

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 991**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/72</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08L 97/00</b>	(2006.01)
<b>C09J 175/04</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/64</b>	(2006.01)
<b>B65D 39/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2013 PCT/EP2013/060722**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174970**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2013 E 13724842 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2855552**

54 Título: **Cuerpos moldeados de granulados y adhesivos de PU de 2 componentes que contienen isocianatos alifáticos**

30 Prioridad:

**24.05.2012 DE 102012208689**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARMANN, HELGA;  
PUCK, CLAUS-HEINRICH;  
PASQUIER, THIERRY y  
LOURENCO, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 704 991 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**

Cuerpos moldeados de granulados y adhesivos de PU de 2 componentes que contienen isocianatos alifáticos

- 5 La invención se refiere a cuerpos moldeados elásticos de granulados que contienen celulosa o lignina, que están configurados en forma de un tapón de corcho y están adheridos con adhesivos de PU de 2 componentes con isocianatos alifáticos. La invención se refiere además a un procedimiento para la adhesión de granulados de materias primas naturales, tal como materiales que contienen celulosa o lignina.
- 10 El documento WO2008/048129 describe tapones de corcho que están constituidos por corcho granulado con un adhesivo. Se describe la elección de los granulados de corcho, se describe el adhesivo generalmente como adhesivo de poliuretano preparado con TDI o MDI.
- 15 El documento WO2011/112813 describe objetos adheridos de granulados elastoméricos o granulados que contienen celulosa, describiéndose un adhesivo a base de polioles y un prepolímero que contiene isocianato. Como isocianatos se usan isocianatos aromáticos a base de MDI.
- 20 El documento WO2007/047073 describe objetos adheridos de granulados y adhesivos. Estos se describen de modo que como parte constituyente polimérica deben estar contenidos polieterpolioles con una funcionalidad de 1 a 6, presentando estos polioles grupos amino. Como granulados se enumeran granulados orgánicos así como granulados inorgánicos.
- 25 En el documento WO 00/64647 se describe un procedimiento para generar un revestimiento sobre un sustrato, que tiene el objetivo de impedir la difusión de compuestos de sabor u olor activo. El polímero existente en el revestimiento debe impedir la migración de las partes constituyentes. A este respecto se enumeran distintos polímeros.
- 30 El documento DE 10 2006 016 054 A1 divulga un procedimiento para el revestimiento de tapones de corcho con agentes de revestimiento de poliuretano reactivos líquidos, sirviendo el revestimiento para la retención de sustancias de aroma activo del corcho. Para ello pueden usarse adhesivos de PU de 1 componente y de 2 componentes a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos polivalentes. De manera concreta se divulgan en ejemplos de realización adhesivos de PU de 1 componente y de 2 componentes que se basan en isocianatos aromáticos.
- 35 El documento DE 10 2008 026 266 A1 describe cuerpos moldeados de granulados de huesos de aceituna y adhesivos reticulados, caracterizados por que están contenidos granulados con un tamaño de grano inferior a 10 mm, y como adhesivos adhesivos reactivos seleccionados de adhesivos de epóxido de 2 componentes, adhesivos de PU de 2 componentes o adhesivos de PU de 1 componente, usándose del 5 % al 100 % de adhesivo con respecto al 100 % de granulado. Como isocianatos adecuados para los adhesivos de PU se mencionan di- o
- 40 trisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Se prefieren isocianatos aromáticos. De manera concreta se divulgan en los ejemplos de realización adhesivos de PU de 2 componentes que se basan en MDI. Los cuerpos moldeados se usan como elemento de protección de suelos o de protección contra el ruido.
- 45 El documento EP 1270703 describe la adhesión de tapones de corcho en el lado inferior con discos de corcho natural, describiéndose como adhesivo un adhesivo termoplástico de PU de 1 componente. Tales adhesivos termoplásticos son sólidos a temperatura ambiente. Los adhesivos termoplásticos de PU de 1 componente pueden basarse en diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. El ejemplo de realización se basa en MDI.
- 50 El documento DE 100 24 097 describe un material compuesto de un gel de poliuretano y partículas de sólido de grano grueso distribuidas en el mismo que presentan un diámetro entre 0,1 mm y 1 cm.
- 55 Con la adhesión de materiales naturales de granulados para dar cuerpos moldeados ha de prestarse atención con la elección del adhesivo al campo de aplicación. Por ejemplo, en caso de productos que entran en contacto con la piel o alimentos debe prescindirse del uso de sustancias inquietantes desde el punto de vista de la salud. Técnicamente deben cumplirse requerimientos especiales. Un requerimiento es, por ejemplo, que tapones o revestimientos de suelo de materias primas naturales, por ejemplo, corcho, deben estar estructurados de manera elástica. Igualmente deben garantizar los tapones de corcho un asiento fijo en la botella. La adhesión debe ser duradera también con acción de la humedad y no debe separarse por exudación ninguna parte constituyente en la superficie de la capa de adhesión. Con el uso de adhesivos que contienen disolvente es habitual un tiempo de reticulación y secado largo.
- 60 Una adhesión con adhesivos termoplásticos de PU requiere temperaturas más altas durante la aplicación, que es técnicamente costoso. Además, el proceso de reticulación en el cuerpo moldeado depende según esto de la difusión del agua como sustancia reticuladora, que requiere tiempos de reticulación más largos.
- 65 Debido a ello, el objetivo de la presente invención es poner a disposición cuerpos moldeados de corcho así como un procedimiento para su preparación, en el que se adhieren granulados de corcho con un adhesivo reactivo líquido. A este respecto debe garantizarse un buen mezclado de adhesivo/granulado. Además, debe posibilitarse una

