

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 625**

51 Int. Cl.:

**C09J 175/06** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

**B32B 15/095** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2017 PCT/FR2017/051902**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.01.2018 WO18011518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2017 E 17751795 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3484974**

54 Título: **Composición adhesiva bicomponente a base de poliuretano**

30 Prioridad:

**12.07.2016 FR 1656653**

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

**13.10.2020**

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**MICHAUD, GUILLAUME**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 786 625 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición adhesiva bicomponente a base de poliuretano

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición adhesiva bicomponente a base de poliuretano. La invención también se refiere a una estructura de múltiples capas (o compleja) que comprende al menos dos capas de material unidas entre sí mediante una capa de la composición adhesiva según la invención. También se refiere a un procedimiento de complejación adecuado para la fabricación de dicha estructura de múltiples capas, así como al uso de una estructura de múltiples capas según la invención en el campo de los envases flexibles, concretamente para la fabricación de envases flexibles destinados al acondicionamiento de productos alimenticios, cosméticos, 10 farmacéuticos o de higiene corporal.

**Antecedentes tecnológicos**

15 Los envases flexibles destinados al acondicionamiento de los productos más diversos, tales como los fabricados por las industrias agroalimentaria, cosmética o de detergentes, están constituidos generalmente por varias capas (en forma de láminas o de películas) cuyo grosor está comprendido entre 5 y 150  $\mu\text{m}$  y que están constituidas por diferentes materiales tales como papel, un metal (por ejemplo, aluminio) o incluso por polímeros termoplásticos. La estructura de múltiples capas correspondiente, cuyo grosor puede variar de 20 a 400  $\mu\text{m}$ , permite combinar las propiedades de las diferentes capas individuales de material y ofrecer de ese modo al consumidor un conjunto de características adecuadas al envase flexible final tales como, por ejemplo:

20 - su aspecto visual (concretamente el de los elementos impresos que presentan la información referente al producto envasado y destinada al consumidor),

- un efecto de barrera frente a la humedad, a los gases ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y sus mezclas) y/o a la luz y a la radiación ultravioleta (UV),

- un contacto alimentario sin riesgos de toxicidad o de modificación de las propiedades organolépticas de los alimentos envasados,

25 - una resistencia química para determinados productos tales como el ketchup o el jabón líquido,

- una buena resistencia a alta temperatura, por ejemplo en caso de pasteurización o de esterilización. En particular, la unión adhesiva formada mediante reticulación de la capa adhesiva que conecta las capas individuales del envase debe conservar un nivel de cohesión suficiente después del tratamiento térmico, con el fin de evitar cualquier fenómeno de deslaminación.

30 Para constituir el envase final, generalmente se conforma el complejo mediante termosellado, a una temperatura que varía de aproximadamente 120 a 250°C, usándose también esta última técnica para el cierre del envase alrededor del producto destinado al consumidor.

Las diversas capas de material que componen el complejo se combinan o ensamblan mediante contracolado a lo largo de procedimientos industriales de complejación (también designados mediante el término "laminación").

35 Estos procedimientos ponen en práctica adhesivos (o colas) y dispositivos (o máquinas) conocidos para ello. El complejo así obtenido se designa con frecuencia en sí mismo mediante el término "laminado" y la composición adhesiva empleada para ello como "adhesivo de laminación".

40 Estos procedimientos comprenden en primer lugar una etapa de recubrimiento de la composición adhesiva sobre una primera capa de material, que consiste en una deposición de una capa de cola continua y de grosor controlado generalmente inferior a 10  $\mu\text{m}$ , correspondiente a una cantidad de cola (o gramaje) también controlada, que no supera en general los 10  $\text{g}/\text{m}^2$ . Esta etapa de recubrimiento va seguida por una etapa de contracolado de una segunda capa de material, idéntica a o diferente de la primera, que consiste en la aplicación a presión de esta segunda capa de material sobre la primera capa de material recubierta por la capa de cola.

45 Las composiciones adhesivas bicomponente a base de poliuretano se usan habitualmente para este tipo de aplicación.

Estas composiciones se proporcionan al encargado de complejación en forma de 2 composiciones (o componentes):

- una (denominada componente de -NCO) que contiene entidades químicas que portan grupos terminales isocianato, y

- la otra (denominada componente de -OH) que contiene entidades químicas que portan grupos terminales hidroxilo.

50

## ES 2 786 625 T3

La mezcla de estos 2 componentes se realiza en caliente a una temperatura comprendida entre 35 y 80°C por el operario de la máquina de complejación, previamente a su puesta en práctica, y permite, gracias a una viscosidad apropiada, el correcto funcionamiento de la misma.

5 Al final del recubrimiento de la mezcla así obtenida y de la operación de contracolado, los grupos isocianato del componente de -NCO reaccionan con los grupos hidroxilo del componente de -OH, según una reacción denominada de reticulación, para formar un poliuretano que se presenta en forma de una red tridimensional que comprende grupos uretano, garantizando la cohesión de la unión adhesiva entre las 2 capas de material contracoladas.

10 Las estructuras de múltiples capas obtenidas después de la complejación se enrollan generalmente en forma de bobinas denominadas bobinas madre, que a continuación se almacenan generalmente a temperatura ambiente o en una estufa con el fin de garantizar una reticulación suficiente de la capa adhesiva.

La operación de complejación va seguida con mucha frecuencia por una operación de recorte de la estructura de múltiples capas compuesta que también se realiza por el encargado de complejación, con el fin de generar, a partir de una bobina madre de dicha estructura, varias bobinas hijas de menor anchura, comprendida por ejemplo entre 10 cm y 1 m.

15 Estas bobinas hijas están destinadas a transportarse y suministrarse a los diversos clientes industriales de los encargados de complejación, que las ponen en práctica directamente en sus cadenas de acondicionamiento para proceder al envasado de sus propios productos, por ejemplo agroalimentarios, cosméticos o detergentes, y destinados, concretamente, al consumidor.

20 Las entidades químicas presentes en el componente de -NCO son lo más frecuentemente compuestos químicos poliméricos que portan grupos terminales isocianato (denominados con frecuencia prepolímeros ya que son precursores del poliuretano reticulado final constituyente de la unión adhesiva), que generalmente son en sí mismos poliuretanos producidos mediante la reacción de un exceso estequiométrico de al menos un diisocianato con al menos un poliéter-poliol y/o poliéster-poliol.

25 Las entidades químicas presentes en el componente de -OH son lo más frecuentemente compuestos poliméricos o no, algunas veces de origen natural (tales como el aceite de ricino), que incluyen generalmente polímeros de tipo poliéter-poliol y/o poliéster-poliol, de peso molecular promedio en número Mn (o de masa molar) que va de 400 a 4000 g/mol.

30 No obstante, estas composiciones adhesivas bicomponente a base de poliuretano presentan en general el inconveniente de poner en práctica un componente de -NCO que comprende contenidos residuales importantes en monómeros de diisocianato procedentes de la reacción de síntesis del prepolímero de poliuretano que porta grupos NCO (o con terminaciones NCO). Estos monómeros de diisocianato residuales son en efecto susceptibles de conducir a un determinado número de efectos no deseados.

