméricos consiste en tiempos de endurecimiento más largos. Sin embargo con tales sistemas se
pueden alcanzar viscosidades relativamente bajas, las cuales garantizan una buena trabajabilidad.

En el estado de la técnica es conocido el empleo de hexano-1,6-diisocianato (HDI) para favorecer la desintegración
50 de las aminas aromáticas primarias. Habitualmente tales sistemas se formulan con componentes prepolimerizados
para reducir el contenido de grupos de isocianato monoméricos. Además se emplean polioles de poliéster para
aumentar la adherencia. Estos sistemas presentan sin embargo viscosidades relativamente altas y conducen durante
el procesado, con tiempos de funcionamiento de >250 m/min en máquinas de laminación, a la indeseada formación
de neblina.

55 La tarea que toma como base la presente invención consistió por lo tanto en proporcionar adhesivos de poliuretano,
los cuales no presentan las desventajas mencionadas.

En concreto se halló sorprendentemente que las desventajas mencionadas arriba se pueden solventar mediante un
60 sistema de 2 componentes a base de poliuretano que contiene al menos un prepolímero de poliuretano terminado en
NCO con un contenido de al menos 40 % P/P de diisocianato de difenilmetano (MDI), en donde el MDI es diisocianato
de 4,4'-difenilmetano o una mezcla de él con diisocianato de 2,4'-difenilmetano, como componente de resina y presenta
una mezcla de poliol que incluye al menos tres polioles diferentes como componente de endurecimiento, en donde la
composición de adhesivo de laminación de 2 componentes presenta un contenido de menos de 10 % P/P de
65 poliésteres, en relación con el peso total de la composición de adhesivo de laminación, y en donde la composición
presenta a una temperatura de 40 °C una viscosidad de 500 a 5000 mPas, determinada según DIN ISO 2555. Los

sistemas descritos como está aquí se caracterizan por una buena trabajabilidad (bajas viscosidades, >300 m/min en máquinas de laminación) y rápidas tasas de endurecimiento químico (desintegración AAP) así como físico.

5 La invención se refiere por lo tanto a una composición de adhesivo de laminación de 2 componentes a base de poliuretano, en particular para la laminación de láminas, según la reivindicación 1.

10 En un otro aspecto la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de láminas compuestas, en el cual al menos dos láminas de plástico iguales o diferentes se pegan usando una composición de adhesivo de laminación como está descrito aquí y láminas compuestas fabricadas correspondientemente.

15 La invención concibe también el uso de láminas compuestas fabricadas de esta manera como embalajes, en particular para el embalaje de medicamentos o alimentos.

20 En un otro aspecto más la invención se refiere al uso de las composiciones de adhesivo de laminación descritas aquí para el pegado de láminas.

25 Los pesos moleculares indicados en el presente texto se refieren, a menos que se indique lo contrario, al número promedio del peso molecular (Mn). El peso molecular Mn se puede determinar a base de un análisis de grupos finales (índice de hidroxilo según DIN 53240-1:2013-06), o mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) según DIN 55672-1:2007-08 con poliestireno como estándar y THF como eluyente. En caso de que no se indique lo contrario, los pesos moleculares expuestos son tales, los cuales se determinaron mediante índice de hidroxilo. El peso promedio del peso molecular Mw también se puede determinar mediante GPC, como está indicado arriba.

30 "Al menos un", referido a un ingrediente, se refiere a la indicación del tipo del ingrediente y no al número absoluto de las moléculas. "Al menos un poliol" significa por lo tanto por ejemplo al menos un tipo de poliol, es decir que se puede usar un tipo de poliol o una mezcla de varios polioles distintos. Junto con las indicaciones de peso la indicación se refiere a todos los compuestos del tipo indicado, los cuales están contenidos en la composición/mezcla, es decir que más allá de la cantidad indicada de los compuestos correspondientes la composición no contiene ningún otro compuesto de este tipo.

35 Todas las indicaciones porcentuales, las cuales se hacen en relación con las composiciones descritas aquí, se refieren, a menos que no se indique lo contrario de forma explícita a % P/P, respectivamente referidas a la mezcla en cuestión.

"Aproximadamente" o "aprox.", como está usado aquí en relación con un valor numérico se refiere al valor numérico \pm 10 %, preferiblemente \pm 5 %.

40 Los adhesivos de poliuretano son en general conocidos. Estos se emplean también para la laminación de láminas multicapa. Los adhesivos apropiados de conformidad con la invención se tratan de adhesivos de poliuretano de 2 componentes. Los adhesivos pueden ser líquidos. Los adhesivos pueden contener disolventes, preferiblemente sin embargo ellos están libres de disolventes. La reticulación de los adhesivos de poliuretano apropiados de conformidad con la invención se basa en la transformación de grupos NCO reactivos con grupos funcionales ácidos H, por ejemplo grupos OH, grupos aminos o grupos carboxílicos. Un método de reticulación alternativo consiste en que los grupos NCO reaccionan con la humedad del adhesivo aplicado, el sustrato, o el entorno formándose grupos ureas. Estas reacciones de reticulación son conocidas, ellas también pueden transcurrir una al lado de la otra. Para la aceleración de tales reacciones se pueden incorporar catalizadores en el adhesivo, por ejemplo catalizadores de amina, titanio o estaño.