reticulación controlada rápida. Los cuerpos moldeados obtenidos deben presentar una alta elasticidad, a este respecto debe ser reversible una contracción del volumen bajo presión, sin dañar la adhesión. Deben evitarse en lo posible partes constituyentes con capacidad de migración, tal como por ejemplo isocianatos monoméricos. Debe prescindirse del uso de sustancias tóxicas, tal como por ejemplo TDI. Preferentemente debe impedirse una migración de posibles compuestos de sabor o de olor activo, tal como por ejemplo tricloroanisol, del granulado.

El objetivo se soluciona mediante un cuerpo moldeado que comprende un granulado de materias primas vegetales, en particular granulados de corcho, con un tamaño de partícula de 0,5 a 15 mm adheridos con un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, en el que el adhesivo es líquido a temperatura ambiente y como componente isocianato contiene oligómeros a base de isocianatos alifáticos.

La invención se refiere además a un procedimiento para la adhesión de granulados de materias primas vegetales, naturales para dar cuerpos moldeados, en el que un adhesivo de PU de 2 componentes líquido de un componente poliol y de un componente isocianato se mezcla con los granulados, en una cantidad que los granulados se envuelven por el adhesivo, se moldea la mezcla y tras esto se cura a temperatura elevada, usándose un adhesivo de acuerdo con la invención.

Una parte constituyente del cuerpo moldeado son granulados de materias primas naturales. A este respecto puede tratarse de materiales en forma de partículas o en forma de fibras, que pueden obtenerse a partir de materias primas renovables, en particular materiales vegetales. Preferentemente se trata de granulados de corcho. Estos granulados se preparan a partir de corcho natural, por ejemplo también como producto secundario en el procesamiento de corcho. Sin embargo pueden usarse proporcionalmente también otras materias primas vegetales de celulosa o lignina. Como material de partida son adecuados materiales vegetales, por ejemplo algodón, cáñamo, rafia, sisal, fibras de coco, fibras de yuca o manila, granulados de cáscaras de coco o cáscaras de nueces; estos pueden encontrarse también como mezcla. Es conveniente de acuerdo con la invención cuando se usa al menos el 50 % en peso de los granulados de corcho, pueden usarse también exclusivamente granulados de corcho. Debe tratarse de partes constituyentes molidas. Las partículas de granulado deben presentar un tamaño de partícula de 0,5 a 15 mm como fibras, virutas, polvo o granulado, en particular de 1,0 mm a 10 mm. El tamaño de partícula se determina a este respecto con ayuda del análisis granulométrico, tal como se describe en las normas DIN 66165-1:1987-04 y DIN 66165-2:1987-04. Un granulado con tamaños de partícula en un intervalo deseado puede obtenerse por ejemplo, separándose partículas de granulado que son demasiado pequeñas o demasiado grandes, del material a tamizar usado mediante uso de dos tamices, que se diferencian en sus anchuras de orificio. Según esto pueden encontrarse también distintos tamaños de partícula como mezcla.

