

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 266**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08	(2006.01)	B32B 7/12	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)	B32B 27/36	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)	B32B 27/40	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)	B32B 29/00	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)	C08K 5/00	(2006.01)
C08G 18/73	(2006.01)	C08L 75/04	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)	B32B 27/30	(2006.01)
C09J 175/06	(2006.01)		
C08K 5/3477	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2011 PCT/EP2011/062016**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12013506**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2011 E 11731368 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2598546**

54 Título: **Películas compuestas biológicamente desintegrables**

30 Prioridad:

29.07.2010 EP 10171237

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

05.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEYERS, CORNELIS PETRUS;
DIEHL, HEIKO;
DAHMEN, STEFAN;
KRIEGISCH, VOLKER;
LICHT, ULRIKE;
MEYER, AXEL y
YAMAMOTO, MOTONORI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 734 266 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

Películas compuestas biológicamente desintegrables

5 La invención se refiere al uso de un adhesivo de dispersión acuosa de poliuretano para la producción de películas compuestas biológicamente desintegrables. La invención también se refiere a un procedimiento para producir las películas compuestas, así como las películas compuestas producidas por medio del proceso.

Los embalajes flexibles a menudo consisten en películas compuestas que se pegan con un adhesivo adecuado, en el que al menos una de las películas unidas entre sí es una película de polímero. Existe una gran necesidad de embalajes de películas compuestas degradables, donde por materiales degradables también se entienden materiales desintegrables o compostables que se desintegran en condiciones biológicas.

10 El principal desafío es proporcionar materiales que tengan la funcionalidad y la estabilidad necesarias, pero que se descompongan o degraden lo más rápido posible y al máximo al tiempo que estimulan un entorno biológicamente activo. El desencadenante de la degradación puede ser una degradación microbiológica, hidrolítica u oxidativa en un sitio específico en la cadena principal de un polímero. Todos los productos de degradación deben ser tan seguros, no tóxicos como sea posible y no acumulables en la naturaleza, es decir, deben estar sujetos a una completa
15 degradación microbiana. El adhesivo usado para la unión de las películas también tiene una influencia sobre la desintegrabilidad biológica. El adhesivo debe garantizar, por un lado, una adhesión estable, pero, por otro lado, debe promover la degradabilidad, es decir, la desintegración de la película compuesta. Es extremadamente difícil cumplir y optimizar en forma simultánea estos requisitos básicamente contradictorios.

20 Del documento WO 96/35733, se conocen cuerpos moldeados degradables y compostables que incluyen láminas. Para su preparación, se usan dispersiones acuosas de poliuretanos que contienen grupos urea. Los poliuretanos están compuestos por un componente de diisocianato, un componente de diol, un componente de diamina en forma de diaminosulfonatos y, opcionalmente, alcoholes de poliéter hidrófilos.

25 La desintegrabilidad biológica aún no es completamente satisfactoria. El objetivo era proporcionar materiales adicionales para películas compuestas degradables o desintegrables, en particular para embalajes flexibles, que son tan simples de producir con las mejores propiedades adhesivas posibles y, al mismo tiempo, también la mejor desintegrabilidad biológica posible.

30 Se ha encontrado que este objetivo se puede lograr usando las dispersiones adhesivas de poliuretano que se describen a continuación. Es objeto de la invención el uso de un adhesivo acuoso de dispersión de poliuretano para la producción de películas compuestas biológicamente desintegrables en las que al menos un primer sustrato se une usando la adhesión de dispersión de poliuretano con al menos un segundo sustrato, en el que ambos sustratos son biológicamente desintegrables y al menos uno de los sustratos es una película polimérica biológicamente desintegrable y en el que el poliuretano está compuesto por al menos un 60 % en peso de

(a) al menos un diisocianato,

(b) al menos un poliéster diol y

35 (c) al menos un ácido carboxílico bifuncional seleccionado de ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos diaminocarboxílicos, donde el adhesivo de dispersión de poliuretano es biodegradable y el al menos un poliéster diol (b) es al menos el 80 % en peso compuesto de al menos un ácido dicarboxílico alifático y al menos un diol alifático.

40 También es objeto de la invención un procedimiento para producir películas compuestas, en el que se proporciona un adhesivo de dispersión acuosa de poliuretano a base de los poliuretanos que se usarán de acuerdo con la invención y al menos dos sustratos se unen entre sí usando el adhesivo de dispersión acuosa de poliuretano, en el que al menos uno de los sustratos es una película polimérica biodesintegrable. También son objeto de la invención las películas compuestas producidas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

45 La desintegrabilidad biológica en el sentido de esta solicitud se da, por ejemplo, si, después de un compostaje aeróbico durante un máximo de 12 semanas en una fracción de tamiz >2 mm, se encuentra un máximo del 10 % del peso seco original del material de prueba, medido de acuerdo con la norma EN 13432 (2000)).

50 El adhesivo por usar de acuerdo con la invención consiste esencialmente en al menos un poliuretano disperso en agua como aglutinante polimérico y aditivos opcionales tales como rellenos, espesantes, antiespumantes, etc. El aglutinante polimérico está presente preferiblemente como dispersión en agua o también en una mezcla de agua y disolventes orgánicos solubles en agua con puntos de ebullición preferiblemente inferiores a 150 °C (1 bar). Se prefiere en particular el agua como único disolvente. Para información sobre el peso de la composición del adhesivo, no se calculan el agua u otros disolventes.

El adhesivo de dispersión de poliuretano es biodegradable. La desintegrabilidad biológica en el contexto de esta solicitud se da, por ejemplo, si la proporción de carbono gaseoso liberado en forma de CO₂ al contenido total de

carbono del material usado después de 20 días es al menos del 30 %, preferiblemente al menos del 60 % o al menos del 80 %, medido de acuerdo con la norma ISO 14855 (2005).

5 Con preferencia, los poliuretanos están compuestos predominantemente de poliisocianatos, en especial diisocianatos, por un lado, y como reactivos, poliéster dioles y ácidos carboxílicos bifuncionales, por el otro. El poliuretano está constituido en al menos el 60 % en peso y, con máxima preferencia, en al menos el 80 % en peso de diisocianatos, poliéster dioles y ácidos carboxílicos bifuncionales.