45 En pruebas para la determinación de migrados se halló sorprendentemente que los sistemas descritos aquí liberan en comparación con los sistemas de otras composiciones corrientes en el estado de la técnica menos aminas aromáticas primarias (AAP), con lo cual el denominado tiempo de desintegración de AAP (PAA decay time) disminuye considerablemente. Tales AAP surgen durante el endurecimiento de poliuretanos a partir de poliisocianatos, los cuales reaccionan con las aminas correspondientes bajo el efecto de la humedad. Puesto que las AAP son perjudiciales para la salud, es deseable reducir o evitar su aparición o su migración hasta el producto envasado. En el transcurso del endurecimiento las AAP formadas mientras tanto reaccionan con el excedente de isocianato aunque, sin embargo
50 cuantas más AAP se forman en la etapa intermedia, más dura el tiempo para la obtención de una unión fundamentalmente "libre de migrados".

55 Además se ha mostrado sorprendentemente que mediante las formulaciones de 2 componentes (2C) descritas aquí la adherencia de unión de sistemas seleccionados no disminuye pese a un bajo contenido de poliéster-poliol, sino que en algunos casos incluso aumenta. Esto significa que mediante las formulaciones descritas aquí se puede mejorar el rendimiento de los adhesivos. También se pueden mejorar las propiedades mecánicas. Así se halló que un contenido lo más bajo posible de menos de 10 % P/P de poliésteres en la composición de adhesivo conduce a bajas viscosidades, las cuales posibilitan un recorrido rápido de las máquinas de aplicación. Además se reduce la formación de neblina típica para las composiciones de adhesivo que contienen poliéster, la cual aparece habitualmente durante
60 el recorrido de composiciones de adhesivo que contienen poliéster a través de la máquina de aplicación. También la velocidad de la estructura de la adherencia de unión de las formulaciones como están descritas aquí es comparable

con los sistemas conocidos en el estado de la técnica o más rápida.

El adhesivo de conformidad con la invención se trata de un adhesivo de poliuretano de 2 componentes (2C). De conformidad con la invención un adhesivo contiene como componente de resina al menos un prepolímero de poliuretano terminado en NCO y como componente de endurecimiento al menos una mezcla de poliol.

Los prepolímeros de PU terminados en (NCO) isocianato del componente de resina se obtienen transformando un poliol o una mezcla de poliol con un excedente estequiométrico de poliisocianato. Los polioles empleados durante la fabricación del prepolímero pueden ser todos polioles empleados habitualmente para la síntesis de poliuretano, por ejemplo polioles, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliéster-éter, polioles de policarbonato o mezclas de dos o más de los mencionados.

Los polioles de poliéter se pueden fabricar a partir de una pluralidad de alcoholes, los cuales contienen uno o varios grupos alcoholes primarios o secundarios. Como iniciador para la fabricación de los poliéteres que no contienen ningún grupo amino terciario se pueden emplear por ejemplo los siguientes compuestos o mezclas de estos compuestos: agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, butanodiol, butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, hexanodiol, 3-hidroxifenol, hexanotriol, trimetilolpropano, octanodiol, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano y sorbitol. Preferiblemente se emplean etilenglicol, propilenglicol, glicerina y trimetilolpropano, en particular preferiblemente etilenglicol y propilenglicol, y en una forma de realización particularmente preferida se emplea propilenglicol.

Como éteres cíclicos para la fabricación de los poliéteres descritos anteriormente entran en consideración óxidos de alquileo como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epiclorhidrina, óxido de estireno o tetrahidrofurano o mezclas de estos óxidos de alquileo. Preferiblemente se usan óxido de propileno, óxido de etileno o tetrahidrofurano o mezclas de estos. En particular preferiblemente se usa óxido de propileno u óxido de etileno o mezclas de estos. De manera sumamente preferible se usa óxido de propileno.

Los polioles de poliéster se pueden fabricar por ejemplo transformando los alcoholes de bajo peso molecular, en particular etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona. Igualmente como alcoholes polifuncionales para la fabricación de polioles de poliéster son apropiados 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Otros polioles de poliéster apropiados se pueden fabricar mediante policondensación. Así los alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con una deficiencia de ácidos dicarbónicos o ácidos tricarbónicos o mezclas de ácidos dicarbónicos o ácidos tricarbónicos, o sus derivados reactivos, se pueden condensar hasta polioles de poliéster. Ácidos dicarbónicos apropiados son por ejemplo ácido adípico o ácido succínico y sus homólogos mayores con hasta 16 átomos C, además ácidos dicarbónicos insaturados como ácido maleico o ácido fumárico así como ácidos dicarbónicos aromáticos, en particular los ácidos ftálicos isoméricos, como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Como ácidos tricarbónicos son apropiados por ejemplo ácido cítrico o ácido trimelítico. Los ácidos mencionados se pueden emplear individualmente o como mezclas de dos o más de ellos. Alcoholes particularmente apropiados son hexanodiol, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilpropanoato o trimetilolpropano o mezclas de dos o más de ellos. Ácidos particularmente apropiados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico o ácido dodecanoico o sus mezclas. Polioles de poliéster con alto peso molecular incluyen por ejemplo los productos de transformación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente difuncionales (en su caso junto con bajas cantidades de alcoholes trifuncionales) y ácidos carbónicos polifuncionales, preferiblemente difuncionales. En vez de ácidos policarbónicos libres se pueden emplear (si es posible) también los anhídridos de ácido policarbónico correspondientes o ésteres de ácido policarbónico correspondientes con alcoholes con preferiblemente 1 a 3 átomos C. Los ácidos policarbónicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Ellos pueden en su caso ser sustituidos, por ejemplo por grupos alquilo, grupos alquenos, grupos éteres o halógenos. Como ácidos policarbónicos son apropiados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, 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 ellos.

