

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 485**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/73** (2006.01)  
**C09J 175/12** (2006.01)  
**A61L 15/58** (2006.01)  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 09710541 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **03.11.2010 EP 2245079**

54 Título: **Adhesivo**

30 Prioridad:

**15.02.2008 DE 102008009408**

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

**13.02.2013**

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)  
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**WINTERMANTEL, MATTHIAS;  
KARAFILIDIS, CHRISTOS;  
LUCAS, HEINZ-WERNER y  
SCHMIDT, AXEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 395 485 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

## Adhesivo

La presente invención se refiere al uso de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato especiales en formulaciones de adhesivos. Estas formulaciones de adhesivos pueden utilizarse en aplicaciones en las que en el contacto directo o indirecto de la capa de adhesivo con substratos sensibles al mismo se consigue evitar o minimizar migraciones.

Substratos sensibles en el sentido de la presente invención pueden ser por ejemplo la piel humana o también láminas compuestas. Las últimas se utilizan en gran extensión para la fabricación de envases para productos de todo tipo. Como mediante monoláminas, láminas multicapa coextruidas o materiales compuestos de láminas laminados por extrusión no pueden cubrirse todas las exigencias como transparencia/opacidad, imprimibilidad, propiedades de barrera, sellabilidad y mecánica, las láminas compuestas en las que las distintas capas se unen entre sí mediante adhesivo representan la mayor parte del mercado y tienen por consiguiente una inmensa importancia comercial.

Tiene una especial importancia a este respecto la fabricación de envases para alimentos a partir de láminas compuestas. Puesto que algunas capas utilizadas en el lado dirigido al alimento tienen bajas propiedades de barrera frente a los componentes de adhesivo utilizados, debe tenerse especial cuidado con la eventual migración de componentes de adhesivo al alimento.

En el campo de las láminas compuestas de envases flexibles se utilizan principalmente sistemas de poliuretano aromáticos. Es especialmente crítica por consiguiente la migración de poliisocianatos aromáticos o de sus productos de reacción con agua al alimento. Con agua, que la contienen casi todos los alimentos, reaccionan los poliisocianatos con disociación de dióxido de carbono dando aminas aromáticas primarias. Como las aminas aromáticas primarias son tóxicas, los legisladores dictan valores límite para las migraciones de envases de alimentos que deben cumplirse categóricamente. Por este motivo los adhesivos utilizados para la fabricación de las láminas compuestas en el momento del envasado del alimento deben haber reaccionado en tal medida que se quede de manera segura por debajo de los valores límite. Lo mismo es válido para el uso de tales sistemas en la piel humana.

Una parte de los envases flexibles tras el llenado con el alimento se sella y a continuación se esteriliza para matar a todos los gérmenes y aumentar la durabilidad del alimento. La esterilización se lleva a cabo habitualmente a temperaturas superiores a 100°C. A estas temperaturas pueden liberarse isocianatos aromáticos por retrodisociación de los adhesivos de poliuretano y migrar al alimento. Por este motivo para la fabricación de materiales compuestos de láminas flexibles conforme al § 177.1390 de la FDA se utilizan formulaciones de adhesivos basadas en isocianatos alifáticos. Los poliisocianatos alifáticos naturalmente en la reacción con agua no forman aminas aromáticas primarias y por consiguiente son muy ventajosos para la fabricación de materiales compuestos de láminas flexibles que están previstos para llevar a cabo una esterilización con el alimento. Como es generalmente conocido por la química de los poliuretanos, los poliisocianatos alifáticos presentan sin embargo una reactividad claramente menor frente a polioles que la de los poliisocianatos aromáticos. Por consiguiente los tiempos de endurecimiento de formulaciones de adhesivo alifáticos a temperatura ambiente son extremadamente largos, lo que presupone antes del uso del material compuesto de láminas un largo tiempo de endurecimiento y por tanto de almacenamiento del mismo. Si se somete el material compuesto de láminas antes del endurecimiento completo al proceso de envasado y esterilización, entonces esto puede conducir a deslaminación del material compuesto de láminas debido a la adherencia del material compuesto todavía incompleta y por consiguiente a la destrucción del envase. Por motivos económicos y también logísticos se trata de reducir a un mínimo el tiempo de almacenamiento necesario hasta el endurecimiento completo. Para ello se utilizan dos conceptos distintos:

- 1) Aceleración de la reacción química de endurecimiento de la formulación de adhesivo mediante la adición de catalizadores.
- 2) Acondicionamiento térmico de las láminas compuestas después de la laminación durante 3-7 días a temperaturas de al menos 40°C y más.