35 Por "monómero de diisocianato" se entiende un compuesto hidrocarbonado de baja masa molar (inferior a 700 g/mol) que presenta dos grupos isocianato. En particular, por "monómero de diisocianato aromático" se entiende un monómero de diisocianato tal como se definió anteriormente, en el que uno de los grupos NCO está unido mediante un enlace covalente a un átomo de carbono que forma parte de un ciclo hidrocarbonado aromático tal como un grupo fenilo.

40 El inconveniente de los monómeros de diisocianato aromáticos tales como el diisocianato de tolueno (TDI) o el diisocianato de difenilmetano (MDI), es que son susceptibles de migrar a través del envase, y de formar mediante hidrólisis en contacto con el agua o la humedad presente en los alimentos u otros productos envasados, aminas aromáticas primarias, consideradas tóxicas.

45 Con el fin de tener en cuenta los efectos no deseados asociados a la presencia de estos monómeros de diisocianato aromáticos, la reglamentación impone para determinados tipos de productos, concretamente en el campo alimentario, un etiquetado particular del producto, a partir del momento en que la concentración de monómeros de diisocianato aromáticos supera el 0,1% en peso del peso del producto.

Para aliviar estos inconvenientes y responder a las exigencias sanitarias mencionadas anteriormente, una de las soluciones previstas ha sido reducir el contenido residual en monómeros de diisocianato aromáticos. No obstante, los procedimientos puestos en práctica para ello son restrictivos.

50 Otra solución ha sido preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO a partir de monómero de diisocianato alifático, es decir, de monómero de diisocianato no aromático y en particular de monómero de diisocianato en el que ninguno de los grupos NCO está unido mediante un enlace covalente a un átomo de carbono que forma parte de un ciclo hidrocarbonado aromático tal como un grupo fenilo. En efecto, los monómeros de diisocianato alifáticos no presentan los inconvenientes mencionados anteriormente. No obstante, también es deseable limitar su contenido ya que algunos de ellos, tales como el IPDI, también pueden suponer problemas de salud, estando clasificados como sensibilizantes.

55

La solicitud de patente WO2006/026670 da a conocer composiciones adhesivas bicomponente a base de poliuretano que comprenden en un primer componente indicado como A una composición que comprende, en disolvente, un prepolímero de poliuretano obtenido mediante reacción de una mezcla de IPDI y de un triisocianato-isocianurato de IPDI con una mezcla de un poliéster-diol 1 y 2 y de bisfenol A propoxilado, con un aminosilano, y en un segundo componente indicado como B una composición que comprende, en disolvente, al menos un poliéster-poliol ramificado y una resina epoxidada procedente de bisfenol A y de epiclorhidrina.

La solicitud de patente US3915935 A describe una composición adhesiva bicomponente que comprende un poliéster-poliol que tiene una funcionalidad -OH y un prepolímero de un poliéster-poliol similar y un poliisocianato orgánico, teniendo el prepolímero una funcionalidad -NCO reactiva de aproximadamente dos a tres.

La solicitud de patente FR 3015510 A1 describe una composición adhesiva reticulable por calor y por humedad que comprende: a) del 40 al 60% en peso de al menos un poliuretano susceptible de obtenerse mediante reacción de poliadición de al menos un diisocianato particular con al menos un poliéter-diol a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C, en condiciones anhidras, y en cantidades de diisocianato(s) y de poliéter-diol(es) que conducen a una razón molar NCO/OH que va de 1,6 a 1,9; b) del 39 al 59% en peso de al menos una resina fijadora compatible y c) del 0,01 al 1% en peso de al menos un catalizador de reticulación.

La solicitud de patente EP 1857480 A1 describe una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que comprende un primer componente de uno o varios polioles y un segundo componente de uno o varios isocianatos.

No obstante, las composiciones adhesivas bicomponente descritas en este documento no proporcionan una completa satisfacción, y sigue quedando mejorarlas en cuanto a varios puntos, concretamente con respecto a sus prestaciones adhesivas, a su resistencia frente a la esterilización, a su inocuidad y a su velocidad de reticulación.

En efecto, estas composiciones se reticulan lentamente y no permiten alcanzar rápidamente las prestaciones adhesivas deseadas, concretamente en el caso del encolado de materiales metálicos, lo cual obliga al operario a colocar las estructuras de múltiples capas en una estufa o un horno a 60°C, con el fin de reducir la duración de reticulación a un nivel aceptable.

En particular, las composiciones adhesivas bicomponente descritas no permiten fabricar rápidamente estructuras de múltiples capas que presenten un alto nivel de cohesión, tal como se desea en determinados tipos de aplicaciones o de procedimientos.

En particular, cuando se desea transformar o tratar las estructuras de múltiples capas obtenidas, por ejemplo mediante una operación de recorte, de termosellado, seguida por un eventual tratamiento de pasteurización o esterilización, el operario debe esperar a que la estructura de múltiples capas presente un nivel de cohesión suficiente antes de poder realizar la operación, a riesgo de obtener un recorte imperfecto y/o la obtención de un envase no conforme.

Además, las estructuras de múltiples capas descritas, obtenidas con las composiciones de la técnica anterior, presentan, después de la esterilización, signos de degradación de la unión adhesiva que se traducen concretamente en una pérdida significativa de cohesión de la unión adhesiva, más allá del 30% con respecto a su valor inicial medido antes de la esterilización.

Por otro lado, el uso de una cantidad importante de disolvente en las composiciones adhesivas no se desea mucho, ya que esto conduce a un procedimiento de complejación de baja cadencia, poco compacto y posiblemente más peligroso en el caso de disolvente inflamable y volátil.

Por tanto, existe la necesidad de poner a punto una composición adhesiva a base de poliuretano que no presente los inconvenientes de la técnica anterior mencionada anteriormente.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva a base de poliuretano, sustancialmente, incluso totalmente, exenta de monómeros de diisocianato aromático y/o alifático, conveniente para la producción con alto rendimiento de estructuras de múltiples capas que pueden usarse para la fabricación de envases flexibles.

En particular, se busca poner a punto una composición adhesiva a base de poliuretano que presente una velocidad de reticulación satisfactoria a temperatura ambiente (23°C), que permita producir rápidamente (en menos de 5 días) complejos con un nivel de cohesión excelente.

En particular, se busca poner a punto una composición adhesiva a base de poliuretano que presente una mejor resistencia térmica, en particular que presente un mejor comportamiento frente a la prueba de pasteurización y/o esterilización.

En particular, se busca poner a punto una composición adhesiva a base de poliuretano conveniente para la fabricación de una gran gama de estructuras de múltiples capas, concretamente las que comprenden al menos una capa de material metálico, y que pueden usarse para la fabricación de envases flexibles.

En particular, se busca poner a punto una composición adhesiva a base de poliuretano que pueda ponerse en práctica con un contenido reducido en disolvente (preferiblemente inferior al 45% en peso del peso total de la composición adhesiva).

- 5 En particular, se busca poner a punto una composición adhesiva a base de poliuretano fácil de preparar mediante mezclado de sus componentes a temperatura ambiente (23°C), y fácil de poner en práctica mediante un procedimiento industrial de complejación clásico, sin que sea necesario acelerar la reacción de reticulación de la capa adhesiva mediante calentamiento.