El poliuretano puede ser amorfo o semicristalino. Cuando el poliuretano es parcialmente cristalino, el punto de fusión es preferiblemente inferior a 80 °C. Con este fin, el poliuretano contiene preferiblemente poliéster dioles en una cantidad de más del 10 % en peso, más del 50 % en peso o al menos el 80 % en peso, referido al poliuretano.

10 En general, el poliuretano está compuesto preferiblemente de:

a) diisocianatos,

b) dioles, de los cuales

b₁) 10 al 100 % en moles, referido a la cantidad total de dioles (b), son poliéster dioles y presentan un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,

15 b₂) 0 al 90 % en moles, referido a la cantidad total de dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

c) al menos un ácido carboxílico bifuncional seleccionado de ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos diaminocarboxílicos,

20 d) opcionalmente, otros compuestos polivalentes distintos de los monómeros (a) a (c) con grupos reactivos, en cuyo caso se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato, y

e) opcionalmente, compuestos monovalentes distintos de los monómeros (a) a (d) con un grupo reactivo, en cuyo caso se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

25 En especial se han de mencionar como monómeros (a) diisocianatos X(NCO)₂, en los que X representa un radical hidrocarbonado alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de tales diisocianatos son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como las mezclas constituidas de estos compuestos. Tales diisocianatos se pueden obtener en el comercio. Como mezclas de estos isocianatos tienen importancia particular las mezclas de los correspondientes isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano. Es apropiada en especial la mezcla del 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además, son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como diisocianato de hexametileno o IPDI, en el que la relación de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a aromáticos es de 4:1 a 1:4. Para la construcción de los poliuretanos, se pueden usar como compuestos, además de los previamente mencionados, también isocianatos que llevan, junto a los grupos isocianato libres, otros grupos isocianato tapados, por ejemplo, grupos uretdiona. Respecto de la buena formación de película y la elasticidad, se tienen en cuenta como dioles (b) preferiblemente dioles de alto peso molecular (b₁), que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, con preferencia, de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. En este caso, se trata de peso molecular medio en número Mn. Mn resulta por determinación de la cantidad de los grupos terminales (índice OH). En el caso de los dioles (b₁), se puede tratar de poliéster polioles que se conocen, por ejemplo, de Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, p. 62 a 65. Preferiblemente se usan poliéster polioles que se obtienen por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también se pueden usar los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para preparar poliéster polioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, opcionalmente, pueden estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o pueden ser insaturados. Como ejemplos de ello se han de mencionar: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido hexahydroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahydroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOOC-(CH₂)_n-COOH,

en el que y es un número de 1 a 20, preferiblemente, un número par de 2 a 20, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico.

Como alcoholes polivalentes, se tienen en cuenta, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentandioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren los alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente, un número par de 2 a 20. Los ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol.

Opcionalmente, también se tienen en cuenta policarbonato dioles tal como se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliéster polioles.

También se pueden usar poliéster dioles a base de lactona solos o en combinación con los poliéster dioles antes mencionados, en los que, en el caso de los homopolimerizados o los polimerizados mixtos, se trata de lactonas, preferiblemente de aductos que presentan grupos hidroxilo terminales de lactonas en moléculas iniciadoras difuncionales apropiadas. Como lactonas, se tienen en cuenta en especial aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido con un radical alquilo C_1 a C_4 . Los ejemplos son epsilon-caprolactona, β -propiolactona, gamma-butilolactona y/o metil-epsilon-caprolactona, así como sus mezclas. Los componentes iniciadores apropiados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados previamente como componente estructural para los poliéster polioles. Los correspondientes polimerizados de la epsilon-caprolactona se prefieren en especial. También se pueden usar poliéster dioles o poliéter dioles inferiores como iniciadores para la producción de los polimerizados de lactona. En vez de los polimerizados de lactonas, también se pueden usar los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Además de los poliéster dioles, opcionalmente también se pueden usar los poliéter dioles. Los poliéter dioles se pueden obtener en especial por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclohidrina con sí mismos, por ejemplo, en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos opcionalmente en mezcla o en forma sucesiva a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Los poliéter dioles son, por ejemplo, óxido de polipropileno, politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo 500 a 4500 g/mol. Preferiblemente, no se usan poliéter dioles como componente estructural para los poliuretanos.

Opcionalmente, también se pueden usar polihidroxioléfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo, α , ω -dihidroxiisobutadieno, éster α , ω -dihidroxiolimetacrílico o éster α , ω -dihidroxioliacrílico. Otros polioles apropiados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

Preferiblemente, en el caso de al menos el 95 % en moles o el 100 % en moles de los dioles b_1), se trata de poliéster dioles. Con preferencia especial, como dioles b_1), se usan exclusivamente poliéster dioles.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos se pueden elevar cuando como dioles (b), además de los dioles (b_1), se usan también dioles de bajo peso molecular (b_2) con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, con preferencia, de 62 a 200 g/mol. Como monómeros (b_2), se usan sobre todo los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la preparación de los poliéster polioles, en los que se prefieren los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C, así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol. Como dioles b_2), se tienen en cuenta, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentandioles, también dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren los alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Los ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol.

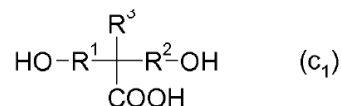
Preferiblemente, la proporción de los dioles (b_1), referido a la cantidad total de los dioles (b) es del 10 al 100 % en moles o del 60 al 100 % en moles y la proporción de los monómeros (b_2), referido a la cantidad total de los dioles (b) es del 0 al 90 % en moles, o del 0 al 40 % en moles.

A fin de lograr la dispersabilidad en agua de los poliuretanos y la mejora de la biodegradabilidad, los poliuretanos contienen al menos un ácido carboxílico bifuncional, seleccionado de ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos diaminocarboxílicos. Opcionalmente, también se pueden usar en forma adicional otros componentes estructurales hidrófilos que estimulan la dispersabilidad, que por lo menos llevan un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo a los grupos isocianato y, más allá de ello, por lo menos un grupo hidrófilo o un grupo que se puede

transformar en un grupo hidrófilo. En el siguiente texto, la expresión "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se puede abreviar con "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos esencialmente de forma más lenta que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para estructurar la cadena polimérica principal.