Los poliésteres obtenibles a partir de lactonas, por ejemplo a base de épsilon-caprolactona, también denominada "policaprolactona", o ácidos hidroxycarbónicos, por ejemplo ácido omega-hidroxycaproico, se pueden emplear igualmente.

También se pueden usar sin embargo polioles de poliéster de origen oleoquímico. Los polioles de poliéster de este tipo se pueden fabricar por ejemplo mediante la apertura del anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene ácidos grasos al menos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o más alcoholes con 1 a 12 átomos C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido hasta alquilésterpolioles con 1 a 12 átomos C en el resto alquilo.

Los policarbonatopoliolios se pueden obtener por ejemplo mediante la reacción de dioles, como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de estos dioles con diarilcarbonatos, por ejemplo difenilcarbonatos, o fosgeno.

El peso molecular de los polioliolios usados para la síntesis del prepolímero está preferiblemente en el rango de 100 a 20000 g/mol, en particular 330 a 4500 g/mol. La funcionalidad media puede estar en el rango de 2 a 4,5. El prepolímero de PU presenta preferiblemente una columna vertebral de poliéter/poliéster. En formas de realización preferidas la composición de conformidad con la invención presenta sin embargo un contenido de poliéster de menos de 10 % P/P, en relación con el peso total de la composición de adhesivo.

El excedente estequiométrico de poliisocianato en el prepolímero de PU es, en relación con la relación molar de grupos NCO con respecto a OH, en particular 1:1 a 1,8:1, preferiblemente 1:1 a 1,6:1 y de forma particularmente preferida 1,05:1 a 1,5:1.

Se pueden usar los poliisocianatos de adhesivo o laca conocidos, en donde se tratan de poliisocianatos con dos o más grupos isocianato. Poliisocianatos apropiados son por ejemplo 1,5-diisocianato de naftaleno (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), 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), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de etileno, triisocianato de metilentrifenilo (MIT), ácido ftálico-bis-isocianato-etiléster, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico.

Como isocianatos al menos trifuncionales son apropiados poliisocianatos, los cuales surgen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilos o aminos polifuncionales, de bajo peso molecular. Ejemplos disponibles comercialmente 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. Otros ejemplos son isocianurato del diisocianato de hexametileno (HDI) e isocianurato del diisocianato de isoforona (IPDI).

En principio se pueden emplear isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en particular son apropiados sin embargo los diisocianatos aromáticos. Un diisocianato aromático particularmente preferido es diisocianato de 4,4-metilendifenilo, el cual se puede emplear o bien solo o bien en una mezcla con diisocianato de 2,4-metilendifenilo. Los adhesivos de PU de conformidad con la invención pueden contener los isocianatos transformados como prepolímeros de PU o ellos contienen por lo menos proporcionalmente isocianatos de bajo peso molecular, en su caso oligoméricos.

A partir de los polioliolios y los poliisocianatos mencionados arriba se pueden fabricar de forma y manera conocidas prepolímeros de PU. En este caso a partir de los polioliolios y los isocianatos se puede fabricar un prepolímero que contiene grupos NCO. Ejemplos para ello están descritos en los documentos EP-A951493, EP-A1341832, EP-A150444, EP-A1456265, WO 2005/097861.

El al menos un prepolímero de PU terminado en NCO es preferiblemente un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato aromático, más preferiblemente terminado en MDI a partir de uno o varios polioliol(es) de poliéter o una mezcla de polioliol de poliéter/poliéster y un diisocianato aromático, como MDI.

Según la presente invención el componente de resina de la composición de adhesivo presenta, en relación con el peso total del componente de resina, un contenido de al menos 40 % P/P de diisocianato de difenilmetano (MDI), en donde el MDI es diisocianato de 4,4'-difenilmetano o una mezcla de él con diisocianato de 2,4'-difenilmetano. El diisocianato de 2,2'-difenilmetano no está preferiblemente contenido o solo en cantidades relativamente bajas, es decir menos de 2 % P/P, preferiblemente menos de 1 % P/P, en relación con el peso total del componente de resina.

Los prepolímeros correspondientes presentan habitualmente un contenido de NCO de 5-20 % P/P (determinado según Spiegelberger, DIN EN ISO 11909:2007-05) y tienen una funcionalidad de NCO media de 2 a 3.

Debido al excedente de isocianato empleado, los prepolímeros de PU terminados en NCO contienen habitualmente ciertas cantidades de monómeros de isocianato, es decir en particular monómeros de poliisocianato aromáticos, como por ejemplo MDI, típicamente en cantidades de 0,1 a 25 % P/P en relación con el peso total de los prepolímeros y monómeros.

El peso molecular (Mn) del prepolímero está en el rango de 1500 g/mol a 100 000 g/mol, en particular preferiblemente de 2000 g/mol a 50 000 g/mol.

En el sistema aglutinante de conformidad con la invención está contenido, además del componente de resina un

componente de endurecimiento. Según la presente invención el componente de endurecimiento incluye al menos tres polioles diferentes.