Ahora se ha encontrado que la composición adhesiva objeto de la presente solicitud permite responder a sus necesidades.

- 10 En particular, la composición adhesiva según la invención permite fabricar con un nivel de cohesión satisfactorio una estructura de múltiples capas conveniente para la fabricación de envases flexibles y que puede resistir un tratamiento térmico a alta temperatura que va de 60°C a 135°C, tal como una pasteurización (de 70°C a 99°C) e incluso mejor una esterilización (de 100°C a 135°C).

- 15 En particular, la composición adhesiva según la invención permite fabricar con un nivel de cohesión excelente diferentes tipos de productos laminados que pueden usarse para la fabricación de envases flexibles, incluyendo aquellos a base de materiales metálicos.

- 20 En particular, la composición adhesiva según la invención puede ponerse en práctica con un contenido en disolvente inferior o igual al 45% en peso del peso de la composición adhesiva. En particular, el componente de -NCO usado según la invención puede comprender un contenido reducido en disolvente al tiempo que presenta una viscosidad satisfactoria para mezclarse a temperatura ambiente.

En particular, la composición adhesiva según la invención se reticula rápidamente a temperatura ambiente después del mezclado de los componentes de -NCO y de -OH y, por tanto, permite producir con altas velocidades de línea estructuras de múltiples capas con un nivel de cohesión excelente.

- 25 En particular, la composición adhesiva según la invención cumple las exigencias sanitarias requeridas para usarse para fabricar estructuras de múltiples capas destinadas al envasado y al acondicionamiento de productos alimenticios, cosméticos, farmacéuticos o de higiene corporal.

En particular, la composición adhesiva según la invención presenta una viscosidad adecuada a temperatura ambiente y es suficientemente estable como para ponerse en práctica en procedimientos industriales de complejación clásicos.

- 30 El nivel de cohesión y la resistencia térmica de las composiciones adhesivas pueden evaluarse de manera que conoce bien el experto en la técnica, tal como se ilustra en los ejemplos.

### Sumario de la invención

Un primer objeto de la invención se refiere a una composición adhesiva bicomponente a base de poliuretano que comprende un componente de -NCO y un componente de -OH tales que:

- 35 - el componente de -NCO es una composición que comprende:

A) al menos un prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO obtenido mediante reacción de poliadición:

- de al menos un poliisocianato alifático elegido de los monómeros de diisocianato alifáticos y las mezclas de al menos un monómero de diisocianato alifático con al menos un triisocianato a base de XDI, y

- 40 - de al menos un poliéster-diol,

B) al menos un triisocianato a base de XDI, y

- el componente de -OH es una composición que comprende al menos un poliéster-poliol.

Según una realización, el/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) se elige(n) de:

- diisocianato de xilileno (XDI),

- 45 - los monómeros de diisocianato alifáticos diferentes de XDI,

y sus mezclas.

Según una realización, la cantidad de monómero(s) de diisocianato alifático(s) con respecto a la cantidad de poliéster-diol(es) es tal que la razón molar NCO/OH, indicada como  $r_1$ , va de 1,0 a 2,2, preferiblemente de 1,2 a 2,0.

Esta razón  $r_1$  corresponde a la razón del número de grupos NCO (presentes en la cantidad total de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para sintetizar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO) con respecto al número de grupos OH (presentes en la cantidad total de diol(es) usado(s) para sintetizar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO).

5 Según una realización, el monómero de diisocianato alifático usado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO es una mezcla de monómeros de diisocianato alifáticos que comprende al menos XDI, preferiblemente al menos el 50% en peso de XDI con respecto al peso de dicha mezcla, pudiendo este último estar en forma de un isómero puro de XDI, o en forma de una mezcla de isómeros de XDI.

10 Según una realización preferida, el monómero de diisocianato alifático usado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO es XDI, pudiendo éste estar en forma de un isómero puro, tal como el diisocianato de meta-xilileno (m-XDI), o en forma de una mezcla de isómeros de XDI.

15 Según una realización, la razón molar del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para sintetizar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) con respecto al número de grupos NCO presentes en la cantidad total de triisocianato(s) a base de XDI, indicada como  $r_2$ , va de 3 a 11, preferiblemente de 5 a 11.

Según una realización, la reacción de poliadición tiene lugar en presencia o no de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción  $T_1$  inferior a  $95^\circ\text{C}$  y preferiblemente que va de  $65^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , en condiciones anhidras.

20 Según una realización preferida, el/los triisocianato(s) a base de XDI se elige(n) de los isocianuratos de XDI, los biurets de XDI, los aductos de XDI y de trioles, y sus mezclas.

Según una realización, el componente de -NCO comprende un contenido en monómero(s) de diisocianato alifático(s) inferior o igual al 0,5% en peso con respecto al peso del componente de -NCO.

Según una realización, el/los poliéster-diol(es) y/o el/los poliéster-poliol(es) presentan una masa molar promedio en número que va de 1000 a 4000 g/mol.

25 Según una realización, los componentes de -NCO y de -OH, destinados a mezclarse, están presentes en la composición adhesiva bicomponente según la invención, en cantidades tales que la razón molar NCO/OH, indicada como  $r_3$ , va de 2 a 15, más preferiblemente de 6 a 11.

30 Esta razón  $r_3$  corresponde a la razón del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de componente de NCO destinado a mezclarse con respecto al número de grupos OH presentes en la cantidad total de componente de OH destinado a mezclarse.

La invención también tiene por objeto una estructura de múltiples capas que comprende al menos dos capas de material unidas entre sí mediante una capa adhesiva, caracterizada porque dicha capa adhesiva está constituida por la composición adhesiva según la invención en estado reticulado.

35 Según una realización, la estructura de múltiples capas según la invención comprende al menos una capa de material a base de aluminio.

La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una estructura de múltiples capas según la invención, que comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar los componentes de -NCO y de -OH de la composición adhesiva bicomponente según la invención, después

40 (ii) recubrir dicha mezcla sobre la superficie de una primera capa de material, después

(iii) someter a contracolado la superficie de una segunda capa de material sobre dicha superficie recubierta, después

(iv) reticular dicha mezcla.

45 Según una realización del procedimiento de fabricación, la mezcla del componente de -NCO y del componente de -OH comprende al menos un disolvente y el procedimiento comprende además una etapa de evaporación del o de los disolventes.

La invención también tiene por objeto el uso de una estructura de múltiples capas según la invención para la fabricación de envases flexibles, y en particular de envases flexibles, termosellables, esterilizables y/o pasteurizables.

50 Otros objetos y características de la presente invención se desprenderán más claramente tras la lectura de la descripción y de los ejemplos.