Los adhesivos de PU de 2 componentes adecuados de acuerdo con la invención están constituidos por dos componentes que son estables en almacenamiento de manera separada. El componente A debe ser un componente que comprende uno o varios polioles que presentan en promedio de 2 a 10 grupos OH. El componente B contiene al menos un compuesto oligomérico a base de diisocianatos alifáticos, eventualmente pueden estar contenidos también proporcionalmente poliisocianatos aromáticos. Los dos componentes A y/o B pueden contener adicionalmente otras sustancias de adición y aditivos que modifican las propiedades del adhesivo.

En el contexto de la invención es adecuada una pluralidad de alcoholes polifuncionales para la preparación del componente OH. Estos deben presentar de 2 a 10, en particular de 2 a 6 grupos OH por molécula. En el caso de los compuestos con varios grupos OH puede tratarse de aquéllos que llevan grupos OH terminales o pueden ser compuestos que presentan grupos OH laterales distribuidos a lo largo de la cadena. En el caso de los grupos OH se trata de aquéllos que pueden reaccionar con isocianatos. Puede tratarse de grupos OH primarios, secundarios o terciarios, sin embargo se prefieren grupos OH primarios o secundarios. Ejemplos de polioles adecuados son aquéllos a base de poliéteres, polialquilenos o poliésteres.

Los polioles adecuados son por ejemplo alcoholes alifáticos y/o aromáticos con 2 a 6, preferentemente de 2 a 4 grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como también secundarios. A los alcoholes alifáticos adecuados pertenecen por ejemplo dioles, tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, y sus homólogos superiores o isómeros. Como polioles polihidroxilados son adecuados por ejemplo glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol. Pueden usarse también alcoholes de azúcar con funcionalidad más alta, por ejemplo alcoholes de azúcar hidrogenados, tal como sorbitol, inositol, manitol, treitol, eritritol, xilosa, lixosa, glucosa, galactosa, manosa, sacarosa, lactosa, trehalosa, maltosa.

Además son adecuados los poliesterpolioles. Los poliesterpolioles de este tipo comprenden los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente difuncionales, eventualmente junto con bajas cantidades de alcoholes trifuncionales, y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente difuncionales y/o trifuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico con alcoholes con preferentemente de 1 a 3 átomos de C. Para la preparación de poliesterpolioles de este tipo son adecuados en particular hexanodiol, butanodiol, propanodiol, etilenglicol, 1,4-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y mezclas de distintos alcoholes. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, por ejemplo ácido azelaico,

ácido subérico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico o ácido graso trimérico. Los ácidos mencionados pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos. Otro grupo de poliesterpolioles adecuados son polilactonas, por ejemplo poliésteres a base de  $\epsilon$ -caprolactona. El experto conoce tales poliesterpolioles con funcionalidad OH.

5 Sin embargo pueden usarse también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Los poliesterpolioles de este tipo pueden prepararse por ejemplo mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos olefinicamente insaturados al menos parcialmente con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para dar alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Ejemplos de tales polioles son aceite de ricino o dioles diméricos.

10 En particular son adecuados polieterpolioles como productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo presentan preferentemente de 2 a 4 átomos de C. son adecuados por ejemplo los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, hexanodiolos o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dos o más de los mismos. Además son adecuados también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tal como glicerina, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar con los mencionados óxidos de alquileo para dar polieterpolioles. Otros polioles adecuados en el contexto de la invención se producen mediante polimerización de tetrahidrofurano (poli-THF). Se prefieren polieterpolioles con 2, 3 o 4 grupos OH. Los polieterpolioles adecuados los conoce el experto.