- 5 La proporción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de los componentes (a) a (f) se calcula en general de modo tal que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos, referido a la cantidad total de todos los monómeros (a) a (f), sea de 30 a 1000, preferiblemente, de 50 a 500 y con especial preferencia, de 80 a 300 mmol/kg. En el caso de los grupos (potencialmente) hidrófilos, se puede tratar de grupos hidrófilos no iónicos o, con preferencia, de grupos hidrófilos (potencialmente) iónicos. Como grupos hidrófilos no iónicos se tienen en cuenta en especial polietilenglicol éter de preferiblemente 5 a 100, preferiblemente de 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno es, en general, del 0 al 10, con preferencia, del 0 al 6 % en peso, referido a la cantidad total de todos los monómeros (a) a (f). Los monómeros con grupos hidrófilos no iónicos son, por ejemplo, dioles de óxido de polietileno con al menos el 20 % en peso de óxido de etileno, monooles de óxido de polietileno, así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que llevan un radical polietilenglicol eterificado en forma terminal. Tales diisocianatos, así como los procedimientos para su preparación se indican en las patentes US-A 3 905 929 y US-A 3 920 598.

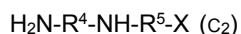
Como ácido carboxílico bifuncional se tienen en cuenta, usualmente, los ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, que llevan al menos dos grupos hidroxilo o dos grupos amino primarios o secundarios. Preferiblemente son ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de carbono, tal como se describen también en el documento US-A 3 412 054. En especial, son compuestos de la fórmula general (c₁)



en la que R¹ y R² representan (una unidad de) alcan C₁ a C₄-diilo y R³ representa (una unidad de) alquilo C₁ a C₄ y sobre todo se prefiere el ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

- 25 Caso contrario, son apropiados los compuestos de dihidroxilo con un peso molecular de más de 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, que se conocen del documento DE-A 3 911 827. Se pueden obtener por reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentantetracarboxílico en la relación molar de 2:1 a 1,05:1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de dihidroxilo son apropiados en especial los monómeros (b2) enumerados como prolongadores de cadena, así como los dioles (b1).

- 30 Como monómeros (c) con grupos amino reactivos a isocianatos, se tienen en cuenta ácidos diaminocarboxílicos o los aductos de diaminas diprimarias alifáticas a ácidos carboxílicos α,β-insaturados mencionadas en el documento DE-A 2034479. Estos compuestos obedecen, por ejemplo, a la fórmula (c₂)



- 35 en la que R⁴ y R⁵ representan, de modo independiente entre sí, una unidad de alcan C₁ a C₆-diilo, preferiblemente etileno y X representa COOH. Los compuestos de la fórmula (c₂) de especial preferencia son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetancarboxílico o bien las correspondientes sales alcalinas, prefiriendo en especial el Na como contraión.

- 40 Además de los ácidos carboxílicos bifuncionales, también se pueden usar opcionalmente otros monómeros con grupos hidrófilos, por ejemplo, los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos tales como ácido 2,3-dihidroxipropanfosfónico o ácidos diaminosulfónicos. Sin embargo, no se usan preferiblemente ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos bifuncionales.

- 45 Los grupos hidrófilos iónicos son, sobre todo, grupos aniónicos tales como el grupo sulfonato, el grupo carboxilato y el grupo fosfato en forma de sus sales de metales alcalinos o sales de amonio, así como los grupos catiónicos tales como grupos amonio, en especial grupos amino terciarios protonados o grupos amonio cuaternario. Los grupos potencialmente iónicos son sobre todo aquellos que se pueden convertir por reacciones simples de neutralización, hidrólisis o cuaternización en los grupos hidrófilos iónicos mencionados, es decir, por ejemplo, grupos ácido carboxílico o grupos amino terciarios. Los monómeros (potencialmente) iónicos se describen exhaustivamente, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, p. 311-313 y, por ejemplo, en el documento DE-A 1 495 745.

- 50 Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c), tienen una importancia especialmente práctica sobre todo los monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, en los que los radicales alquilo y las unidades de alcandiilo de estas aminas terciarias están compuestos, independientemente entre sí, de 1 a 6 átomos de carbono. Además, se tienen en cuenta poliéteres que

presentan átomos de nitrógeno terciario preferiblemente con dos grupos hidroxilo terminales tal como se pueden obtener de una manera usual, por ejemplo, por alcoxilación de dos aminas que presentan átomos de hidrógeno unidos en el nitrógeno, por ejemplo, metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Estos poliéteres presentan en general un peso molecular que está comprendido entre 500 y 6000 g/mol. Estas aminas terciarias se convierten ya sea con ácidos, preferiblemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos halohídricos o ácidos orgánicos fuertes o por reacción con medios de cuaternización apropiados como halogenuros de alquilo C₁ a C₆ o halogenuros de bencilo, por ejemplo, bromuros o cloruros, en las sales de amonio.

Mientras se usen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión en la forma iónica se puede llevar a cabo antes, durante, pero preferiblemente después de la poliadición de isocianatos, ya que los monómeros iónicos a menudo se disuelven solo difícilmente en la mezcla de reacción. Con preferencia particular, los grupos carboxilato están presentes en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contraión.

Los monómeros (d), que son distintos de los monómeros (a) a (c) y que opcionalmente también son componentes del poliuretano, sirven en general para la reticulación o la prolongación de cadena. En general, son más que alcoholes no fenólicos divalentes, aminas con 2 o más grupos amino primario y/o secundario, así como compuestos que llevan, además de uno o más grupos hidroxilo alcohólicos, uno o más grupos amino primarios y/o secundarios. Los alcoholes con una mayor valencia que 2, que pueden servir para regular ciertos grados de ramificación o de reticulación, son, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina o azúcar. Además, se tienen en cuenta monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo, llevan otro grupo reactivo a los isocianatos como monoalcoholes con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo, monoetanolamina.