**Descripción detallada de los modos de realización de la invención**

En la presente solicitud, si no se indica lo contrario:

- las cantidades expresadas en forma de porcentaje corresponden a porcentajes en peso/peso;
- 5 - los pesos moleculares promedio en número (Mn), expresados en gramos por mol (g/mol), se determinan mediante cálculo mediante el análisis del contenido en grupos terminales (NCO o OH) expresado en miliequivalentes por gramo (meq/g) y la funcionalidad (número de grupos NCO o OH por mol) de la entidad considerada (prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO, poliéster-diol o poliéster-poliol);
- 10 - el índice de hidroxilo de un poliéster-poliol (indicado como IOH) representa el número de funciones hidroxilo por gramo de poliéster-poliol y se expresa en el texto de la presente solicitud en forma del número equivalente de miligramos de potasa (KOH) usados en la valoración de las funciones hidroxilo. El IOH puede medirse experimentalmente, por ejemplo, según la norma ISO 14900:2001. En el caso de una mezcla de poliéster-poliol, el IOH también puede calcularse a partir de los IOH conocidos de cada uno de los poliéster-poliol y de su contenido en peso respectivo en dicha mezcla;
- 15 - el contenido en monómero de diisocianato se mide según el siguiente método de análisis que se basa en la reacción específica del grupo isocianato NCO con una amina (1-(2-metoxifenil)piperazina o PPZ) para formar derivados estables de urea. Estos derivados se obtienen durante la preparación de la muestra de adhesivo mediante dilución/solubilización de esta muestra con la ayuda de una disolución de acetonitrilo a 0,02 mol/l de PPZ. A continuación se valoran los derivados de PZZ formados a partir de los isocianatos contenidos en la muestra que va a analizarse mediante un sistema de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) de fase inversa de C18 con un gradiente de fase móvil que comprende una mezcla de agua y de acetonitrilo tamponada con la ayuda de una disolución acuosa de bisulfato de tetrabutilamonio al 0,2% en peso, a un pH que va de 2 a 3, dotado de un detector ultravioleta (UV) que funciona a 254 nm. Estos compuestos se identifican y se cuantifican comparando sus tiempos de retención y su área de picos de cromatografía con los de derivados de PPZ patrón obtenidos mediante reacción de un monómero de diisocianato de naturaleza y concentración conocidas;
- 20 - la viscosidad puede medirse con la ayuda de un viscosímetro Brookfield;
- 25 - las diferentes realizaciones descritas en la presente solicitud pueden combinarse entre sí.

Composición adhesiva bicomponente:

La presente invención se refiere a una composición adhesiva bicomponente a base de poliuretano que comprende un componente de -NCO y un componente de -OH tales que:

- 30 - el componente de -NCO es una composición que comprende:
  - A) al menos un prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO obtenido mediante reacción de poliadición:
    - de al menos un poliisocianato alifático elegido de los monómeros de diisocianato alifáticos y su mezcla con al menos un triisocianato a base de XDI, y
    - 35 - de al menos un poliéster-diol,
  - B) al menos un triisocianato a base de XDI, y
- el componente de -OH es una composición que comprende al menos un poliéster-poliol.

Componente de -NCO:

- 40 El componente de -NCO comprende al menos un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) obtenido mediante reacción de poliadición:
  - de al menos un poliisocianato alifático elegido de los monómeros de diisocianato alifáticos y su mezcla con al menos un triisocianato a base de XDI, y
  - de al menos un poliéster-diol.
- 45 El/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) elegirse de los siguientes diisocianatos, y su mezcla:
  - diisocianato de hexametileno (HDI),
  - diisocianato de heptano,

- diisocianato de octano,
  - diisocianato de nonano,
  - diisocianato de decano,
  - diisocianato de undecano,
  - 5 - diisocianato de dodecano,
  - alofanato de HDI, tal como se define en la solicitud FR3015510, incorporada como referencia en la presente solicitud,
  - bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI),
  - diisocianato de isoforona (IPDI),
  - 10 - diisocianato de norbornano,
  - diisocianato de norborneno,
  - diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI),
  - diisocianato de metilciclohexano,
  - diisocianato de etilciclohexano,
  - 15 - diisocianato de propilciclohexano,
  - diisocianato de metildietilciclohexano,
  - diisocianato de ciclohexanodimetileno,
  - 1,5-diisocianato-2-metilpentano (MPDI),
  - 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano,
  - 20 - 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano (TMDI),
  - diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN),
  - (2,5)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,5-NBDI),
  - (2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,6-NBDI),
  - 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (1,3-H6-XDI),
  - 25 - 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano (1,4-H6-XDI),
  - diisocianato de xilileno (XDI), en particular diisocianato de m-xilileno (m-XDI).
- El/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) elegirse de los siguientes diisocianatos, y su mezcla:
- diisocianato de hexametileno (HDI),
  - 30 - diisocianato de heptano,
  - diisocianato de octano,
  - diisocianato de nonano,
  - diisocianato de decano,
  - diisocianato de undecano,
  - 35 - diisocianato de dodecano,
  - alofanato de HDI, tal como se define en la solicitud FR3015510, incorporada como referencia en la presente solicitud,
  - bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI),

- diisocianato de isoforona (IPDI),
- diisocianato de norbornano,
- diisocianato de norborneno,
- diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI),
- 5 - diisocianato de metilciclohexano,
- diisocianato de etilciclohexano,
- diisocianato de propilciclohexano,
- diisocianato de metildietilciclohexano,
- diisocianato de ciclohexanodimetileno,
- 10 - 1,5-diisocianato-2-metilpentano (MPDI),
- 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano,
- 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano (TMDI),
- diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN),
- (2,5)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,5-NBDI),
- 15 - (2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,6-NBDI),
- 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (1,3-H6-XDI),
- 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano (1,4-H6-XDI).

Preferiblemente, el/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) elegirse de los siguientes diisocianatos, y su mezcla:

- alofanato de HDI, tal como se define en la solicitud FR3015510, incorporada como referencia en la presente solicitud,
- bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI),
- diisocianato de isoforona (IPDI),
- 25 - 1,5-diisocianato-2-metilpentano (MPDI),
- 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (1,3-H6-XDI),
- 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano (1,4-H6-XDI),
- diisocianato de xilileno (XDI), en particular diisocianato de m-xilileno (m-XDI).

Según una realización, el/los monómero(s) diisocianato(s) alifático(s) usado(s) para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO se elige(n) de diisocianato de xilileno (XDI) y/o los monómeros de diisocianato alifáticos diferentes de XDI, tales como diisocianato de isoforona (IPDI).

Según una realización, el/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO se elige(n) de diisocianato de xilileno (XDI) y/o los monómeros de diisocianato alifático(s) diferentes de XDI, tales como por ejemplo los mencionados anteriormente, en particular diisocianato de isoforona (IPDI) o bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI).

Según una realización, el/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO se elige(n) de bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI), y/o los monómeros de diisocianato alifáticos diferentes del HMDI, tales como por ejemplo los mencionados anteriormente, en particular la diisocianato de isoforona (IPDI).

40 Según una realización, el monómero de diisocianato alifático usado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO es una mezcla de monómeros de diisocianato alifáticos que comprende del 0 al 100% en peso de XDI, preferiblemente al menos el 50% en peso de XDI, con respecto al peso de dicha mezcla, pudiendo dicho XDI estar en forma de un isómero puro de XDI (tal como, por ejemplo, el diisocianato de meta-xilileno), o en forma

de una mezcla de isómeros de XDI.