Así, el documento WO 2006/026670 describe por ejemplo el uso de un prepolímero de poliuretano basado en poliisocianatos alifáticos en una formulación de adhesivo que muestra una adherencia del material compuesto suficiente a 60°C en tres días. Al prepolímero de poliuretano se le añade a este respecto adicionalmente un catalizador (dilaurato de dibutilestano, DBTL) a la temperatura de endurecimiento elevada. Es un inconveniente aquí por una parte la temperatura de endurecimiento muy elevada de 60°C que exige costosas cámaras u hornos de acondicionamiento térmico y puede conducir a la telescopización de los rodillos y a la formación de pliegues y por otra parte el catalizador utilizado, en este caso incluso con contenido de metales pesados.

El documento US-A 2006/0078741 describe el uso de catalizadores para acortar el tiempo de endurecimiento de

5 formulaciones de adhesivo para la fabricación de materiales compuestos de láminas. El tiempo de endurecimiento acortado se correlaciona con el tiempo de almacenamiento del material compuesto de láminas antes de su utilización para el envasado de alimentos. Es un inconveniente en ambas formulaciones que el catalizador permanece con capacidad de migración dentro del material compuesto de láminas y básicamente puede contaminar el alimento envasado.

10 Por el documento EP-A 1 167 415 se han dado a conocer prepolímeros terminados en hidroxilo que pueden reticularse con isocianatos dando recubrimientos. Las propiedades mecánicas de estos recubrimientos son ciertamente aceptables en lo que respecta a lo que enseña concretamente este estado de la técnica, sin embargo la reacción de reticulación debe catalizarse, y los catalizadores toxicológicamente nocivos que quedan en el recubrimiento pueden migrar al sustrato recubierto o entrar en contacto con este, lo que es sumamente indeseado.

15 Ha sido por consiguiente objetivo de la invención desarrollar formulaciones de adhesivo basadas en un poliisocianato alifático que estén libres de catalizadores con capacidad de migración y que por consiguiente puedan utilizarse a temperatura ambiente, de modo que en el transcurso de como máximo tres días se consiga por ejemplo una adherencia del material compuesto suficiente en láminas compuestas y/o que puedan utilizarse en la fabricación de agentes de cierre de heridas y cuidado de heridas. Una adherencia del material compuesto suficiente de láminas compuestas asciende a 3 N/15 mm o más.

20 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que formulaciones de adhesivo basadas en poliisocianatos alifáticos establecen en el transcurso de 3 días a temperatura ambiente una adherencia del material compuesto suficiente y en consecuencia no contienen ningún catalizador con capacidad de migración si se utilizan prepolímeros de NCO alifáticos que porten grupos amino terciarios unidos al polímero.

Son por consiguiente objeto de la presente invención en primer lugar prepolímeros terminados en isocianato basados en isocianatos alifáticos que contienen grupos amino terciarios unidos al prepolímero.

En una forma de realización de la invención estos grupos amino terciarios se introducen en el prepolímero mediante el componente de poliisocianato.

25 En otra forma de realización de la invención estos grupos amino terciarios se introducen en el prepolímero mediante el componente reactivo con isocianatos.

Para la preparación de los prepolímeros terminados en isocianato conforme a la invención los poliisocianatos alifáticos utilizados presentan preferiblemente un contenido de NCO de 11-51% en peso y una funcionalidad nominal media de 2 a 3,8.

30 Son también objeto de la invención preparaciones que contienen los prepolímeros terminados en isocianato descritos anteriormente.

Preferiblemente estas preparaciones son adhesivos. Estos pueden utilizarse en general para pegar sustratos, en una forma de realización preferida los adhesivos se utilizan para pegar materiales de envases de todo tipo, en una forma de realización especialmente preferida para la fabricación de materiales compuestos de láminas.

35 En el caso de estos materiales compuestos de láminas puede tratarse de costuras adhesivas de láminas o también de láminas pegadas en toda su superficie, como es el caso por ejemplo en láminas compuestas.