Las poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se usan sobre todo cuando ha de tener lugar la prolongación de cadena o la reticulación en presencia de agua, ya que las aminas por lo general reaccionan más rápidamente que los alcoholes o el agua con los isocianatos. Esto es necesario a menudo cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molecular. En tales casos, se procede de modo que se preparen prepolímeros con grupos isocianato, se dispersen rápidamente en agua y luego se prolongue la cadena o se reticule por adición de compuestos con varios grupos amino reactivos a los isocianatos. Las aminas apropiadas para ello son, en general, aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular comprendido entre 32 y 500 g/mol, preferiblemente entre 60 y 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo de los grupos amino primarios y secundarios. Los ejemplos de ello son diaminas tales como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas tales como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

Las aminas también se pueden usar en forma bloqueada, por ejemplo, en forma de las correspondientes cetiminas (véase, por ejemplo, el documento CA-A1 129 128), cetazinas (véase, por ejemplo, el documento US-A4 269 748) o sales de amina (ver el documento US-A4 292 226). También las oxazolidinas, como se usan por ejemplo en el documento US-A4 192 937, representan poliaminas tapadas que se pueden usar para la preparación de los poliuretanos según la invención para la prolongación de cadena de los prepolímeros. Al usar tales poliaminas tapadas, en general se mezclan con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla luego se mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de modo que hidrolíticamente se liberen las correspondientes poliaminas.

Preferiblemente se usan mezclas de di- y triaminas, en especial mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

Los poliuretanos contienen preferiblemente 1 al 30, con preferencia especial, 4 al 25 % en moles, referido a la cantidad total de los componentes (b) y (d) de una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos a los isocianatos como monómeros (d). Para el mismo fin, también se pueden usar como monómeros (d) isocianatos de más de dos valencias. Los compuestos usuales en los comercios son, por ejemplo, el isocianurato o el biuret del hexametildiisocianato.

Los monómeros (e) que también se pueden usar opcionalmente son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprímarias y monosecundarias. En general, su proporción es de máximo el 10 % en moles, referido a la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales llevan usualmente otros grupos funcionales tales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para introducir grupos funcionales en el poliuretano, que permiten la dispersión o la reticulación u otra reacción del poliuretano análoga a polímero. Se tienen en cuenta para ello monómeros tales isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

Los adhesivos con un perfil de propiedades particularmente buenas se obtienen sobre todo cuando se usan como monómeros (a) esencialmente solo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos. Esta combinación monomérica se complementa de modo excelente como componente (c) mediante las sales alcalinas de ácido dihidroxi- o diaminomono-carboxílico; en las que la más apropiada es la sal de Na.

En el campo de la química de los poliuretanos, se conoce en general cómo se puede regular el peso molecular de los poliuretanos por elección de las proporciones de los monómeros que reaccionan entre sí, así como de la media aritmética de la cantidad de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, se seleccionan los componentes (a) a (e) así como sus correspondientes cantidades molares de modo tal que la relación de A:B sea con

5

A la cantidad molar de grupos isocianato y

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

10

de 0,5:1 a 2:1, preferiblemente de 0,8:1 a 1,5, con preferencia especial, de 0,9:1 a 1,2:1. Con preferencia muy especial, la relación de A:B está posiblemente cerca de 1:1.

Los monómeros (a) a (e) usados llevan en promedio usualmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, con preferencia especial, 2,0 grupos isocianato o bien grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

15

La poliadición de los componentes estructurales para preparar el poliuretano se produce preferiblemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferiblemente de hasta 150 °C a presión normal o a presión autógena. La preparación de poliuretanos o bien de dispersiones poliuretánicas acuosas es conocida para el especialista. Los poliuretanos están presentes preferiblemente como dispersión acuosa y se usan en esta forma. El valor del pH de la dispersión polimérica se regula preferiblemente a un pH de más de 5, en especial a un valor del pH de entre 5,5 y 8,5.

20

El adhesivo para usar según la invención contiene grupos carboxilato y preferiblemente otros grupos reactivos que pueden reaccionar entre sí o con agentes reticulantes externos en una reacción de reticulación. Estos grupos reactivos están preferiblemente en una cantidad de 0,0001 a 0,5 moles, con preferencia especial, de 0,0005 a 0,5 mol/100 g de adhesivo. Los grupos carboxilo también se forman por reacciones de saponificación, de modo que sin un contenido inicial de grupos carboxilo en el poliuretano se puede realizar una reticulación.

25

En una realización de la invención, el adhesivo de dispersión poliuretánica contiene al menos un reticulante externo. Los reticulantes apropiados son, por ejemplo, poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato, por ejemplo, isocianuratos formados a partir de diisocianatos, compuestos con al menos un grupo carbodiimida, isocianatos químicamente bloqueados, isocianatos encapsulados, uretidonas encapsuladas, biurets o alofanatos. Son apropiados también aziridinas, oxazolininas y epóxidos. El reticulante externo se usa preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso referido al contenido de sólidos de la dispersión. Un reticulante externo es un compuesto que no se une antes de la reacción de reticulación con el poliuretano, sino que se disuelve o dispersa en la dispersión poliuretánica. Se tienen en cuenta también reticulantes que se unen con el poliuretano (reticulantes internos).

30

Las dispersiones poliuretánicas de la invención se usan según la invención en preparaciones adhesivas acuosas para la producción de laminados, es decir, en preparaciones adhesivas acuosas de laminación para adherir sustratos de gran tamaño; en especial para la producción de películas compuestas.

35

La presente invención se refiere así también a un procedimiento para producir películas compuestas, en el que se usa una preparación adhesiva acuosa, que comprende por lo menos una dispersión polimérica según la invención. En este caso, las dispersiones poliméricas acuosas se pueden usar como tales o después de confeccionar con excipientes usuales. Los excipientes usuales son, por ejemplo, humectantes, espesantes, coloides de protección, estabilizadores fotoprotectores, biocidas, antiespumantes, etc. Las preparaciones adhesivas según la invención no requieren la adición de resinas plastificantes (viscosantes) u otros plastificantes. En el procedimiento para producir películas compuestas, se adhieren entre sí al menos dos sustratos usando la dispersión polimérica acuosa. Los sustratos son componentes flexibles de gran superficie, de los que al menos uno, preferiblemente dos son películas poliméricas.