Según una realización preferida, el monómero de diisocianato alifático usado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO es XDI, pudiendo éste estar en forma de un isómero puro, tal como el diisocianato de meta-xilileno (m-XDI), o en forma de una mezcla de isómeros de XDI.

- 5 Según una realización preferida, el monómero de diisocianato alifático usado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO es bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI).

En particular, el/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) puede(n) usarse en forma de una composición de diisocianatos alifáticos que comprende al menos el 90% en peso, y preferiblemente al menos el 95% en peso con respecto al peso de dicha composición, de un monómero de diisocianato alifático.

- 10 El/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención está(n) disponible(s) comercialmente.

El/los poliéster-diol(es) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) elegirse de aquellos cuyo peso molecular promedio en número Mn es inferior o igual a 4000 g/mol, preferiblemente de aquellos cuyos peso molecular promedio en número Mn va de 1000 a 4000 g/mol.

- 15 Preferiblemente, el/los poliéster-diol(es) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención presenta(n) un índice de hidroxilo (IOH) que va de 28 a 112 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 28 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 30 a 85 mg de KOH/g, ventajosamente que va de 34 a 85 mg de KOH/g.

- 20 El/los poliéster-diol(es) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) elegirse de:

- poliéster-dioles procedentes de la policondensación de al menos un diácido carboxílico o de al menos uno de sus anhídridos o diésteres correspondientes, con al menos un diol,

- 25 - poliéster-dioles procedentes de una polimerización con apertura de ciclo de al menos una lactona cíclica con al menos un diol, tales como los policaprolactona-poliololes.

El/los diácido(s) carboxílico(s) que puede(n) usarse para la síntesis de los poliéster-dioles mencionados anteriormente es/son lineal(es) o ramificado(s), cíclico(s) o acíclico(s), saturado(s) o insaturado(s), aromático(s) o alifático(s), y comprende(n) preferiblemente de 3 a 40 átomos de carbono, y más preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono.

- 30 El/los diol(es) que puede(n) usarse para la síntesis de los poliéster-dioles mencionados anteriormente puede(n) elegirse de los polialquileno-dioles, los polioxialquileno-dioles, y las mezclas de estos compuestos, siendo la parte de alquileno (saturada) de estos compuestos preferiblemente lineal o ramificada, y comprendiendo preferiblemente de 2 a 40 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono.

- 35 La(s) lactona(s) cíclica(s) que puede(n) usarse para la síntesis de los poliéster-dioles mencionados anteriormente comprende(n) preferiblemente de 3 a 7 átomos de carbono.

Según una realización, se usa una mezcla de al menos dos, y preferiblemente de dos, poliéster-dioles para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención.

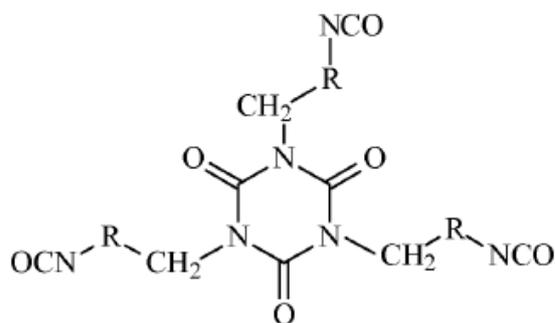
- 40 El/los poliéster-diol(es) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) prepararse de manera convencional y/o están(n) ampliamente disponible(s) comercialmente tal como se ilustra en los ejemplos.

El/los poliéster-diol(es) que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención puede(n) usarse como poliéster-poliol(es) que puede(n) usarse en el componente de -OH.

- 45 El/los triisocianato(s) a base de XDI que puede(n) usarse para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) usado según la invención o que forma(n) parte de la composición del componente de -NCO se elige(n) preferiblemente de los isocianuratos de XDI, los biurets de XDI, los aductos de XDI y de trioles, y sus mezclas.

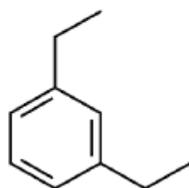
En particular, el/los isocianurato(s) de XDI puede(n) usarse en forma de una composición de (poli)isocianurato(s) de XDI que comprende al menos el 70% en peso de isocianurato(s) de XDI con respecto al peso de dicha composición.

- 50 Preferiblemente, el/los isocianurato(s) de diisocianato que puede(n) usarse según la invención responde(n) a la siguiente fórmula general (I):



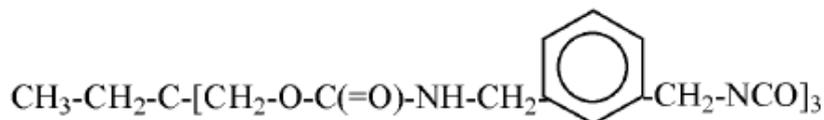
en la que R representa:

- el radical divalente derivado del diisocianato de xilileno (tal como m-XDI):



- 5 A modo de trioles que pueden usarse para preparar los aductos de XDI y triol, pueden mencionarse, por ejemplo, glicerol, trimetilolmetano (TMM), trimetiloletano (TME) y trimetilolpropano (TMP). Preferiblemente, se usa TMP.

A modo de ejemplo de aductos de XDI y de trioles que pueden usarse según la invención, puede mencionarse el aducto de diisocianato de meta-xilileno y de trimetilolpropano, tal como se representa a continuación.



10

Cuando el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) se obtiene, entre otras cosas, a partir de triisocianato(s) a base de XDI tal como se consideró anteriormente, éste/estos es/son preferiblemente idéntico(s) al/a los triisocianato(s) a base de XDI B) que forma(n) parte de la composición del componente de -NCO.

15

Preferiblemente, se usa un único triisocianato a base de XDI para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A).

El/los triisocianato(s) a base de XDI que puede(n) usarse según la invención está(n) disponible(s) comercialmente.

20

El prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO A) se obtiene preferiblemente mediante reacción de poliadición de al menos un monómero de diisocianato alifático y de al menos un poliéster-diol, en presencia o no de al menos un triisocianato a base de XDI, estando la cantidad de monómero(s) de diisocianato alifático(s) en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad de poliéster-diol(es).

Preferiblemente, las cantidades de monómero(s) de diisocianato alifático(s) y de poliéster-diol(es) usadas para la síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) son tales que la razón molar NCO/OH, indicada como  $r_1$ , va de 1,0 a 2,2, preferiblemente de 1,2 a 2,0.

25

Las cantidades en peso de monómero(s) de diisocianato alifático(s) y de poliéster-diol(es) que han de cargarse en el reactor se determinan basándose en esta razón así como en el índice de hidroxilo IOH del poliéster-diol o de la mezcla de poliéster-dioles, medido de manera experimental o calculado a partir de los IOH de los poliéster-dioles presentes y de su contenido en peso respectivo en dicha mezcla.

30

Según una realización preferida, el prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO A) se obtiene mediante reacción de poliadición de al menos un monómero de diisocianato alifático y de al menos un poliéster-diol, en presencia de al menos un triisocianato a base de XDI, estando la cantidad de monómero(s) de diisocianato alifático(s) en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad de poliéster-diol(es).