15 La funcionalidad de los polioles debe ascender en promedio a de 2 a 6, en particular por encima de 2,4. Pueden usarse también mezclas, pudiendo contener las partes constituyentes individuales un número distinto de grupos OH. Es conveniente no usar polioles que contienen grupos amino. Así se evita una acción catalítica de las aminas. En particular son adecuados polieterpolioles y/o polioles oleoquímicos. Estos deben presentar números de hidroxilo de 50 a 400, preferentemente de 100 a 300 (mg de KOH / g de cuerpo sólido). Los índices de hidroxilo pueden determinarse de acuerdo con las instrucciones de la norma DIN 53240:1971-12. El peso molecular promediado en número  $M_n$  debe encontrarse preferentemente por debajo de 5000 g/mol, en particular sin embargo entre 400 y 2500 g/mol. Este se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) con poliestireno como patrón. La mezcla de los polioles debe encontrarse líquida. Tales polioles pueden obtenerse comercialmente.

20 Como segunda parte constituyente, un adhesivo adecuado de acuerdo con la invención como componente B debe contener un poliisocianato alifático oligomérico. A este respecto se trata de oligómeros de isocianato difuncionales y polifuncionales. Entre estos oligómeros de isocianatos alifáticos que van a usarse como poliisocianatos están las uretdionas, carbodiimidias, uretoniminas, isocianuratos o derivados de iminooxadiazindiona que pueden obtenerse mediante dimerización, trimerización u oligomerización de al menos 2, preferentemente de 2 a 20, en particular preferentemente de 2 a 10, de manera muy especialmente preferente de 2 a 6 moléculas de diisocianatos monoméricos alifáticos y/o cicloalifáticos.

25 Además, por estos oligómeros de isocianatos alifáticos que van a usarse como poliisocianatos ha de entenderse los alofanatos o biurets que pueden obtenerse mediante reacción de al menos 2, preferentemente de 2 a 20, en particular preferentemente de 2 a 10, muy especialmente preferente de 2 a 6 moléculas de diisocianatos monoméricos alifáticos y/o cicloalifáticos con alcoholes o agua en una cantidad inferior al 30 % en peso con respecto a la cantidad de diisocianatos usados.

30 Los isocianatos adecuados para la formación de los oligómeros de isocianatos alifáticos son isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, tal como MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado (H12MDI, H6MDI), xililendiisocianato (XDI), 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, (HDI), dicitlohexilmetanodiisocianato, tetrametilen-, hexametilen-, undecan-, dodecametilen-, 2,2,4-trimetil-hexan-2,3,3-trimetil-hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilen-diisocianato, éster bis-isocianato-etílico de ácido ftálico, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico, lisindiisocianato, 4,4'-dicitlohexilmetandiisocianato, 1,3-ciclohexan- o 1,4-ciclohexandiisocianato.

35 Como isocianatos oligoméricos al menos trifuncionales son adecuados por ejemplo poliisocianatos que se forman mediante trimerización de diisocianatos, por ejemplo isocianuratos.

40 En una forma de realización son adecuados como isocianatos monoméricos en particular TMXDI, HDI o IPDI. Los oligómeros especialmente preferentes son uretdionas, carbodiimidias, alofanatos, biurets, isocianuratos, uretoniminas o derivados de iminooxadiazindiona de los isocianatos mencionados. A este respecto pueden preferirse como oligómeros de isocianatos alifáticos en particular isocianuratos, biurets, carbodiimidias o uretoniminas, en particular a base de HDI o IPDI.

65

En otra forma de realización es posible añadir adicionalmente a los isocianatos alifáticos de manera proporcional diisocianatos aromáticos, sus carbodiimidias o poliisocianatos. En particular son adecuados los isómeros del MDI, tal como 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI polimérico. La cantidad puede ascender a hasta el 80 % en mol de todos los grupos NCO.