5 Polioles apropiados son alcoholes alifáticos y/o aromáticos con 2 a 6, preferiblemente 2 a 4, grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como también secundarios.

10 Entre los alcoholes alifáticos apropiados se cuentan por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8 y sus homólogos mayores o isómeros. Igualmente son apropiados alcoholes funcionales mayores como por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como éteres oligoméricos de las sustancias mencionadas.

15 Preferiblemente como componente de poliol se emplean productos de transformación de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferiblemente 2 a 4 átomos C. Son apropiados por ejemplo los productos de transformación 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 ellos. Además son apropiados también los productos de transformación de alcoholes polifuncionales, como glicerina, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de ellos, con los óxidos de alquileo mencionados hasta polioles de poliéster. Otros polioles habituales en el marco de la invención, surgen mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF).

20 Igualmente para el empleo como componente de poliol son apropiados poliéteres, los cuales fueron modificados mediante polímeros de vinilo. Los productos de este tipo son por ejemplo obtenibles al polimerizar nitrilo de estireno o acrílico, o su mezcla, en la presencia de poliéteres.

25 Otros polioles apropiados son polioles de poliéster.

Ejemplos para ello son polioles de poliéster, los cuales surgen mediante transformación de alcoholes de bajo peso molecular, en particular de etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano con caprolactona.

30 Otros polioles de poliéster apropiados se pueden fabricar mediante policondensación. Los polioles de poliéster de este tipo incluyen preferiblemente los productos de transformación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente difuncionales y ácidos carbónicos polifuncionales, preferiblemente difuncionales y/o trifuncionales o anhídridos de ácido policarbónico. Para la fabricación de polioles de poliéster de este tipo son apropiados en particular hexanodiol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol. También se pueden agregar partes de alcoholes trifuncionales.

35 Los ácidos policarbónicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Ellos pueden ser en su caso sustituidos, por ejemplo por grupos alquilo, grupos alquénicos, grupos éter o halógenos. Como ácidos policarbónicos son apropiados por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, 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 ellos. En su caso también se pueden agregar partes de ácidos tricarbónicos.

40 También se pueden usar sin embargo polioles de poliéster de origen oleoquímico. Los polioles de poliéster de este tipo se pueden fabricar por ejemplo mediante la apertura del anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene ácidos grasos al menos parcialmente olefinicamente insaturados con uno o más alcoholes con 1 a 12 átomos C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicérido hasta alquilésterpolioles con 1 a 12 átomos C en el resto alquilo. Otros polioles apropiados son polioles de policarbonato y dimerdiones (empresa Henkel) así como aceite de ricino y sus derivados. También los polibutadienos hidroxifuncionales, como ellos están disponibles p. ej. bajo el nombre comercial Poly-bd[®], pueden emplearse como polioles para las composiciones de conformidad con la invención.

45 Sin embargo como ya está expuesto en relación con el al menos un prepolímero de PU la composición de conformidad con la invención presenta en formas de realización preferidas un contenido de poliéster de menos de 10 % P/P, en relación con el peso total de la composición de adhesivo.

50 Igualmente como componente de poliol son apropiados poliacetales. Con poliacetales se entienden compuestos, como ellos son obtenibles a partir de glicoles, por ejemplo dietilenglicol o hexanodiol o su mezcla con formaldehído. Poliacetales que se pueden emplear en el marco de la invención se pueden obtener igualmente mediante la polimerización de acetales cíclicos. Además como polioles son apropiados policarbonatos. Los policarbonatos se pueden obtener por ejemplo mediante la reacción de dioles, como propilenglicol, butanodiol-1,4 o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de ellos con diarilcarbonatos, por ejemplo difenilcarbonato, o fosgeno. Igualmente son apropiados hidroxiésteres de polilactonas.

Un otro grupo de polioles pueden ser polioles de poliuretano con funciones OH, por ejemplo prepolímeros de poliuretano terminados en OH.

5 Igualmente como componente de poliol son apropiados poliácridatos que portan grupos OH. Estos poliácridatos son por ejemplo obtenibles mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, los cuales portan un grupo OH. Ácidos carbónicos etilénicamente insaturados apropiados para ello son por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico o ácido maleico o sus ésteres con alcoholes C1 a C2. Ésteres que portan grupos OH correspondientes son por ejemplo 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 2-hidroxiisopropilacrilato, 2-
10 hidroxiisopropilacrilato, 2-hidroxiisopropilmetacrilato, 3-hidroxiisopropilacrilato o 3-hidroxiisopropilmetacrilato o mezclas de dos o más de ellos.

En algunas formas de realización uno de los al menos tres polioles diferentes del componente de endurecimiento es un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de menos de 700 g/mol, preferiblemente 400 a <700 g/mol, más preferiblemente 450 a <700 g/mol. En algunas formas de realización el componente de endurecimiento de la composición de conformidad con la invención incluye 5 a 90 % P/P, preferiblemente 15 a 60 % P/P, en particular 25 a 40 % P/P al menos de un triol tal. Según algunas formas de realización este al menos un triol se puede tratar en particular de un triol a base de óxido de propileno (PO), como por ejemplo una molécula iniciada por glicerina o TMP en la cual es añadido óxido de propileno. Según formas de realización preferidas el al menos un triol se trata de un triol a base de óxido de propileno con un peso molecular M_w de al menos 400, en particular al menos 450 a <700 g/mol