## ES 2 786 625 T3

Según una primera variante de esta realización, se hace reaccionar al menos un monómero de diisocianato alifático con al menos un poliéster-diol, después se hace reaccionar dicha mezcla con al menos un triisocianato a base de XDI.

5 Según una segunda variante de esta realización, cuando el prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO A) se obtiene a partir de varios poliéster-dioles, se hace reaccionar al menos un monómero de diisocianato alifático con al menos un primer poliéster-diol, después se hace reaccionar dicha mezcla con al menos un triisocianato a base de XDI, después puede hacerse reaccionar la mezcla obtenida con al menos un segundo poliéster-diol, idéntico al/a los o diferente del/de los primer(os) poliéster-diol(es).

10 Las cantidades de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para la síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) y de triisocianato(s) a base de XDI son tales que la razón  $r_2$  va preferiblemente de 3 a 11, preferiblemente de 5 a 11.

15 Esta razón  $r_2$  corresponde a la razón del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de monómero(s) de diisocianato usado(s) para la síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) con respecto al número de grupos NCO presentes en la cantidad total de triisocianato(s) presente(s) en el componente de -NCO y eventualmente usado(s) para la síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A).

El prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) tal como se definió anteriormente puede prepararse en presencia o no de al menos un catalizador de reacción, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y preferiblemente que va de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras.

20 El prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) tal como se definió anteriormente puede prepararse en presencia de disolvente orgánico.

El componente de -NCO puede comprender además al menos un disolvente orgánico, preferiblemente en una cantidad que va del 5 al 55% en peso, más preferiblemente que va del 15 al 45% en peso, con respecto al peso total del componente de -NCO.

25 El disolvente orgánico puede elegirse de acetato de etilo, acetato de n-butilo, metil etil cetona, xilileno, tetrahidrofurano, metil-tetrahidrofurano, o incluso de Isane® (a base de isoparafinas, disponible de la empresa Total) o Exxol® D80 (a base de hidrocarburos alifáticos, disponible de la empresa ExxonMobil Chemical).

Según una realización, el componente de -NCO presenta una viscosidad medida a temperatura ambiente (23°C) que va de 500 a 5000 mPa.s, preferiblemente que va de 600 a 2000 mPa.s.

30 El componente de -NCO obtenido puede comprender un contenido en monómero(s) de diisocianato alifático(s) inferior o igual al 0,5% en peso con respecto al peso del componente de -NCO.

El contenido en grupos NCO en el componente de -NCO va preferiblemente de 40 a 125 miliequivalentes de grupos NCO por 100 gramos (indicado como meq de NCO/100 g) de extracto seco de componente de -NCO, preferiblemente de 60 a 100 meq de NCO/100 g de extracto seco de componente de -NCO.

35 El componente de -NCO puede prepararse mediante simple mezclado de sus componentes o, según una realización preferida, mediante un procedimiento de preparación que comprende:

- en una primera etapa E1, mezclar al menos un monómero de diisocianato alifático y al menos un poliéster-diol, después

- en una segunda etapa E2, introducir al menos un triisocianato a base de XDI en la mezcla de la primera etapa,

40 - estando la cantidad de monómero(s) de diisocianato alifático(s) en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad de poliéster-diol(es),

45 - preferiblemente siendo las cantidades de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para la síntesis del prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) y de triisocianato(s) a base de XDI tales que la razón del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) con respecto al número de grupos NCO presentes en la cantidad total de triisocianato(s) a base de XDI, indicada como  $r_2$ , va de 3 a 11, más preferiblemente de 5 a 11,

- preferiblemente en presencia de al menos un catalizador de reacción y de al menos un disolvente, a una temperatura de reacción T1 inferior a 95°C y más preferiblemente que va de 65°C a 80°C, en condiciones anhidras.

50 La introducción de triisocianato a base de XDI después de la obtención de un prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO en la etapa E1, permite obtener ventajosamente un componente de -NCO sustancialmente exento de monómero de diisocianato alifático residual y con una baja viscosidad a temperatura ambiente.

Cuando el prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO A) se prepara a partir

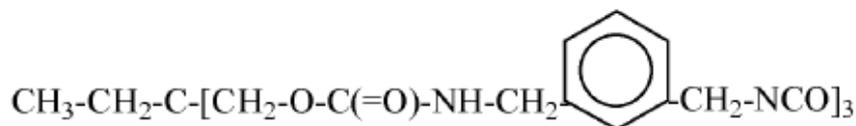
de varios poliéster-dioles, al menos un poliéster-diol puede introducirse en la etapa E1 y al menos un poliéster-diol puede introducirse posteriormente, por ejemplo, en una tercera etapa E3 que sigue a la introducción del/de los triisocianato(s) a base de XDI en la mezcla.

Según una realización preferida, el componente de -NCO es una composición que comprende:

- 5 A) al menos un prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO obtenido mediante reacción de poliadición:
- de al menos un monómero de diisocianato elegido del grupo constituido por los siguientes diisocianatos:
  - diisocianato de hexametileno (HDI),
  - diisocianato de heptano,
  - 10 - diisocianato de octano,
  - diisocianato de nonano,
  - diisocianato de decano,
  - diisocianato de undecano,
  - diisocianato de dodecano,
  - 15 - alofanato de HDI, tal como se define en la solicitud FR3015510, incorporada como referencia en la presente solicitud,
  - bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI),
  - diisocianato de isoforona (IPDI),
  - diisocianato de norbornano,
  - 20 - diisocianato de norborneno,
  - diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI),
  - diisocianato de metilciclohexano,
  - diisocianato de etilciclohexano,
  - diisocianato de propilciclohexano,
  - 25 - diisocianato de metildietilciclohexano,
  - diisocianato de ciclohexanodimetileno,
  - 1,5-diisocianato-2-metilpentano (MPDI),
  - 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano,
  - 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano (TMDI),
  - 30 - diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN),
  - (2,5)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,5-NBDI),
  - (2, 6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,6-NBDI),
  - 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (1,3-H6-XDI),
  - 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano (1,4-H6-XDI),
  - 35 - diisocianato de xilileno, en particular diisocianato de m-xilileno, y
  - sus mezclas;
- siendo preferiblemente dicho monómero de diisocianato el diisocianato de xilileno o el bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI),
- de al menos un poliéster-diol, preferiblemente de dos poliéster-dioles, que tienen un índice de hidroxilo (IOH) que

va de 28 a 112 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 28 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 30 a 85 mg de KOH/g, ventajosamente que va de 34 a 85 mg de KOH/g;

B) al menos un triisocianato a base de XDI elegido de los aductos de XDI y de trioles, tales como por ejemplo el aducto de diisocianato de meta-xilileno y de trimetilolpropano que tiene la siguiente fórmula:



5

Componente de -OH:

El/los poliéster-poliol(es) usado(s) según la invención puede(n) presentar del 50% al 100% en peso del peso del componente de -OH, preferiblemente del 60% al 90% en peso del peso del componente de -OH.

10 A modo de poliéster-poliol(es) que pueden usarse en el componente de -OH, puede mencionarse cualquier poliéster-poliol habitualmente usado en el campo de los adhesivos de laminación bicomponente.