40 En especial son igualmente objeto de la presente invención envases de alimentos que se fabrican o que se cierran con ayuda de adhesivos basados en los prepolímeros conforme a la invención. A este respecto se trata preferiblemente de láminas compuestas con las que se envuelve al menos parcialmente el alimento con el fin del envasado del mismo. Están "envueltos parcialmente" p.ej. objetos introducidos en bandejas de envasado de plástico embutidas en profundidad cuando estas bandejas están cerradas con una lámina semejante, dado el caso usando también adhesivos conforme a la invención.

45 Los prepolímeros conforme a la invención pueden sin embargo utilizarse también en la fabricación de sistemas de adhesivo y apósito para el cierre y cuidado de heridas, así pues también aquí juega un papel importante la ausencia de monómeros residuales y el poderse utilizar a temperatura ambiente así como la ausencia de componentes con capacidad de migración.

En una forma de realización preferida de la presente invención se proporciona una formulación de adhesivo para materiales compuestos que establece una adherencia del material compuesto suficiente a temperatura ambiente en el transcurso de 3 días, que contiene:

A) un componente que porta grupos isocianato que contiene al menos un poliisocianato, caracterizado porque

a1) el poliisocianato

i. tiene una funcionalidad media en el intervalo de 2 a 3,8, preferiblemente de 2 a 3,2, con especial preferencia de 2 a 2,4,

5 ii. tiene un contenido de NCO en el intervalo de 11 a 51% en peso, preferiblemente de 21 a 51% en peso, con especial preferencia de 23 a 51% en peso,

a2) el componente que porta grupos isocianato porta grupos amino terciarios unidos al polímero;

B) un componente de polioliol que contiene al menos un compuesto polihidroxiolico, caracterizado porque

a1) la funcionalidad media se encuentra en el intervalo de 2 a 4, preferiblemente en el intervalo de 2 a 3,6,

10 a2) el índice de OH se encuentra en el intervalo de 6 a 720 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 28 a 480 mg de KOH/g, con especial preferencia en el intervalo de 40 a 240 mg de KOH/g.

C) dado el caso otros aditivos;

así como un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos usando la formulación de adhesivo arriba indicada.

15 En otro uso preferido esta o similares preparaciones de adhesivo conforme a la invención se utilizan como adhesivos quirúrgicos para el cierre y cuidado de heridas o en la fabricación de sistemas de adhesivo y apósito para el cierre y cuidado de heridas, como son conocidos como apósitos por ejemplo por el documento EP-A 0 897 406, o también sin soporte textil directamente como adhesivo de heridas o agente de cierre de heridas. En estas preparaciones de adhesivo pueden incorporarse adicionalmente principios activos que influyan positivamente en el comportamiento de la herida. A estos pertenecen por ejemplo agentes de acción antimicrobiana como antimicóticos y sustancias de acción antibacteriana (antibióticos), corticoesteroides, quitosana, dexpanthenol y gluconato de clorhexidina.

25 Por consiguiente, la presente invención se refiere al uso de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato alifáticos que contienen grupos amino terciarios en formulaciones de adhesivo para la fabricación de láminas compuestas, que a temperatura ambiente presentan en el transcurso de pocos días una adherencia del material compuesto suficiente y están libres de catalizadores con capacidad de migración así como en la fabricación de sistemas medicinales de cuidado de heridas.

30 La preparación de los prepolímeros de poliisocianato utilizados en A) es conocida de por sí para el técnico en la materia y se realiza por reacción de compuestos polihidroxiolicos con cantidades en exceso de poliisocianatos. Como poliisocianato pueden utilizarse principalmente todos los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos con al menos dos grupos isocianato por molécula conocidos así como mezclas de los mismos. Son ejemplos de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos adecuados di- o triisocianatos como p.ej. butanodiisocianato, pentanodiisocianato, hexanodiisocianato, (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (trisisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos, como p.ej. 4,4'-metilbis(ciclohexilisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), así como  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano ( $H_6$ XDI). Como poliisocianatos aromáticos pueden utilizarse p.ej. 1,5-naftalenodiisocianato, diisocianatodifenilmetano (2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI o mezclas de los mismos), diisocianatometilbenceno (2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, TDI), en especial los isómeros 2,4- y 2,6- y mezclas técnicas de ambos isómeros así como 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI). Es preferido sin embargo el uso de diisocianatos alifáticos, con especial preferencia de hexanodiisocianato, (hexametilendiisocianato, HDI), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), así como 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI).