5 En otra forma de realización, los isocianatos del componente B no deben contener ninguna proporción esencial de diisocianatos monoméricos, en particular volátiles. Esto puede realizarse mediante la elección de derivados de isocianato poliméricos u oligoméricos. En otra forma de realización, el componente B puede contener derivados de isocianato trifuncionales, tal como aquéllos que se producen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos. Se prefieren muy especialmente trímeros de HDI o IPDI. La cantidad de los isocianatos se selecciona de modo que la relación de NCO:OH de los componentes A y B ascienda a entre 0,8:1 y 1,1:1.

15 Con las partes constituyentes reactivas pueden prepararse adhesivos de PU adecuados de acuerdo con la invención. Estos pueden contener eventualmente de manera adicional aditivos para influir en las propiedades de procesamiento del adhesivo de PU. Los aditivos son por ejemplo catalizadores, tal como compuestos de estaño, tal como DBTL, compuestos de hierro, tal como acetilacetato de Fe, o aminas terciarias, tal como DABCO; coadyuvantes de reología, agentes reguladores de la viscosidad, agentes reguladores del pH; agentes desespumantes, emulsionantes, agentes adhesivos, pigmentos, tal como dióxido de titanio, hollín, ácidos silícicos, silicatos estratificados; microesferas huecas; colorantes; estabilizadores, tal como antioxidantes o agentes protectores frente a la luz; ceras, tal como ceras naturales, ceras químicamente modificadas y ceras sintéticas; agentes de nivelación, agentes de desgasificación o agentes de pegajosidad (*tackifier*), tal como resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos.

25 Tales aditivos los conoce el experto. Los aditivos deben seleccionarse de modo que tras la reticulación no migren o se evaporen de la capa de adhesivo de PU. Preferentemente no deben estar contenidos compuestos volátiles, tal como por ejemplo disolventes orgánicos. Los aditivos o sustancias de adición pueden estar contenidos en un adhesivo de PU de 2 componentes adecuado hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, en particular hasta el 3 % en peso con respecto al adhesivo.

30 Dado que en una forma de realización preferente está previsto un uso de los cuerpos moldeados adheridos en el envase de alimentos, es conveniente usar correspondientes materias primas inocuas para uso alimentario o desde el punto de vista de la salud, por ejemplo no deben estar contenidos catalizadores de metales pesados, tal como compuestos de Sn. Ha de prestarse atención a que existan en el adhesivo proporciones a ser posible bajas de sustancias de bajo peso molecular con capacidad de migración. En particular, durante un contacto con un material de carga acuoso no deben disolverse sustancias del revestimiento. Por ejemplo no deben estar presentes aminas aromáticas tras la reticulación del adhesivo.

40 El adhesivo usado de acuerdo con la invención es un adhesivo de PU de 2 componentes. Este debe ser líquido a temperatura ambiente (25 °C). Los componentes se mezclan brevemente antes de la adhesión. En este caso ha de determinarse una viscosidad adecuada directamente tras el mezclado. Se prefiere un intervalo de 500 a 5000 mPas a una temperatura de 25 °C (viscosidad medida con Brookfield RVT, de acuerdo con la norma EN ISO 2555). La viscosidad del agente de revestimiento se adapta al procedimiento de aplicación. La viscosidad de los adhesivos adecuados de acuerdo con la invención debe ascender inmediatamente tras el mezclado de los componentes a entre 300 mPas y hasta 10000 mPas a la temperatura de aplicación, encontrándose esta por debajo de 50 °C. Se prefiere un intervalo de 500 a 5000 mPas a una temperatura entre 15 °C y 50 °C, en particular 25 °C (viscosidad medida con Brookfield RVT, de acuerdo con la norma EN ISO 2555). Si se usan adhesivos de PU con viscosidad más alta a temperatura ambiente, entonces es conveniente elevar la temperatura de revestimiento, de modo que se garantice una viscosidad suficientemente baja del adhesivo para la aplicación.

50 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención se preparan mediante mezclado y adhesión de los granulados. A este respecto se seleccionan los granulados en el tamaño de partícula adecuado y se mezclan previamente. Esta mezcla se lleva a contacto entonces con la proporción del adhesivo de PU de 2 componentes ya mezclado y entonces se mezcla y a continuación se moldea para dar un cuerpo moldeado. Después de esto reticula la mezcla para dar un cuerpo moldeado reticulado.