40

45

En el procedimiento según la invención para producir películas compuestas, se aplica la dispersión polimérica según la invención o una preparación confeccionada de modo correspondiente sobre los sustratos por adherir preferiblemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², con preferencia especial, de 1 a 7 g/m², por ejemplo, por recubrimiento con rasqueta, brocha, etc. Se pueden usar procedimientos de recubrimiento usuales, por ejemplo, por recubrimiento por laminación, recubrimiento por laminación con rodillo inverso, recubrimiento por laminación de huecograbado, recubrimiento por laminación de huecograbado con rodillo inverso, recubrimiento por brocha, cepillado de barras, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con aerógrafo, recubrimiento de menisco, recubrimiento de cortina o recubrimiento por inmersión. Después de un corto tiempo tras ventilar el agua de dispersión (preferiblemente después de 1 a 60 segundos), se puede laminar el sustrato recubierto con un segundo sustrato, en el que la temperatura puede ser, por ejemplo, de 20 a 200 °C, preferiblemente de 20 a 100 °C y la presión puede ser, por ejemplo, de 100 a 3000 kN/m², preferiblemente de 300 a 2000 kN/m².

50

55

En una realización, la dispersión polimérica según la invención se usa como agente monocomponente, es decir, sin

reticulante adicional, en especial sin reticulante de isocianato. Sin embargo, la dispersión polimérica según la invención también se puede usar como adhesivo de dos componentes, en el que se añade un componente reticulante como, por ejemplo, un isocianato emulsionable en agua. Al menos uno de los sustratos se puede imprimir o metalizar del lado recubierto con el adhesivo. Ambos sustratos son biodesintegrables.

5 Puede resultar ventajoso aplicar el polímero biodesintegrable (el primer sustrato) por revestimiento por extrusión sobre el segundo sustrato. La preparación adhesiva de laminación acuosa antes mencionada (dispersión polimérica) se aplica como capa intermedia. La ventaja de usar la preparación adhesiva de laminación en el revestimiento por extrusión radica en que se puede reducir la temperatura de extrusión. El cuidadoso procedimiento ahorra energía y previene una eventual descomposición del polímero biodesintegrable.

10 En el sentido de la presente invención, la característica "biodesintegrable o biodegradable" para una sustancia o una mezcla de sustancias se cumple cuando esta sustancia o la mezcla de sustancias presenta según la norma DIN EN 13432 un grado porcentual de la degradación biológica de al menos el 90 %.

En general, la degradabilidad biológica lleva a que los poliésteres (o mezclas de poliésteres) se descompongan en un lapso de tiempo adecuado y comprobable. La descomposición se puede realizar enzimática, hidrolítica, oxidativamente y/o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo, radiación UV, y en su mayoría, se puede realizar preponderantemente por acción de microorganismos tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad se puede cuantificar, por ejemplo, al mezclar poliésteres con compost y al almacenar durante un tiempo determinado. A modo de ejemplo, según la norma DIN EN 13432, se deja correr aire sin CO₂ por compost madurado durante el compostaje y se somete a un programa definido de temperaturas. En este caso, se define la degradabilidad biológica por la relación de la liberación de CO₂ neta de la muestra (después de retirar la liberación de CO₂ mediante el compost sin muestra) a la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra) como grado porcentual de la biodegradabilidad. Las (mezclas de) poliésteres biodegradables muestran, por lo general, ya a los pocos días del compostaje claras apariciones de degradación como crecimiento de hongos, formación de figuras y agujeros.

25 Otros procedimientos para la determinación de la biodegradabilidad se describen, por ejemplo, en las normas ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Como sustratos son apropiados, por ejemplo, películas de lignina, almidón, materiales celulósicos, ácido poliláctico (PLA), estereocomplejos de ácido poliláctico (PLLA-PDLA), ácido poliglicólico (PGA), poliésteres alifáticos, copoliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxialcanoatos, celofán, carbonato de polipropileno (PPC) y mezclas de los materiales mencionados. Los poliésteres alifáticos son, por ejemplo, succinato de polibutileno (PBS), succinato de polibutileno-co-adipato de butileno (PBSA), succinato de polibutileno-co-sebacato de butileno (PBSSe), policaprolactona (PCL) y polipentadecanolida. Los copoliésteres alifáticos-aromáticos son, por ejemplo, adipato de polibutileno-co-tereftalato de butileno (PBAT), sebacato de polibutileno-co-tereftalato de butileno (PBSeT), azelato de polibutileno-co-tereftalato de butileno (PBAzeT), brasilato de polibutileno-co-tereftalato de butileno (PBBraSeT). Son particularmente apropiados, por ejemplo, películas Ecoflex®, por ejemplo, Ecoflex® F o Ecoflex® FS. Los polihidroxialcanoatos son, por ejemplo, poli-3-hidroxibutilato (PHB), poli-3-hidroxibutilato-co-3-hidroxivaleato (P(3HB)-co-P(3HV)), poli-3-hidroxibutilato-co-4-hidroxibutilato (P(3HB)-co-P(4HB)), poli-3-hidroxibutilato-co-3-hidroxihexanoato (P(3HB)-co-P(3HH)). Las mezclas apropiadas son, en especial, mezclas de copoliésteres alifáticos-aromáticos con PLA (por ejemplo, películas Ecovio®) o mezclas de poliésteres alifáticos, copoliésteres alifáticos-aromáticos o alcohol polivinílico con almidón (por ejemplo, películas Mater-Bi®).

Las películas también pueden ser películas poliméricas revestidas (al vapor) con metal, por ejemplo, aluminio (abreviado: películas metalizadas). Las películas mencionadas pueden estar, por ejemplo, impresas con colores de impresión. Preferiblemente, el material del primer sustratos se selecciona de lignina, almidón, materiales celulósicos, ácido poliláctico, ácido poliglicólico, poliésteres alifáticos, copoliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxialcanoatos, carbonato de polipropileno y mezclas de los materiales mencionados y el material del segundo sustrato puede estar seleccionado de papel, lignina, almidón, materiales celulósicos, ácido poliláctico, ácido poliglicólico, poliésteres alifáticos, copoliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxialcanoatos, carbonato de polipropileno y mezclas de los materiales mencionados.