40 Pero además de esto pueden utilizarse también productos secuenciales conocidos de los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos anteriormente mencionados con estructura uretdiona, alofanato, biuret y/o isocianurato.

45 Como compuestos polihidroxiolicos pueden utilizarse todos los compuestos conocidos por el técnico en la materia que presenten al menos una funcionalidad OH media de al menos 1,5. Estos pueden ser por ejemplo dioles de bajo peso molecular (p.ej. 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (p.ej. glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (p.ej. pentaeritrita), pero también compuestos polihidroxiolicos de mayor peso molecular como polioliéteres, polioliésteres, polioli carbonatos así como polioli tioéteres. Preferiblemente tales polioliéteres presentan índices de OH de 5 a 620 mg de KOH/g, preferiblemente de 14 a 550 mg de KOH/g y con especial preferencia de

28 a 480 mg de KOH/g. Tales polioléteres son accesibles de modo conocido de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas con catálisis básica o utilización de compuestos de cianuro bimetálico (compuestos DMC). Son moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de polioléteres moléculas con al menos 2 enlaces elemento-hidrógeno reactivos frente a epóxidos o mezclas discrecionales de tales moléculas iniciadoras. Son preferidas mezclas de polioléteres que contengan al menos un poliol con al menos un grupo amino terciario. Tales polioléteres que presentan grupos amino terciarios pueden prepararse por alcoxilación de moléculas iniciadoras o mezclas de moléculas iniciadoras que por lo menos contengan una molécula iniciadora con al menos 2 enlaces elemento-hidrógeno reactivos frente a epóxidos, de los cuales al menos uno sea un enlace NH, o compuestos poliol de bajo peso molecular que porten grupos amino terciarios. Son ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas amoniaco, metilamina, etilamina, n-propilamina, iso-propilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, etilentriamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N,N'-dimetil-etilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, 2,4-toluilendiamina, 2,6-toluilendiamina, anilina, difenilmetano-2,2'-diamina, difenilmetano-2,4'-diamina, difenilmetano-4,4'-diamina, 1-aminometil-3-amino-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina) dicitlohexilmetano-4,4'-diamina, xililendiamina y polioxialquilenamias.

Básicamente pueden utilizarse también mezclas de varios poliisocianatos y/o compuestos polihidroxílicos, sin embargo es preferido el uso de solo un poliisocianato. Típicamente a este respecto la relación de moles de los grupos NCO de los poliisocianatos a los grupos OH de los compuestos polihidroxílicos asciende a 25:1 a 1,5:1, preferiblemente a 20:1 a 1,5:1 y con especial preferencia a 15:1 a 1,5:1. La reacción se realiza en general a temperaturas de 20 a 140°C, preferiblemente de 40 a 120°C. Básicamente la reacción puede acelerarse usando catalizadores conocidos de por sí de la química de los poliuretanos, como por ejemplos jabones de estaño, p.ej. dilaurato de dibutilestaño o aminas terciarias, p.ej. trietilamina o diazabiciclooctano (DABCO), pero este modo de proceder no es preferido. La adición de los componentes y dado el caso un catalizador del tipo anteriormente mencionado puede realizarse básicamente en secuencia discrecional. Si el poliisocianato se utiliza en exceso, entonces es preferido separar este después de la reacción por extracción o destilación, preferiblemente mediante destilación de película. La separación del poliisocianato en exceso se conduce a este respecto hasta que en el prepolímero de poliisocianato resultante quede menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0,5% en peso y con especial preferencia menos de 0,2% en peso del poliisocianato.