55 La cantidad del adhesivo de PU de 2 componentes debe ascender preferentemente a entre el 10 % y el 50 % en peso, en particular a entre el 10 % al 30 % en peso con respecto a la mezcla de adhesivo/granulado. A este respecto es ventajoso usar menos adhesivos en caso de granulados más gruesos, en el caso de granulados más finos es conveniente una cantidad más grande de adhesivo, por ejemplo en caso de granulados en el intervalo inferior a 2 mm de tamaño de partícula de aprox. el 20 – 30 % de adhesivo, en caso de granulados en el intervalo superior a 5 mm de aprox. el 10 – 20 % de adhesivo.

65 La cantidad de la mezcla de granulados y adhesivo de PU de 2 componentes asciende preferentemente a del 50 % al 100 % en peso, más preferentemente a del 80 % al 100 % en peso, y aún más preferentemente a del 90 % al 100 % en peso con respecto al cuerpo moldeado.

En una forma de realización, el cuerpo moldeado contiene del 10 % al 30 % en peso de adhesivos de PU de 2 componentes y del 90 % al 10 % en peso de granulados de materias primas vegetales con respecto al cuerpo moldeado.

5 Mediante la forma de partícula de los granulados pueden estar contenidas en los cuerpos moldeados reticulados aún cavidades. Estas están cerradas en sí, no deben formar canales continuos. Las cavidades elevan también la elasticidad de los cuerpos moldeados adheridos.

10 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la adhesión de granulados de materias primas naturales, en particular granulados de corcho, en el que se usa un adhesivo de PU de 2 componentes reactivo adecuado de acuerdo con la invención. A este respecto se seleccionan los granulados en la distribución de tamaño adecuada. El adhesivo de PU de 2 componentes se mezcla previamente en la relación de cantidad adecuada. La cantidad del adhesivo de PU debe ascender a del 10 % al 30 % en peso de la suma de granulado/adhesivo. La aplicación del adhesivo de PU puede realizarse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo mediante pulverización, 15 inmersión, extrusión o revestimiento en un tambor. A este respecto se mueven las partículas de granulado y se cubren preferentemente por todos los sitios con una capa de adhesivo. Dado que el adhesivo de PU usado de acuerdo con la invención es líquido, se forma un revestimiento continuo sobre las partículas de granulado. Debe garantizarse al menos una formación de película parcial. Esto puede facilitarse eventualmente mediante un calentamiento del agente de revestimiento antes de la aplicación o mediante un calentamiento durante el proceso de 20 revestimiento, por ejemplo hasta 50 °C.

Tras la preparación de una mezcla de adhesivo y granulados, por ejemplo el granulado de corcho, se moldea la mezcla y eventualmente se compacta. Después debe reticularse el adhesivo. La adhesión o reticulación de los 25 cuerpos moldeados puede fomentarse mediante medidas conocidas. Un calentamiento puede realizarse por ejemplo mediante radiación IR, mediante conducción de gases calentados o mediante calentamiento del molde. Las temperaturas pueden ascender a entre 20 °C y hasta 150 °C, en particular a entre 80 °C y hasta 140 °C. La duración de calentamiento puede ascender a entre de 2 min a 60 min. Ha de prestarse atención a que el material de sustrato no sufra a esta temperatura ningún tipo de modificaciones negativas. También debían evitarse decoloraciones del material de sustrato.

30 En una forma de realización de la invención puede realizarse la reticulación también sin catalizadores.

Los cuerpos moldeados preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse en una forma de realización especial como cuerpos redondos o cilíndricos. Es también posible prepararse piezas 35 moldeadas por ejemplo como cuerpos gruesos. A partir de estas se prepara a continuación mediante procedimientos en sí conocidos, por ejemplo un tapón. La forma definitiva puede prepararse por ejemplo mediante serrado, corte o punzonamiento. El tamaño de los productos finales puede variar en amplios límites, por ejemplo pueden prepararse tapones de corcho para botellas en las dimensiones conocidas. Estos presentan buenas propiedades, muestran una alta elasticidad.