Preferiblemente, el/los poliéster-poliol(es) que puede(n) usarse en el componente de -OH presenta(n) un índice de hidroxilo (IOH) que va de 28 a 112 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 28 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 30 a 85 mg de KOH/g, ventajosamente que va de 34 a 85 mg de KOH/g.

15 Preferiblemente, el/los poliéster-poliol(es) que puede(n) usarse en el componente de -OH es/son lineal(es) o ramificado(s), saturado(s) o insaturado(s).

Preferiblemente, el/los poliéster-poliol(es) que puede(n) usarse en el componente de -OH se elige(n) preferiblemente de los poliéster-dioles y sus mezclas.

20 Más preferiblemente, el/los poliéster-poliol(es) se elige(n) de los poliéster-dioles usados para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) y las mezclas de poliéster-diol(es) que comprenden al menos un poliéster-diol usado para preparar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A).

Preferiblemente, el componente de -OH es una composición que comprende una mezcla de poliéster-dioles, teniendo cada uno de dichos poliéster-dioles un índice de hidroxilo (IOH) que va de 28 a 112 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 28 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 30 a 85 mg de KOH/g, ventajosamente que va de 34 a 85 mg de KOH/g.

25 Preferiblemente, la cantidad de poliéster-poliol(es) usado(s) en el componente de -OH es tal que el contenido en grupos OH va de 70 a 100 miliequivalentes de grupos OH por 100 gramos (indicado como meq de KOH/g) de extracto seco de componente de -OH, y preferiblemente de 80 a 90 meq de OH/100 g de extracto seco de componente de -OH.

30 Preferiblemente, los componentes de -NCO y de -OH se mezclan en cantidades tales que la razón  $r_3$ , va de 2 a 15, más preferiblemente de 6 a 11.

Preferiblemente, la mezcla de los componentes de -NCO y -OH es tal que permite obtener una composición que presenta una viscosidad adecuada para su uso en un procedimiento de complejación convencional.

35 La composición adhesiva bicomponente según la invención puede comprender además al menos un promotor de adhesión, preferiblemente elegido de los silanos, los aminosilanos, los acrililoil-silanos y sus mezclas. El o los promotores de adhesión pueden estar presentes en el componente de -NCO y/o en el componente de -OH, preferiblemente en el componente de -NCO.

El uso de promotor de adhesión confiere al adhesivo una mejor resistencia a la deslaminación en caliente, particularmente útil cuando se desea fabricar productos laminados que deben someterse a un tratamiento de pasteurización o de esterilización.

40 La concentración total de promotor de adhesión en la composición adhesiva bicomponente según la invención va preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 1,5% en peso, con respecto al peso total de la composición adhesiva.

Estructura de múltiples capas

45 La composición adhesiva según la invención puede usarse para fabricar una estructura de múltiples capas tal como se describe a continuación. Por tanto, la invención también tiene por objeto una estructura de múltiples capas que comprende al menos dos capas de material unidas entre sí mediante una capa adhesiva, caracterizada porque dicha capa adhesiva está constituida por una composición adhesiva según la invención en estado reticulado.

La capa adhesiva se obtiene mediante reticulación de la composición adhesiva (o mezcla adhesiva) obtenida mediante mezclado de los componentes de -NCO y de -OH, a razón de una cantidad preferiblemente inferior o igual a 5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente que va de 1,4 a 4,5 g/m<sup>2</sup> e incluso mejor que va de 2 a 4 g/m<sup>2</sup>.

5 Las capas de material que rodean a la capa adhesiva están constituidas generalmente por uno o varios materiales habitualmente usados para fabricar envases flexibles.

A modo de materiales que pueden usarse, pueden mencionarse el papel, un metal, tal como por ejemplo el aluminio, y los polímeros termoplásticos, pudiendo estos últimos además estar metalizados o recubiertos con sustancia(s) particular(es) (por ejemplo, a base de óxido de silicio o de óxido de aluminio) para conferir propiedades adicionales (por ejemplo, de barrera frente a la humedad, a los gases (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y sus mezclas) y/o a la luz y a la radiación ultravioleta (UV)) al polímero termoplástico.

A modo de polímeros termoplásticos que pueden usarse, pueden mencionarse por ejemplo:

- el polietileno (PE),
- el polipropileno (PP),
- un copolímero a base de etileno y de propileno,
- 15 - la poliamida (PA), orientada o no,
- el poli(tereftalato de etileno) (PET), o incluso
- un copolímero a base de etileno tal como, por ejemplo, un copolímero injertado de anhídrido maleico, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), un copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH), un copolímero de etileno y de un acrilato de alquilo tal como el acrilato de metilo (EMA) o de butilo (EBA),
- 20 - el poliestireno (PS),
- el poli(cloruro de vinilo) (PVC),
- el poli(cloruro de vinilideno) (PVDC),
- el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF),
- un polímero o copolímero de ácido láctico (PLA), o
- 25 - un polihidroxicanoato (PHA).

Las películas de PET o PP concretamente pueden estar metalizadas (mediante aluminio). La preparación de estas películas de polímero termoplástico metalizadas la conoce bien el experto en la técnica y permite revestir de manera homogénea al menos una de las superficies de dicha película con una capa de partículas metálicas (aluminio), en general de algunos nanómetros de grosor.

30 Las capas de material que rodean a la capa adhesiva pueden comprender además uno o varios aditivos con el fin de conferirles propiedades adicionales. A modo de aditivos que pueden usarse, pueden mencionarse por ejemplo agentes antideslizantes y agentes antivaho.

Según una realización preferida, la invención se refiere a una estructura de múltiples capas que comprende al menos dos capas de material unidas entre sí mediante al menos una capa adhesiva, caracterizada porque:

- 35 - dicha capa adhesiva está constituida por una composición adhesiva según la invención obtenida después del mezclado de sus componentes en estado reticulado, a razón de una cantidad inferior a 5 g/m<sup>2</sup>, y
- estando dichas capas de material constituidas preferiblemente por uno o varios materiales elegidos, independientemente unos de otros, de poliamida orientada (OPA), PE, PP, PET, PET metalizado y aluminio.

40 Después de la reticulación, la unión adhesiva (constituida por la capa de cola reticulada) garantiza un nivel de cohesión satisfactorio entre las dos capas de material, que se mantiene ventajosamente después de una exposición breve o prolongada de dicha unión adhesiva a alta temperatura, lo cual permite fabricar, por un lado, estructuras de múltiples capas termosellables, es decir que pueden someterse concretamente a una temperatura superior o igual a 200°C durante un segundo aproximadamente, y, por otro lado, estructuras de múltiples capas esterilizables o pasteurizables, es decir que pueden exponerse a temperaturas que van de 100°C a 135°C, o incluso que van de

45 70°C a menos de 100°C (por ejemplo, de 70°C a 99°C), respectivamente, durante un periodo suficiente para garantizar la esterilización o la pasteurización de la estructura de múltiples capas y, dado el caso, del contenido acondicionado en dicha estructura. Este periodo puede variar en gran medida según la naturaleza del contenido acondicionado (por ejemplo, alimento). Preferiblemente, este periodo es de al menos 15 minutos. Más preferiblemente, este periodo va de 15 minutos a 2 horas.