50 En una realización de la invención, la primera película y/o la segunda película en el lado correspondiente, que se recubre con la dispersión polimérica según la invención, están impresas o metalizadas. El espesor de las películas de sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 µm, preferiblemente de 5 a 40 µm.

Se prefieren en especial las películas compuestas, en las que el material del primer sustrato es papel y el material del segundo sustrato es ácido poliláctico o una mezcla que contiene ácido poliláctico y un copoliéster alifático-aromático.

55 Estas películas compuestas se pueden producir como se mencionó con anterioridad por laminación o un procedimiento de extrusión. Un procedimiento de extrusión ventajoso para el revestimiento de papel y los polímeros biodesintegrables preferidos para ello se describen en el documento WO 2010/034712, al que se hace expresa referencia en el presente documento. El revestimiento por extrusión se complementa según el documento WO

2010/034712 en la capa adhesión de laminación según la invención entre el primer y el segundo sustrato.

Los revestimientos de dispersión no requieren un calentamiento previo a la aplicación. La tecnología de aplicación es comparable a la de los adhesivos por fusión cuando se trata de revestimientos laminares. Las velocidades de banda son máximas con hasta 3000 m/min. Para ello, los revestimientos de dispersión también son posibles en línea en máquinas de papel.

En el caso de capas delgadas, también se tiene en cuenta la aplicación del polímero biodesintegrable como fusión en caliente, ciertamente como caso especial del revestimiento por extrusión o la aplicación de dispersión. Este procedimiento se describe en Ullmann, TSE Trailer Coating. El adhesivo de fusión en caliente ("hotmelt") se bombea de un depósito precalentado a aproximadamente 150 a 200 °C en una tobera, a través de la que se produce la aplicación en la superficie.

El revestimiento por extrusión se desarrolló para aplicar capas poliméricas delgadas sobre sustratos flexibles tales como papel, cartón o películas de múltiples capas con capa metálica con elevadas velocidades de banda de 100 - 600 m/min. Los polímeros biodesintegrables se pueden procesar en instalaciones existentes de revestimiento por extrusión para polietileno (J. Nentwig: Kunststofffolien, Hanser Verlag, München 2006, p. 195; H. J. Saechtling: Kunststoff Taschenbuch, Hanser Verlag, München 2007, p. 256; C. Rauwendaal: L Polymer extrusion, Hanser Verlag, München 2004, p. 547.).

Como sustrato se usan "productos de papel". Por "productos de papel" se entienden, en el sentido de la presente invención, todo tipo de papel y en especial cartulina y cartón.

Como materiales fibrosos de estos productos de papel, se tienen en cuenta todas las calidades habituales para ello, por ejemplo, pulpa de madera, pulpa blanqueada y sin blanquear, pulpa de todas las plantas anuales como papel de desecho (también como basura, tanto recubierto como no recubierto). Estos materiales fibrosos se pueden usar solos o en cualquier mezcla entre sí para hacer las pulpas a partir de las cuales se obtienen los productos de papel. La pulpa de madera incluye, por ejemplo, madera molida, pulpa termomecánica (TMP), pulpa quimiatermomecánica (CTMP), madera molida a presión, semipulpa, pulpa de alto rendimiento y pulpa mecánica refinadora (RMP). Por ejemplo, las pastas de sulfato, sulfito y soda se consideran pulpa. Las plantas anuales adecuadas para la producción de materiales de papel son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf.

Usualmente se añaden a las pulpas agentes de encolado en una cantidad del 0,01 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,05 al 1 % en peso, en cada caso fija, referido al material de papel seco y se rigen por el grado deseado de encolado de los papeles por equipar. Además, el material de papel puede contener otras sustancias tales como, por ejemplo, almidón, pigmentos, colorantes, blanqueadores ópticos, biocidas, solidificantes para papel, agentes fijadores, antiespumantes, agentes de retención y/o agentes deshidratantes.

Los papeles kraft producidos (películas compuestas) están constituidos preferiblemente de la siguiente manera:

i) material de papel con un gramaje de 30 a 600 g/m², preferiblemente de 40 a 400 y, con preferencia especial, de 50 a 150 g/m²,

ii) una capa polimérica biodesintegrable de 1 a 100 μm, preferiblemente de 5 a 80 μm y, con preferencia especial, de 10 a 60 μm de espesor.

Para las capas de papel, se tienen en cuenta los más diversos materiales, por ejemplo, papel kraft blanco o marrón, pulpa, papel de desecho, material corrugado o papel gris.

Por lo general, el compuesto de película de papel presenta un espesor total de 31 a 1000 g/m². Preferiblemente, por laminación se puede fabricar un compuesto de películas de papel de 80 a 500 μm y, con preferencia especial, por revestimiento por extrusión, se puede fabricar un compuesto de películas de papel de 50 a 300 μm.

No se requiere necesariamente un tratamiento de superficie de los sustratos de película antes del recubrimiento con una dispersión polimérica según la invención. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados si la superficie de los sustratos de la película se modifica antes del recubrimiento. En este caso, se pueden usar tratamientos de superficie convencionales, por ejemplo, tratamiento de corona para mejorar la adherencia. El tratamiento de corona u otros tratamientos de superficie se realizan en la medida necesaria para una humectabilidad adecuada de la composición de revestimiento. Por lo general, un tratamiento de corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado por minuto es suficiente para este propósito. Alternativa o adicionalmente, también es posible usar, en forma opcional, imprimaciones o capas intermedias entre el sustrato de película y el recubrimiento adhesivo. Además, las películas compuestas pueden tener otras capas funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas de impresión, capas de tinte o laca o capas protectoras. Las capas funcionales pueden estar en el exterior, es decir, en el lado del sustrato de la película que mira hacia afuera del lado recubierto con adhesivo, ubicado entre el sustrato de película y la capa adhesiva.