40 De acuerdo con la invención se preparan tapones de corcho. Eventualmente es posible que un tapón de corcho recién moldeado se mecanice aún posteriormente. A este respecto, por ejemplo, este puede limpiarse, pulirse o imprimirse. Otro tratamiento previo no es necesario habitualmente. Sobre los tapones de corcho pueden aplicarse, en tanto que aún sea necesario, otros revestimientos de superficie.

45 Las piezas moldeadas producidas son muy flexibles. Dado que durante la aplicación de un tapón se comprime este y se lleva entonces a su lugar de destino, deben estar adheridos los cuerpos de acuerdo con la invención tanto que sea posible una deformación elástica. El adhesivo reticulado no debe ser frágil o no debe estar reticulado de modo que puedan producirse a este respecto grietas y fracturas en el cuerpo moldeado. La reticulación debe ser sin embargo completa de modo que en particular no estén contenidas partes constituyentes de bajo peso molecular que puedan migrar o puedan extraerse mediante soluciones acuosas. Mediante la elección de los poliols y de los 50 isocianatos se facilita un adhesivo, de modo que se cumplan las propiedades técnicas de aplicación requeridas.

Una propiedad importante es la capacidad de compresión del cuerpo moldeado adherido y reticulado, en particular 55 del tapón de corcho. Esta debe garantizar una deformación y después una deformación inversa hacia la forma original. A este respecto se determina la relación  $K_1$  de fuerza de compresión  $F$  (*compression*) con respecto a la fuerza de reposicionamiento  $F$  (*recovery*) (procedimiento de medición para la prueba de corcho según la norma portuguesa NP 2803, medición de la fuerza según la norma NP 2803-3 (1996) a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa. A este respecto debe ascender la relación  $K_1 = F$  (*compression*):  $F$  (*recovery*) a de 5 a 10. A este respecto es estable el cuerpo moldeado adherido, este no se fractura o se descompone. Si la proporción de los 60 isocianatos aromáticos en el adhesivo es demasiado alta, no tiene el cuerpo moldeado ninguna fuerza de reposicionamiento suficiente. Si la densidad de reticulación es demasiado baja, igualmente no es suficiente la capacidad de reposicionamiento. Si la reticulación es demasiado alta, resultan cuerpos moldeados duros que pueden comprimirse mal.

65

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención muestran una buena capacidad de compresión. Los cuerpos moldeados de corcho, adheridos con la forma de realización preferente de un adhesivo con isocianatos oligoméricos alifáticos, dan como resultado valores de elasticidad que corresponden a aquéllos de tapones de corcho naturales.

- 5 Los cuerpos moldeados adheridos de acuerdo con la invención no deben contener en particular sustancias que migran de bajo peso molecular. Mediante la elección de los polioles puede elevarse la resistencia al agua. Tras la reticulación, las sustancias constitutivas individuales son compatibles, no se eliminan por exudación y no alteran la adherencia a los materiales de sustrato. Mediante la elección de los polioles, que se hacen reaccionar con los isocianatos, puede influirse en la polaridad del adhesivo. Las proporciones alifáticas dan como resultado propiedades más bien no polares, los polioles que presentan grupos éter o éster son más bien polares. Con ello puede garantizarse una buena adherencia a los granulados. Mediante la proporción de grupos uretano se garantiza igualmente una buena adherencia a los sustratos orgánicos. Igualmente se posibilitan propiedades elásticas de la capa de adhesivo.
- 10
- 15 Un procedimiento de acuerdo con la invención mejora el proceso de preparación. Una mezcla homogénea de los materiales de partida se mejora. Igualmente se reduce la carga del aire ambiente con isocianatos monoméricos volátiles. Se obtiene un producto reticulado elástico.