En algunas formas de realización uno de los al menos tres polioles diferentes del componente de endurecimiento es un alcohol alifático bi- o polivalente, preferiblemente bi- a cuadrivalente, preferiblemente con un peso molecular <150 g/mol y/o preferiblemente con un índice de hidróxilo de 700-2000 mgKOH/g, más preferiblemente 1200-1900 mgKOH/g. En algunas formas de realización el componente de endurecimiento de la composición de conformidad con la invención incluye 0,5 a 10 % P/P, preferiblemente 2 a 8 % P/P, en particular 3 a 7 % P/P al menos de un alcohol alifático tal. Según algunas formas de realización este al menos un alcohol alifático se puede tratar de un alcohol alifático seleccionado del grupo que consta de etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. En algunas formas de realización el al menos un alcohol alifático se trata en particular de trimetilolpropano.

En algunas formas de realización uno de los al menos tres polioles diferentes del componente de endurecimiento se trata de trioles a base de AO de mayor peso molecular, los cuales están definidos como está arriba, pero presentan un peso molecular M_w de más de 700 g/mol, preferiblemente >700 a 1200 g/mol, o aceite de ricino. En algunas formas de realización el componente de endurecimiento de la composición de conformidad con la invención incluye 5 a 80 % P/P, preferiblemente 15 a 70 % P/P, en particular 20 a 65 % P/P de tales trioles o aceite de ricino. Los trioles de este tipo están disponibles comercialmente como Voranol® CP 755 o CP 1055 (Dow Chemical).

En distintas formas de realización de la invención el componente de endurecimiento contiene al menos 2 preferiblemente cada tres de los polioles mencionados anteriormente, es decir (1) al menos un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de menos de 700 g/mol, preferiblemente 400 a <700 g/mol, más preferiblemente 450 a <700 g/mol; (2) al menos un alcohol alifático bi- o plurivalente, preferiblemente bi- a cuadrivalente, preferiblemente monomérico; y (3) al menos un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de más de 700 g/mol, preferiblemente >700 a 1200 g/mol, o aceite de ricino.

En distintas formas de realización puede ser preferido que el contenido de poliésteres en la composición de adhesivo de laminación sea lo más bajo posible, es decir sea por ejemplo menos de 10 % P/P en relación con el peso total de la composición. "Poliésteres" se refiere aquí tanto a unidades de poliéster en el componente de resina como también a tales en el componente de endurecimiento. En formas de realización particularmente preferidas las composiciones de conformidad con la invención están libres de poliésteres. "Libres de", como está usado en este contexto, significa que la composición correspondiente no contiene el componente mencionado, es decir poliéster, o no como componente añadido conscientemente. La cantidad del componente en la composición respectiva es por lo tanto preferiblemente menor de 1 % P/P, más preferiblemente menor de 0,5 % P/P, más preferiblemente menor de 0,1 % P/P, de forma sumamente preferible menor de 0,01 % P/P o por debajo del límite de detección.

En algunas formas de realización la relación NCO:OH de componente de resina con respecto a componente de endurecimiento es menor de 1,4, preferiblemente menor de 1,3, en particular menor de 1,25, más preferiblemente entre 1,0 y 1,2.

El sistema aglutinante descrito aquí puede contener en distintas formas de realización además al menos un catalizador, en particular seleccionado de catalizadores de metal a base de Sn o Ti o catalizadores de amina. Catalizadores apropiados son conocidos en el estado de la técnica. El catalizador está contenido preferiblemente en el componente

de endurecimiento, es decir en los sistemas preferidos de conformidad con la invención en el componente hidroxifuncionalizado.

5 Además en el adhesivo de conformidad con la invención pueden estar contenidos los aditivos habituales. Los demás componentes se tratan por ejemplo de resinas (agente de pegajosidad), estabilizadores, agentes reticulantes o reguladores de viscosidad, pigmentos, agentes plastificantes o antioxidantes.

10 Los adhesivos de poliuretano de conformidad con la invención son líquidos a temperaturas de aplicación. Es preferible que los adhesivos de PU de conformidad con la invención sean líquidos a temperatura ambiente. Las composiciones descritas aquí tienen, en distintas formas de realización, a una temperatura de 40 °C una viscosidad de 500 a 5000, en particular 600 a 900 mPas, determinada según DIN ISO 2555 (viscosímetro Brookfield RVT, husillo n.º 4, 25 °C; 5 RPM).

15 Los adhesivos descritos aquí pueden contener disolventes o estar libres de disolventes. Como disolventes se pueden utilizar fundamentalmente todos los disolventes conocidos para el experto, en particular ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de tales disolventes son cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, butilacetato, amilacetato, isobutilacetato, metilisobutilcetona, metoxibutilacetato, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietilcetona, di-isobutilcetona, dioxano, etilacetato, etilenglicolmonobutíleracetato, etilenglicolmonoetilacetato, 2-etilhexilacetato, glicoldiacetato, heptano, hexano, isobutilacetato, isooctano, isopropilacetato, metiletilcetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno o mezclas de dos o más de los disolventes mencionados.

20 En formas de realización preferidas las composiciones de adhesivo descritas aquí están sin embargo fundamentalmente libres de disolventes orgánicos.