En la película compuesta de acuerdo con la invención, el segundo sustrato (por ejemplo, papel) está protegido del aceite, petróleo, grasa y humedad, porque el primer sustrato (por ejemplo, película polimérica biodegradable) ejerce

una correspondiente función de barrera. A la inversa, cuando se usan las películas compuestas para el envasado de alimentos, los alimentos se protegen de los aceites minerales y minerales contenidos, por ejemplo, en papel de desecho, ya que el primer sustrato (por ejemplo, película polimérica biodegradable) ejerce esta función de barrera. Además, la película compuesta, por su soldabilidad con el mismo papel, cartón y metal, permite la producción, por ejemplo, de tazas de café, cartones de bebidas o cartones para productos congelados.

En particular, la película compuesta es adecuada para la producción de bolsas de papel para alimentos secos como, por ejemplo, café, té, sopa en polvo, salsa en polvo; para líquidos como, por ejemplo, cosméticos, detergentes, bebidas; de tubos laminados; de bolsas de papel; de laminados de papel y coextrudidos para helados, dulces (por ejemplo, barras de chocolate y cereales), cinta adhesiva de papel; de tazas de cartón, tazas de yogur; de platos de menú; de envases de cartón envueltos (latas, barriles), de cajas resistentes a la humedad para embalaje exterior (botellas de vino, comestibles); de cajones de fruta de cartón recubierto; de platos de comida rápida; por "clamp shells"; de cartones de bebidas y cajas para líquidos como detergentes y limpiadores, cartones de alimentos congelados, bolsas de hielo (por ejemplo, copas para helados, envoltorios de waffles cónicos para helados); de etiquetas de papel; de macetas para flores y plantas.

Las películas compuestas producidas de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para la producción de envases flexibles, en particular para envases de alimentos.

Es una ventaja de la invención que las dispersiones de adhesivo de poliuretano usadas de acuerdo con la invención pueden adherir fácilmente diferentes sustratos entre sí, lo que da como resultado una alta resistencia del compuesto adherido. Además, las películas compuestas producidas de acuerdo con la invención se distinguen por una buena biodegradabilidad.

Ejemplos

Ejemplo 1

996,77 g de un poliéster diol de ácido adípico y butanodiol-1,4 (OHZ = 43,9) y 0,13 g de titanato de tetrabutilo (TBOT) se disuelven en 260 g de acetona, se calientan hasta 60 °C y se hacen reaccionar con 46,2 g de diisocianato de toluileno durante 1 h a 65 °C; luego se siguen haciendo reaccionar con 44,6 g de diisocianato de hexametileno durante 3,5 h a 66 °C. Luego se diluye con 1040 g de acetona y se enfría hasta 50 °C. El contenido de NCO es entonces del 0,5 %. Se prolonga la cadena con 51,2 g de una solución acuosa al 40 % de la sal sódica del ácido aminoetilaminopropiónico durante 15 min y se dispersa con 1638 g de agua desmineralizada. La acetona se destila al vacío a temperaturas de hasta 43 °C y el contenido de sólidos se regula en un 40 %. Valores analíticos: LD: 87,5; viscosidad: 32 mPas; valor K: 51; pH: 8,0

Ejemplo 2

400 g de un poliéster diol de una mezcla 1:1 de ácido adípico y ácido isoftálico y 1,6-hexanodiol (OHZ: 56) se agitan con 20,1 g de ácido dimetilolpropiónico y 150 g de acetona a 40 °C y se hacen reaccionar con 112 g de diisocianato de hexametileno durante 3 h a una temperatura externa de 90 °C. Luego se diluye con 550 g de acetona y se enfría hasta 30 °C. El contenido de NCO es del 2 %. Se neutraliza con 12 g de trietilamina y se prolonga la cadena con 34 g de isoforondiamina. Luego se dispersa con 650 g de agua desmineralizada e inmediatamente después se reticula con 8,2 g de dietilentriamina disuelta en 100 g de agua desmineralizada. La acetona se destila al vacío a temperaturas de hasta a 42 °C. Valores analíticos: contenido de sólidos 44 %; LD: 80; viscosidad: 21 mPas.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo, no degradable)

801 g de óxido de polipropileno diol (OHZ = 56) se hacen reaccionar con 64,4 g de ácido dimetilolpropiónico y 153,3 g de diisocianato de toluileno en 70 g de acetona a 100 °C durante 6 h. Luego se diluye con 800 g de acetona y se enfría hasta 30 °C. El contenido de NCO es de <0,2 %. Se mezcla con 8,64 g de NaOH (al 50 %), se neutraliza con 50 g de agua desmineralizada y se dispersa con 650 g de agua desmineralizada. La acetona se destila al vacío a temperaturas de hasta a 42 °C y la dispersión se regula a un 60 % de contenido de sólidos.

Valores analíticos: LD: 42; viscosidad: 185 mPas; valor K: 42; pH: 6,4.

Ejemplo 4 (comparación de acuerdo con el documento WO 96/35733, Ejemplo 3)

510 g de un poliéster diol de ácido adípico y 1,6-hexanodiol/neopentilglicol 2:1 (OHZ = 57) se deshidratan al vacío a 120 °C de temperatura externa, se añaden bajo atmósfera de nitrógeno 0,6 g de cloruro de benzoilo y 90,3 g de diisocianato de hexametileno y se hace reaccionar a 115 °C de temperatura interna durante 30 min. Se diluye con 1500 g de acetona y en este caso, se enfría hasta 50 °C. El contenido de NCO es entonces del 1 %. Se prolonga la cadena con una mezcla de 29,08 g de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica de ácido aminoetilaminoetansulfónico, 4,5 g de etilendiamina y 60 g de agua desmineralizada durante 15 min y se dispersa con 900 g de agua desmineralizada durante 15 min. La acetona se destila al vacío a temperaturas de hasta a 51 °C.

Valores analíticos: contenido de sólidos: 46 %; LD: 44; viscosidad 16,4 mPas; valor K: 77; pH 6,4

Ejemplo 5 (con reticulante)

A la dispersión según el Ejemplo 1, se añadió un isocianurato a base de diisocianato de hexametileno en una cantidad del 3 % en peso (equivale al 7,5 % en peso de sólido usado).

Ensayo de compostaje

5 De las dispersiones de los Ejemplos 1 y 4, se prepararon películas en cuencos de vidrio por secado a 60 °C. Las películas tienen un diámetro de 4,5 cm y un espesor de 1 mm.