Como compuestos polihidroxílicos en B) pueden utilizarse todos los compuestos conocidos por el técnico en la materia que presenten una funcionalidad OH media de al menos 1,5. Estos pueden ser por ejemplo dioles de bajo peso molecular (p.ej. 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (p.ej. glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (p.ej. pentaeritrita), pero también compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular como polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos así como polioltioéteres. Son preferidos sin embargo aquellos poliolésteres que presentan un índice de OH de 6 a 720 mg de KOH/g, preferiblemente de 28 a 480 mg de KOH/g y con especial preferencia de 40 a 240 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3,7 y con especial preferencia de 2 a 3,6. Tales polioléteres pueden prepararse de modo conocido por policondensación de derivados de ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido trimelítico, con polioles de bajo peso molecular, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol, o por polimerización con apertura de anillo de ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos, como  $\epsilon$ -caprolactona. Además de esto pueden policondensarse también derivados de ácidos hidroxicarboxílicos, como por ejemplo ácido láctico, ácido cinámico o ácido  $\omega$ -hidroxicaproico dando poliolésteres. Pero también pueden utilizarse poliolésteres de origen oleoquímico. Tales poliolésteres pueden prepararse por ejemplo por apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contenga ácido graso al menos parcialmente olefinicamente insaturado con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y subsiguiente transesterificación parcial de los derivados triglicéridos a poliolalquilésteres con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

Los componentes de A) y B) se mezclan entre sí en una relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo de 1:1 a 1,8:1, preferiblemente en una relación molar de grupos isocianato:grupos hidroxilo de 1:1 a 1,6:1 y con especial preferencia en una relación molar de grupos isocianato:grupos hidroxilo de 1,05:1 a 1,5:1.

Como aditivos C) la formulación de adhesivo puede contener además de los componentes mencionados anteriormente adicionalmente también aditivos conocidos de la tecnología de los aditivos como coadyuvantes de formulación. Tales aditivos son por ejemplo los habituales plastificantes, cargas, pigmentos, secantes, agentes

fotoprotectores, antioxidantes, agentes tixotrópicos, adhesivos y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.

Como cargas adecuadas son de mencionar por ejemplo negro de humo, ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirógenos, cretas minerales y cretas de precipitación.

5 Son plastificantes adecuados por ejemplo esteres del ácido ftálico, ésteres del ácido adípico, ésteres de ácido alquilsulfónico del fenol o ésteres del ácido fosfórico.

Como agentes tixotrópicos son de mencionar a modo de ejemplo ácidos silícicos pirógenos, poliamidas, productos secuenciales de aceite de ricino hidrogenado o también poli(cloruro de vinilo).

10 Son secantes adecuados en especial compuestos de alcoxisililo, como p.ej. viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, i-butiltrimetoxisilano, i-butiltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, así como sustancias inorgánicas como p.ej. óxido de calcio (CaO) y compuestos que portan grupos isocianato como p.ej. tosilisocianato.

15 Como adhesivos se utilizan los silanos funcionales conocidos, como por ejemplo aminosilanos del tipo anteriormente mencionado, pero también N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-glixidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glixidoxipropiltrietoxisilano, mercaptosilanos, bis(3-trietoxisililpropil)amina, bis(3-trimetoxisililpropil)amina, oligoaminosilanos, 3-aminopropilmetilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, propiltrimetoxisilano triaminofuncional, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, trimetoxisilanos polieterfuncionales y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

20 La preparación de la formulación de adhesivo a partir del componente que porta grupos isocianato A) y el poliol o la mezcla de polioles B) para la fabricación de un material compuesto de láminas es conocida de por sí para el técnico en la materia por la química de los poliuretanos. Los aditivos C) pueden añadirse al poliol o a la formulación de poliol B) o bien al componente que porta grupos isocianato A) o a ambos. Preferiblemente los aditivos C) se añaden al poliol o a la formulación de poliol B).

25 En una forma de realización preferida de la invención los dos componentes A) y B) de la formulación de adhesivo se mezclan entre sí inmediatamente antes de la fabricación del material compuesto de láminas y se introduce en la máquina de laminación o el mecanismo de aplicación. En otra forma de realización preferida la mezcla los componentes A) y B) puede efectuarse en la propia máquina de laminación, inmediatamente antes de esta o en el mecanismo de aplicación. La formulación de adhesivo puede utilizarse a este respecto sin disolvente o bien en un disolvente o mezcla de disolventes adecuado. Son disolventes adecuados aquellos que presentan una solubilidad suficiente del componente polihidroxílico y del componente de poliisocianato. Son ejemplos de tales disolventes 30 benceno, tolueno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de propilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de 2-metoxipropilo. Son especialmente preferidos acetato de etilo y metiletilcetona. En el mecanismo de aplicación la llamada lámina de soporte se recubre con la formulación de adhesivo con un peso seco de aplicación medio de 1 a 9 g/m<sup>2</sup> y se lamina poniéndola en contacto con una segunda lámina dando el material compuesto de láminas 35 resultante. El disolvente o mezcla de disolventes dado el caso utilizado se elimina totalmente en un túnel de secado o en otro dispositivo adecuado antes de poner en contacto la lámina de soporte con la segunda lámina.