25 Los adhesivos se aplican con agregados habituales y con todos los procedimientos de aplicación usuales sobre los sustratos a pegar, en particular láminas, por ejemplo mediante pulverización, rascadores, mecanismos aplicadores de 3-4 rodillos en el caso de la aplicación de un sistema libre de disolvente o mecanismos aplicadores de 2 rodillos en el caso de la aplicación de un sistema con disolvente. Tras la aplicación los sustratos a pegar se pegan unos con otros de forma y manera conocidas. En este caso es oportuno, aplicar en su caso temperaturas aumentadas para lograr una mejor aplicación y una reacción reticulante más rápida. Los adhesivos de conformidad con la invención muestran ya a temperatura ambiente o temperaturas solo poco aumentadas, como 40 °C, un muy buen endurecimiento.

35 Los adhesivos de poliuretano de conformidad con la invención son apropiados en particular como adhesivos de laminación para láminas. Ellos se pueden emplear en un procedimiento, en el caso del cual láminas conocidas a base de polímeros, como PP, PE, OPA, poliamida, PET, poliéster, láminas de metal se pegan unas con otras. En este caso el adhesivo de conformidad con la invención se aplica sobre una lámina en su caso pretratada o impresa. La cantidad de aplicación es en este caso habitualmente 1-5 g/m². Esto puede tener lugar a temperatura aumentada para lograr un revestimiento fino y regular. Bajo presión se lamina entonces una segunda lámina del mismo u otro material. Él puede ser calentado, el adhesivo se reticula y surge una lámina multicapa. Esta puede constar en su caso también de más de dos capas.

45 Habitualmente las láminas se almacenan tras la fabricación. Durante este tiempo es posible que los adhesivos de conformidad con la invención se reticulen más.

50 A través del uso de los adhesivos líquidos o termofusibles de conformidad con la invención como pegamento de laminación es posible obtener láminas de dos o más capas laminadas, las cuales satisfacen las altas exigencias de una idoneidad para embalajes alimentarios o médicos.

Todas las formas de realización divulgadas aquí en relación con el adhesivo de PU se pueden aplicar naturalmente también en los usos y procedimientos descritos y viceversa.

55 A continuación la invención se deberá explicar en más detalle en algunos ejemplos ejemplares. En este caso las cantidades indicadas son porcentajes en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1 (de conformidad con la invención)

60 Base de resina:

Prepolímero de MDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 12-14 % P/P y una relación NCO:OH de 3,9:1, que consta de

65 50 % P/P de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); 5 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 400 g/mol;

25 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 1000 g/mol; 10 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 2000 g/mol; 10 % P/P de trímero de hexano-1,6-diisocianato (HDI).

Endurecedor:

- 5 Mezcla de polioliol con un valor OH de 330-370 mgKOH/g y una funcionalidad f=3, que consta de
- 5 % P/P de trimetilolpropano; 70 % P/P de polipropilenglicol (PPG) trifuncional con Mw = 450 g/mol; 25 % P/P de aceite de ricino.
- 10 Relación de mezcla resina:endurecedor 100:40 partes en peso

Ejemplo 2 (de conformidad con la invención)

- 15 Base de resina:
- Prepolímero de MDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 12-14 % P/P y una relación NCO:OH de 3,9:1, que consta de

- 20 50 % P/P de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); 5 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 400 g/mol; 25 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 1000 g/mol; 10 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 2000 g/mol; 10 % P/P de trímero de hexano-1,6-diisocianato (HDI).

Endurecedor:

- 25 Mezcla de polioliol con un valor OH de 270-310 mgKOH/g y una funcionalidad f=3, que consta de
- 5 % P/P de trimetilolpropano; 30 % P/P de polipropilenglicol (PPG) trifuncional con Mw = 450 g/mol; 65 % P/P de aceite de ricino.
- 30 Relación de mezcla resina:endurecedor 100:50 partes en peso

Ejemplo 3 (de conformidad con la invención)

- 35 Base de resina:
- Prepolímero de MDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 11,5-13,5 % P/P y una relación NCO:OH de 3,9:1, que consta de

- 40 50 % P/P de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); 5 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 400 g/mol; 25 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 1000 g/mol; 10 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 2000 g/mol; 10 % P/P de prepolímero de diisocianato de tolueno (TDI)*.

Endurecedor:

- 45 Mezcla de polioliol con un valor OH de 330-370 mgKOH/g y una funcionalidad f=3, que consta de
- 5 % P/P de trimetilolpropano; 70 % P/P de polipropilenglicol (PPG) trifuncional con Mw = 450 g/mol; 25 % P/P de aceite de ricino.
- 50 *Prepolímero de TDI: producto de reacción de 2,4'-TDI con un poliéterdiol con Mw = 400...1000, desmonomerizado
- Relación de mezcla resina: endurecedor 100:40 partes en peso

55 Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Base de resina:

- 60 Prepolímero de MDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 12,0-13,5 % P/P y una relación NCO:OH de 3,1:1, que consta de

55 % P/P de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); 15 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 1000 g/mol; 15 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con Mw = 400 g/mol; 15 % P/P de poliéster bifuncional*.

65

ES 2 913 527 T3

Endurecedor:

Mezcla de poliol con un valor OH de 155-175 mgKOH/g y una funcionalidad $f=3$, que consta de 100 % P/P de aceite de ricino.

5 *Poliéster a base de ácido isoftálico, ácido adípico, 1,2-propanodiol, dietilenglicol.