Las películas se metieron en el compost y se incubaron a 58 °C. Las películas se evaluaron visualmente y se pesaron en períodos regulares.

Inicio:

10 Ejemplo 1: peso: 100 %

Ejemplo 4: peso 100 %

A las 3 semanas:

Ejemplo 1: peso: aproximadamente 90 %, superficie rugosa, desigual, casi perforada, claramente degradada

Ejemplo 4: peso: aproximadamente 96 %; superficie rugosa, muy ligeramente degradada

15 A las 6 semanas:

Ejemplo 1: peso: aproximadamente 70 %, superficie muy despareja con muchos agujeros de hasta 5 mm; muy degradada

Ejemplo 4: peso: aproximadamente 93 %; visualmente, ninguna diferencia con la evaluación después de 3 semanas

20 Biodegradabilidad de las dispersiones poliuretánicas:

El ensayo de la biodegradabilidad se llevó a cabo para las dispersiones acuosas de los Ejemplos 1, 2, 3 y 5 por análisis del dióxido de carbono liberado de acuerdo con la norma ISO 14855 (2005). El grado de biodegradación medido en porcentaje se define como la relación de carbono gaseoso liberado en forma de CO₂ al contenido de carbono total del material empleado. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

25 Tabla 1: Biodegradación de dispersiones poliuretánicas

Ejemplo	Degradación [%] después de 20 días	Degradación [%] después de 28 días
Ejemplo 1	70	79
Ejemplo 2	34	39
Ejemplo 3	0	0
Ejemplo 5	90	95

Desintegración de las películas compuestas:

30 De acuerdo con la norma EN 13432 (2000), un material de embalaje es suficientemente degradable por desintegración cuando se halla después de un compostaje aeróbico de 12 semanas de duración como máximo en una fracción de tamizado de > 2 mm 10 % del peso seco original máximo del material de ensayo

Se preparó una película compuesta al recubrir una película de ácido poliláctico con la dispersión poliuretánica según el Ejemplo 1 y adherir con una segunda película de ácido poliláctico. La película compuesta tenía un espesor total de 49 micrómetros. Se determinó la desintegración de acuerdo con la norma EN 13432 (2000).

35 Para la película compuesta, se halló después de una duración máxima de 12 semanas, una cantidad residual del 8,2 % para la fracción de tamizado de 2 mm. La película cumple por ello con las condiciones de la norma EN 13432 respecto de la desintegración por compostaje y, así, es bien degradable.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un adhesivo de dispersión acuosa de poliuretano para fabricar películas compuestas biodesintegrables, en donde, usando el adhesivo de dispersión de poliuretano, se adhiere al menos un primer sustrato a al menos un segundo sustrato, siendo ambos sustratos biodesintegrables y al menos uno de los sustratos es una película polimérica biodesintegrable y en donde el poliuretano está compuesto por al menos un 60 % en peso de
- 5 (a) al menos un diisocianato,
- (b) al menos un poliéster diol y
- (c) al menos un ácido carboxílico bifuncional seleccionado de ácidos dihidroxicarboxílicos y diaminocarboxílicos,
- 10 **caracterizado porque** el adhesivo de dispersión de poliuretano es biodegradable, en donde la relación entre el carbono gaseoso libreado en forma de CO₂ y el carbono total del adhesivo de poliuretano usado a los 20 días es de al menos el 30 %, medido según la norma ISO 14855 (2005) y en donde el al menos un poliéster diol (b) está compuesto en al menos el 80 % en peso de al menos un ácido dicarboxílico alifático y al menos un diol alifático, y en donde se da biodesintegrabilidad cuando, después de un compostaje aeróbico de a lo sumo 12 semanas de
- 15 duración en una fracción de tamizado de >2 mm, se halla como máximo el 10 % del peso seco original del material de ensayo, medido según la norma EN 13432 (2000).
2. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el poliuretano está compuesto por al menos el 80 % en peso de al menos un poliéster diol (b).
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poliuretano está compuesto por
- 20 a) al menos un diisocianato,
- b) al menos un diol, de los que
- b₁) del 10 al 100 % en moles, referido a la cantidad total de los dioles (b), son poliéster dioles con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,
- 25 b₂) del 0 al 90 % en moles, referido a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- c) al menos un ácido carboxílico bifuncional, seleccionado de ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos diaminocarboxílicos,
- 30 d) opcionalmente otros compuestos polivalentes distintos de los monómeros (a) a (c) con grupos reactivos, que se tratan de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
- e) opcionalmente compuestos monovalentes distintos de los monómeros (a) a (d) con un grupo reactivo, que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo de dispersión de poliuretano contiene al menos un reticulante externo.
- 35 5. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el reticulante se selecciona de al menos isocianuratos formados por diisocianatos que presentan dos grupos isocianato, compuestos con al menos un grupo carbodiimida, isocianatos químicamente bloqueados, isocianatos encapsulados, uretdionas encapsuladas, biurets, alofanatos, aziridinas, oxazolininas, epóxidos y mezclas de las sustancias mencionadas.
- 40 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material del primer sustrato se selecciona de lignina, almidón, materiales celulósicos, ácido poliláctico, ácido poliglicólico, poliésteres alifáticos, copoliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxialcanoatos, carbonato de polipropileno y mezclas de los materiales mencionados y el material del segundo sustrato se selecciona de papel, lignina, almidón, materiales celulósicos, ácido poliláctico, ácido poliglicólico, poliésteres alifáticos, copoliésteres alifáticos-aromáticos, polihidroxialcanoatos, carbonato de polipropileno y mezclas de los materiales mencionados.
- 45 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para fabricar embalajes embalajes flexibles.
8. Procedimiento para la producción de películas compuestas, **caracterizado porque** se proporciona un adhesivo de dispersión acuosa de poliuretano con las características referidas a los poliuretanos de las reivindicaciones 1 a 5 y se adhieren entre sí al menos dos sustratos usando el adhesivo de dispersión acuosa de poliuretano, siendo al menos uno de los sustratos una película polimérica biodesintegrable.
- 50 9. Película compuesta fabricada de acuerdo con la reivindicación 8.