La formulación de adhesivo se utiliza preferiblemente para el pegado de láminas de plástico, láminas de aluminio, otras láminas metálicas, láminas de plástico metalizadas y láminas de plástico oximetalizadas.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

40 **Ejemplos:**

En los ejemplos siguientes los datos porcentuales están referidos en peso. Las viscosidades, en caso de que no se indique otra cosa, se determinaron a una temperatura de medición de 25°C empleando un viscosímetro de rotación Viskotester VT 550 de la firma Thermo Haake, Karlsruhe, DE con el vaso de medición SV y el dispositivo de medición SV DIN. La determinación del contenido de NCO de los prepolímeros o mezclas de reacción se realizó 45 conforme a la norma DIN EN 1242.

**Se utilizaron las siguientes abreviaturas:**

IOH: Índice de OH [mg de KOH/g]

IA: Índice de ácido [mg de KOH/g]

%NCO: Contenido de NCO en % en peso de grupos NCO

AMC: Adherencia del material compuesto [N/15mm] entre el aluminio y la capa de polietileno en el siguiente material compuesto poli(tereftalato de etileno) 12  $\mu\text{m}$  / lámina de aluminio 9  $\mu\text{m}$  / lámina de polietileno 60  $\mu\text{m}$

**Abreviaturas de las sustancias utilizadas.**

5 **Poliolios:**

P1: Polipropileno tetraol iniciado con etilendiamina, preparado mediante catálisis con KOH, IOH 470.

P2: Polipropileno terdiol iniciado con 1,2-propilenglicol, preparado mediante catálisis con KOH, IOH 262.

P3: Polipropileno terdiol iniciado con 1,2-propilenglicol, preparado mediante catálisis con KOH, IOH 112.

10 P4: Poliéster como producto de reacción de 14 partes en peso de ácido adípico, 39 partes en peso de ácido isoftálico, 7 partes en peso de anhídrido del ácido ftálico, 12 partes en peso de trimetilolpropano y 42 partes en peso de 1,6-hexanodiol, IOH 141, IA  $\leq$  3.

P5: Poliéster como producto de reacción de 11,5 partes en peso de ácido adípico, 32,9 partes en peso de ácido isoftálico, 5,9 partes en peso de anhídrido del ácido ftálico, 13,4 partes en peso de trimetilolpropano y 47,0 partes en peso de 1,6-hexanodiol, IOH 242, IA  $\leq$  3.

15 **Poliisocianatos:**

**NCO1:**

Hexametileno-1,6-diisocianato (HDI) con un contenido  $\geq$  99,5% en peso y  $\geq$  49%NCO

**Prepolímero alifático que presenta grupos amino terc. conforme a la invención:**

20 A 8757 g de NCO1 se le añadieron gota a gota a 100°C y con agitación constante en el transcurso de 2 horas 1242 g de P1. Después de completarse la reacción se separó el exceso de HDI por destilación a 130°C y < 1 hPa. Se obtuvo un prepolímero con los siguientes datos característicos: viscosidad (23°C, 40 s<sup>-1</sup>) 139 Pas; 15%NCO, 0,18% en peso de HDI libre.

**Prepolímero alifático sin grupos amino terc. no conforme a la invención A:**

25 A 2137 g de NCO1 se le añadieron gota a gota a 100°C y con agitación constante en el transcurso de 2 horas 363 g de P2. Después de completarse la reacción se separó el exceso de HDI por destilación a 130°C y < 1 hPa. Se obtuvo un prepolímero con los siguientes datos característicos: viscosidad (23°C, 40 s<sup>-1</sup>) 1054 mPas; 10,91%NCO, 0,04% en peso de HDI libre.

**Prepolímero alifático sin grupos amino terc. no conforme a la invención B:**

30 A 3936 g de NCO1 se le añadieron gota a gota a 100°C y con agitación constante en el transcurso de 2 horas 2563 g de P3. Después de completarse la reacción se separó el exceso de HDI por destilación a 130°C y < 1 hPa. Se obtuvo un prepolímero con los siguientes datos característicos: viscosidad (23°C, 40 s<sup>-1</sup>) 1262 mPas; 6,49%NCO, 0,03% en peso de HDI libre.