Relación de mezcla resina: endurecedor 100:75 partes en peso

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

10

Base de resina:

Prepolímero de MDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 13,0-15,0 % P/P y una relación NCO:OH de 3,7:1, que consta de

15

51 % P/P de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); 10 % P/P de trímero de hexano-1,6-diisocianato (HDI); 13 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 1000$ g/mol; 13 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 400$ g/mol; 13 % P/P de poliéster bifuncional*.

20 Endurecedor:

Mezcla de poliol con un valor OH de 200-230 mgKOH/g y una funcionalidad $f=2,3$, que consta de

25

75 % P/P de poliéster bifuncional; 22 % P/P de triol de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 450$ g/mol; 3 % P/P de trimetilolpropano.

*Poliéster a base de ácido isoftálico, ácido adípico, 1,2-propanodiol, dietilenglicol.

Relación de mezcla resina: endurecedor 100:65 partes en peso

30

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Base de resina:

35 Prepolímero de MDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 11,0-13,0 % P/P y una relación NCO:OH de 2,6:1, que consta de

40

30 % P/P de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); 5 % P/P de diisocianato de tolueno (TDI); 10 % P/P de trímero de hexano-1,6-diisocianato (HDI); 15 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 400$ g/mol; 20 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 1000$ g/mol; 10 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 2000$ g/mol; 10 % P/P de poliéster bifuncional*.

*Poliéster a base de ácido isoftálico, ácido adípico, 1,2-propanodiol, dietilenglicol.

45 Endurecedor:

Mezcla de poliol con un valor OH de 240-270 mgKOH/g y una funcionalidad $f=2,3$, que consta de

50

15 % P/P de poliéster bifuncional A*; 50 % P/P de poliéster bifuncional B**; 10 % P/P de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 400$ g/mol; 20 % P/P de triol de polipropilenglicol (PPG) con $M_w = 450$ g/mol; 5 % P/P de trimetilolpropano.

Relación de mezcla resina: endurecedor 100:45 partes en peso

*Poliéster A a base de ácido isoftálico, ácido adípico, 1,2-propanodiol, dietilenglicol.

55 **Poliéster B a base de ácido isoftálico, ácido adípico, dietilenglicol.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

Base de resina:

60

Prepolímero de TDI terminado en NCO con un contenido de NCO de 9,0-10,5 % P/P, que consta de

100 % P/P de prepolímero de diisocianato de tolueno (TDI)*.

65

ES 2 913 527 T3

Endurecedor:

Mezcla de poliéster con un valor OH de 155-175 mgKOH/g y una funcionalidad f=2,5, que consta de 100 % P/P de poliéster C***

5 *Prepolímero de TDI: producto de reacción de 2,4'-TDI con un poliéterdiol con Mw = 400...1000, desmonomerizado.

***Poliéster C a base de ácido isoftálico, dietilenglicol, aceite de ricino.

Relación de mezcla resina: endurecedor 100:55 partes en peso

10 Lámina compuesta:

15 La fabricación de las láminas compuestas se realiza con ayuda de un dispositivo de laminación del tipo Super Combi 2000. En este caso la composición de adhesivo se aplica en una cantidad de 2 g/m² sobre una de las láminas (OPA o metOPP) a pegar y esta lámina se lamina entonces con la segunda lámina (PE u OPP) bajo presión. La presión de rodillo actuante del mecanismo de laminación corresponde en este caso a una fuerza de hasta 200 N (20 kg).

Adherencia de unión:

20 La determinación de la adherencia de unión se realiza en cumplimiento con la norma DIN 53357 tras 14 días de endurecimiento a una temperatura ambiente mediante una máquina de ensayo de tracción de la empresa Instron (Instron 4301). Para ello tiras de prueba de la lámina compuesta (anchura de prueba de 15 mm) se sujetan entre mordazas y ellas se estiran entonces con una velocidad de retirada de 100 m/min, un ángulo de retirada de 90° y una longitud de retirada de 5 a 10 cm la una con respecto de la otra. Se indica el valor medio de una determinación triple de la fuerza a aplicar máxima en relación con la anchura de prueba de 15 mm.

Contenido de aminas aromáticas primarias (AAP):

30 Se indica el tiempo, el cual se debe esperar tras el pegado de las láminas, hasta que el adhesivo está "fundamentalmente libre de migrados". Este es entonces el caso, cuando el contenido de aminas aromáticas primarias (AAP) es más bajo de 0,2 µg/100 mL de producto de llenado. Como simulador de producto de llenado se usa ácido acético al 3 %. Como embalaje sirve un laminado de OPA/PE fabricado mediante el adhesivo, el cual encierra el producto de llenado mediante termosellado, en donde el lado de PE forma el lado interior del embalaje y el lado interior de la costura de sellado. El contenido de aminas aromáticas primarias se realiza mediante fotometría según el artículo 35 64 del Reglamento de alimentos, objetos de primera necesidad y forrajes de la República Federal de Alemania (LFGB) según el método L 00.006.