Procedimiento de revestimiento:

- 20 Se añaden conjuntamente 88 g de un granulado de corcho con un tamaño de partícula entre 3 y 7 mm junto con 12 g de un adhesivo 1, 2, 3 o 4 y se hacen rodar en un tambor. Tras un tiempo de mezclado de 10 min se extrae el granulado de corcho revestido y se añade en un molde cilíndrico y se compacta. El cuerpo cura durante 45 min a 130 °C. Los cuerpos moldeados producidos son cilíndricos (diámetro 2,5 cm, longitud 10 cm) y pueden confeccionarse para obtener un tamaño adecuado.
- 25

	Adhesivo 1	Adhesivo 2	Adhesivo 3	Adhesivo 4 (comparación)
Polietertriol (M <sub>n</sub> 4800 g/mol)	40	--	--	--
Polietertriol (M <sub>n</sub> 750 g/mol)	60	--	--	--
Polietertriol (M <sub>n</sub> 1050 g/mol)	--	50	100	--
Aceite de ricino (M <sub>n</sub> 1000 g/mol)	--	50	--	100
HDI-isocianurato	60	60	30	--
MDI polimérico	--	--	20	40
Estabilizador	--	--	0,5	--
Viscosidad 25 °C (mPas)	1000	1200	800	750
Relación K <sub>1</sub> de fuerza de compresión F ( <i>compression</i> ) con respecto a fuerza de reposicionamiento F ( <i>recovery</i> ): K <sub>1</sub> = F ( <i>compression</i> ) : F ( <i>recovery</i> )	7	8	9	12

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo moldeado que comprende un granulado de materias primas vegetales con un tamaño de partícula, que se determina con ayuda de análisis granulométrico, tal como se describe en las normas DIN 66165-1:1987-04 y DIN 66165-2:1987-04, de 0,5 a 15 mm adherido con un adhesivo de PU de 2 componentes, en el que el adhesivo contiene como componente isocianato oligómeros de isocianatos alifáticos, caracterizado por que el cuerpo moldeado está configurado como tapón de corcho.
- 10 2. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1, en el que el adhesivo es líquido a temperatura ambiente.
3. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el cuerpo moldeado contiene del 10 % al 30 % en peso de adhesivos de PU de 2 componentes y del 90 % al 10 % en peso de granulados de materias primas vegetales.
- 15 4. Cuerpo moldeado según la reivindicación 3, caracterizado por que este contiene granulados de corcho como granulados de materias primas vegetales.
- 20 5. Cuerpo moldeado según la reivindicación 4, caracterizado por que el adhesivo de PU de 2 componentes contiene polioles con una funcionalidad promedio entre 2 y 6.
6. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que como componente isocianato se usan isocianuratos, biurets, carbodiimidas o uretoniminas de un diisocianato alifático, en particular a base de HDI o IPDI.
- 25 7. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el adhesivo está reticulado.
8. Cuerpo moldeado según la reivindicación 7, caracterizado por que el cuerpo moldeado reticulado presenta una relación  $K_1$  de fuerza de compresión  $F$  (*compression*) con respecto a la fuerza de reposicionamiento  $F$  (*recovery*), o sea  $K_1 = F$  (*compression*) :  $F$  (*recovery*), de 5 a 10 (procedimiento de medición para la prueba de corcho según la norma portuguesa NP 2803, medición de la fuerza según la norma NP 2803-3 (1996) a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa).
- 30 9. Procedimiento para la preparación de un cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que un adhesivo de poliuretano de 2 componentes líquido de un componente polioliol y un componente isocianato, que contiene oligómeros de isocianatos alifáticos, se mezcla con los granulados de materias primas vegetales, en una cantidad que los granulados se envuelven por el adhesivo, se moldea la mezcla y tras esto se cura a una temperatura de 80 °C a 140 °C.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que se mezcla del 10 % al 30 % en peso (con respecto al cuerpo moldeado) del adhesivo de PU de 2 componentes con los granulados con circulación.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que el adhesivo de PU de 2 componentes presenta inmediatamente tras el mezclado una viscosidad inferior a 5000 mPas (25 °C) (viscosidad medida con Brookfield RVT, de acuerdo con la norma EN ISO 2555:1999).
- 45 12. Uso de un cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 8 como parte de un envase para alimentos.