**Preparación de la formulación de adhesivo:**

35 Como la mezcla del componente de polioliol y del componente de poliisocianato naturalmente no es almacenable, esta se prepara inmediatamente antes de la fabricación del material compuesto de láminas.

La formulación de adhesivo se prepara mezclando íntimamente el componente de polioliol y el componente de poliisocianato. La mezcla se prepara con un exceso 1,4 veces molar de grupos isocianato y se procesa inmediatamente.

40 **Fabricación de los materiales compuestos de láminas mediante las formulaciones de adhesivo descritas en la Tabla 1:**

La fabricación de los materiales compuestos de láminas se realiza mediante una instalación de laminación sin disolvente "Polytest 440" de la firma Polytype de Friburgo, Suiza.

Los materiales compuestos de láminas se fabrican a partir de un material compuesto previo de poli(tereftalato de etileno)/aluminio. A este respecto sobre la cara de aluminio del material compuesto previo se extiende la

formulación de adhesivo, se pega con la lámina de polietileno y a continuación se bobina sobre un carrete arrollador. La longitud del material compuesto de láminas fabricado con la formulación de adhesivo asciende al menos a 20 m. La cantidad de aplicación seca de la formulación de adhesivo se encuentra entre 1,9 g y 2,8 g y la temperatura del rodillo del mecanismo de aplicación en 30-40°C.

5 **Tabla 1:** Cantidades en la preparación y comprobación de las formulaciones de adhesivo

Substancias utilizadas en % en peso	Formulación de adhesivo conforme a la invención	Formulación de adhesivo no conforme a la invención		
	1	a	b	c
Prepolímero que presenta grupos amino terciarios conforme a la invención	49,6			
Prepolímero sin grupos amino terciarios no conforme a la invención A		69,9		
Prepolímero sin grupos amino terciarios no conforme a la invención B			69,9	69,9
P4	50,4		30,1	30,1
P5		30,1		
AMC después de x d a 23°C				
1	2,3	0,0	0,0	1,3
2	4,3	0,2	0,0	1,4
3	4,7	2,6	0,7	1,2
7	4,3	2,0	1,2	1,5
14	3,6	1,7	1,2	1,2
28	3,6	1,6	1,5	1,5

**REIVINDICACIONES**

1. Prepolímeros terminados en isocianato basados en isocianatos alifáticos que contienen grupos amino terciarios unidos al prepolímero.
- 5 2. Prepolímeros terminados en isocianato conforme a la reivindicación 1 caracterizados porque los grupos amino terciarios se introducen en el prepolímero mediante el componente de poliisocianato.
3. Prepolímeros terminados en isocianato conforme a la reivindicación 1 caracterizados porque los grupos amino terciarios se introducen en el prepolímero mediante el componente reactivo con isocianatos.
- 10 4. Prepolímeros terminados en isocianato conforme a la reivindicación 1 caracterizados porque el poliisocianato alifático utilizado para su preparación presenta un contenido de NCO de 11-51% en peso y una funcionalidad nominal media de 2 a 3,8.
5. Preparaciones que contienen prepolímeros terminados en isocianato conforme a las reivindicaciones 1 a 4.
6. Preparaciones conforme a la reivindicación 5 caracterizadas porque se trata de adhesivos.
7. Uso de preparaciones conforme a las reivindicaciones 5 y 6 en la fabricación de sistemas de adhesivo y apósito para el cierre y cuidado de heridas.
- 15 8. Substratos recubiertos con preparaciones conforme a las reivindicaciones 5 y 6.
9. Substratos conforme a la reivindicación 8 caracterizados porque se trata de materiales de envases.
10. Uso de adhesivos conforme a la reivindicación 6 para la fabricación de materiales compuestos de láminas.
11. Uso conforme a la reivindicación 10 caracterizado porque se trata de láminas compuestas.
- 20 12. Uso conforme a las reivindicaciones 10 y 11 caracterizado porque se trata de láminas para envases para alimentos.
13. Alimentos envasados al menos parcialmente con substratos conforme a la reivindicación 8.