Materiales de unión:

40 OPA: poliamida orientada
PE: polietileno
PET: polietileno tereftalato
OPP: polipropileno orientado
metOPP: OPP metalizado (OPP revestido con aluminio)

45

Tabla 1: Parámetros experimentales

	Parámetro	Rango máximo	Rango mínimo
1	Viscosidad de mezcla a temperatura de aplicación	<1.000 mPas	600-900 mPas
2	Tiempo de estado líquido / Aumento de viscosidad	<5.000 mPas tras 30 min <25.000 mPas tras 60 min	<4.500 mPas tras 30 min <20.000 mPas tras 60 min
3	Tiempo de funcionamiento: ensayo experimental en equipo de laminación	Máquina Super Combi >300 m/min sin formación de neblina	Máquina Super Combi >300 m/min sin formación de neblina
4	Aumento de la fuerza de unión: PET/PE	>3 N/15 mm tras 1 día	Grieta de PET tras 1 día
5	Prueba de arrugamiento	Sin delaminación tras 1 día	Sin delaminación tras 1 día
6	AAP	Libre de AAP tras <5 días	Libre de AAP tras <5 días

REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo de laminación de 2 componentes a base de poliuretano, en particular para la laminación de láminas, que contiene, en relación con el peso total de la composición de adhesivo de laminación,
- 5 (a) como componente de resina al menos un prepolímero de poliuretano terminado en NCO con un contenido, en relación con el peso total del componente de resina, de al menos 40 % P/P de diisocianato de difenilmetano (MDI), en donde el MDI es diisocianato de 4,4'-difenilmetano o una mezcla de él con diisocianato de 2,4'-difenilmetano, y
- 10 (b) como componente de endurecimiento una mezcla de poliol que incluye al menos tres polioles diferentes, en donde la composición de adhesivo de laminación de 2 componentes presenta un contenido de menos de 10 % P/P de poliésteres, en relación con el peso total de la composición de adhesivo de laminación,
- y en donde la composición presenta a una temperatura de 40 °C una viscosidad de 500 a 5000 mPas, determinada según DIN ISO 2555.
- 15 2. Composición de adhesivo de laminación según la reivindicación 1 caracterizada por que uno de los al menos tres polioles diferentes del componente de endurecimiento es un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de menos de 700 g/mol, preferiblemente 400 a <700 g/mol, más preferiblemente 450 a <700 g/mol, el cual está contenido en el componente de endurecimiento con 5 a 90 % P/P, preferiblemente 15 a 60 % P/P, en particular 25 a 40 % P/P, en particular un triol basado en óxido de propileno con un peso molecular M_w de 400 a <700 g/mol.
- 20 3. Composición de adhesivo de laminación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizada por que uno de los al menos tres polioles diferentes del componente de endurecimiento es un alcohol alifático, bi- o polivalente, preferiblemente bi- a cuadrivalente, preferiblemente con un peso molecular de <150 g/mol y/o un índice de hidroxilo de 700 a 2000 mgKOH/g, más preferiblemente 1200-1900 mgKOH/g, el cual está contenido en el componente de endurecimiento con 0,5 a 10 % P/P, preferiblemente 2 a 8 % P/P, en particular 3 a 7 % P/P, en particular seleccionado del grupo que consta de etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, heptanodiol-1,7, octanodiol-1,8, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritrita.
- 25 30 4. Composición de adhesivo de laminación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada por que uno de los al menos tres polioles diferentes del componente de endurecimiento es un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de 700 a 1200 g/mol, en particular un triol a base de óxido de propileno con un peso molecular M_w de 700 a 1200 g/mol, o aceite de ricino, el cual está contenido en el componente de endurecimiento con 5 a 80 % P/P, preferiblemente 15 a 70 % P/P, en particular 20 a 65 % P/P.
- 35 40 5. Composición de adhesivo de laminación según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada por que la relación NCO:OH de componente de resina con respecto a componente de endurecimiento es menor de 1,4, preferiblemente menor de 1,3, en particular menor de 1,25, más preferiblemente 1,0 a 1,2.
- 45 50 6. Composición de adhesivo de laminación según una de las reivindicaciones 2 a 5 caracterizada por que la composición de adhesivo de laminación contiene: (1) al menos un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de menos de 700 g/mol, preferiblemente 400 a <700 g/mol, más preferiblemente 450 a <700 g/mol; (2) al menos un alcohol alifático bi- o polivalente, preferiblemente bi- a cuadrivalente, preferiblemente monomérico; y (3) al menos un triol, en particular a base de glicerina o trimetilolpropano (TMP), en el cual es añadido óxido de alquileo (AO), en particular óxido de propileno (PO), y que presenta un peso molecular M_w de más de 700 g/mol, preferiblemente >700 a 1200 g/mol, o aceite de ricino.
7. Composición de adhesivo de laminación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizada por que
- (a) la composición contiene además al menos un catalizador, en particular seleccionado de catalizadores de metal a base de Sn o Ti o catalizadores de amina; y/o
- 55 (b) la composición presenta a una temperatura de 40 °C una viscosidad de 600 a 900 mPas, determinada según DIN ISO 2555; y/o
- (c) la composición está libre de disolventes orgánicos.
- 60 8. Uso de la composición de adhesivo de laminación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 para el pegado de láminas.
9. Procedimiento para la fabricación de láminas compuestas caracterizado por que al menos dos láminas de plástico iguales o diferentes se pegan parcial o completamente usando una composición de adhesivo de laminación según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.
- 65

10. Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado por que la composición de adhesivo de laminación se aplica en una cantidad de 1 a 5 g/m² sobre al menos una de las superficies a pegar de las láminas a pegar.

5

11. Lámina compuesta fabricada según el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 10.

12. Uso de una lámina compuesta según la reivindicación 11 como embalaje, en particular para el embalaje de medicamentos o alimentos.