Según una realización más preferida, la invención se refiere a una estructura de múltiples capas que comprende una primera capa de material metálico y una segunda capa de material, idéntica a o diferente de la primera, y unidas entre sí a nivel de la superficie metálica de dicha capa de material metálico mediante al menos una capa adhesiva, caracterizada porque:

- 5 - dicha capa adhesiva está constituida por una composición adhesiva según la invención obtenida después del mezclado de sus componentes en estado reticulado, a razón de una cantidad inferior a 5 g/m<sup>2</sup>.

La capa de material metálico puede ser una lámina de aluminio o una película de polímero termoplástico metalizado sobre al menos una de sus superficies y preferiblemente sobre una única superficie (mediante aluminio).

- 10 El grosor de cada una de las dos capas de material adyacentes a la capa adhesiva y de las otras capas eventualmente puestas en práctica en la estructura de múltiples capas según la invención es susceptible de variar en un gran intervalo que va de 5 a 150 µm. El grosor total de la estructura de múltiples capas también es susceptible de variar en un gran intervalo que va de 20 a 400 µm.

Preferiblemente, la estructura de múltiples capas se presenta en forma de una película de múltiples capas.

#### Procedimiento de fabricación de una estructura de múltiples capas

- 15 La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una estructura de múltiples capas según la invención, que comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar los componentes de -NCO y de -OH de la composición adhesiva bicomponente según la invención, preferiblemente a temperatura ambiente, después

(ii) recubrir dicha mezcla sobre la superficie de una primera capa de material, después

- 20 (iii) someter a contracolado la superficie de una segunda capa de material sobre dicha superficie recubierta, después

(iv) reticular dicha mezcla, preferiblemente a temperatura ambiente.

Preferiblemente, los componentes de -NCO y de -OH se mezclan en cantidades tales que la razón  $r_3$  va de 2 a 15, más preferiblemente de 6 a 11.

El recubrimiento de dicha mezcla puede realizarse sobre la totalidad o parte de la superficie de un material.

- 25 Preferiblemente, la mezcla adhesiva se recubre a razón de una cantidad preferiblemente inferior o igual a 5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente que va de 1,4 a 4,5 g/m<sup>2</sup> e incluso mejor que va de 2 a 4 g/m<sup>2</sup>.

En particular, el recubrimiento de dicha mezcla puede realizarse en forma de una capa con un grosor que va de 1,5 a 5 µm. El recubrimiento se realiza preferiblemente de manera continua o sustancialmente continua.

- 30 El recubrimiento y el contracolado del segundo material se realizan generalmente en un intervalo de tiempo compatible con el procedimiento de recubrimiento, tal como conoce bien el experto en la técnica, es decir, antes de que la capa de adhesivo pierda su capacidad para fijar mediante encolado los dos materiales.

- 35 Eventualmente, la reticulación de la mezcla adhesiva sobre la superficie del material puede acelerarse calentando el complejo a una temperatura inferior o igual a 40°C. Esto puede realizarse colocando el complejo en una cámara climática mantenida a una temperatura de 40°C y una humedad relativa del 50%. El tiempo necesario para la reticulación completa de la capa adhesiva del complejo es generalmente inferior a 5 días a partir de la fabricación de dicho complejo.

#### Uso de una estructura de múltiples capas

- 40 La invención también tiene por objeto el uso de una estructura de múltiples capas según la invención para la fabricación de envases flexibles, y en particular de envases flexibles, termosellables, esterilizables y/o pasteurizables.

En efecto, los complejos según la invención pueden someterse a tratamiento médico sin pérdida sustancial del nivel de cohesión entre las capas de material unidas por una capa adhesiva según la invención.

Ahora se describe la invención en los siguientes ejemplos de realización que se facilitan a título meramente ilustrativo, y que no deberán interpretarse para limitar su alcance.

- 45 **Ejemplos 1-2-3:**

Se usaron los siguientes componentes:

- Takenate™ 500 comercializado por Mitsui Chemical: diisocianato de meta-xilileno (m-XDI) que tiene una valoración media del 44,7% en peso de grupo NCO con respecto al peso de m-XDI,
- Desmodur® W comercializado por Covestro: bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI) que tiene una valoración media del 31,8% en peso de grupo NCO con respecto al peso de HMDI,
- 5 - Vestanat® IPDI comercializado por Evonik: diisocianato de isoforona (IPDI) que tiene una valoración media del 37,6% en peso de grupo NCO con respecto al peso de IPDI,
- Dekatol® 105 fabricado por la empresa Bostik correspondiente a un poliéster-diol con un índice de hidroxilo igual a 85 mg de KOH/g aproximadamente,
- 10 - Dekatol® 1105 fabricado por la empresa Bostik correspondiente a un poliéster-diol con un índice de hidroxilo igual a 97,5 mg de KOH/g aproximadamente,
- EPS® 74/1 comercializado por la empresa Bostik correspondiente a un poliéster-diol con un índice de hidroxilo igual a 34,9 mg de KOH/g aproximadamente, diluido al 63% en peso en acetato de etilo,
- Tyzor Pita® comercializado por la empresa Dorf Ketal y correspondiente a un catalizador a base de etil-acetoacetato de titanio,
- 15 - Takenate® D-110N comercializado por Mitsui Chemical: aducto de m-XDI y de trimetilolpropano correspondiente a un triisocianato a base de XDI que tiene una valoración media del 15,3% en peso de grupo NCO con respecto al peso de dicho triisocianato, diluido al 75% en peso en acetato de etilo,
- Vestanat® T1890/100 comercializado por la empresa Evonik correspondiente a un triisocianato-isocianurato de IPDI que tiene una valoración media del 17,3% en peso de grupo NCO con respecto al peso de dicho producto comercial,
- 20 - acetato de etilo usado como disolvente orgánico,
- Silquest® A1110 comercializado por la empresa Momentive correspondiente a un promotor de adhesión de tipo (3-aminopropil)trimetoxisilano.

#### 1.1. Componente de -NCO:

- 25 Se prepararon los componentes de NCO de los ejemplos 1, 2 y 3 con la ayuda de los diferentes componentes anteriores en las proporciones indicadas en la tabla 1. Los contenidos que figuran en esta tabla se expresan en % en peso con respecto al peso de componente de -NCO.

Preparación del componente de -NCO del ejemplo 1 según la invención:

- 30 En un reactor dotado de un refrigerante, se introducen 256,35 g de Dekatol® 105 y se calienta a 50°C. A continuación se pone la mezcla a vacío y se mantiene durante 1 hora con agitación a 50°C. A continuación se rompe el vacío y se introducen 284,46 g de acetato de etilo, 429,88 g de EPS® 74/1 y después 87,43 g de m-XDI y se calienta a 80°C durante 1 hora. Después de esto, se introducen 32,87 g de una disolución al 75% en peso de aducto de XDI y de TMP en acetato de etilo, después 1,10 g de Tyzor Pita® y se mantiene la mezcla con agitación durante 2 horas a 80°C hasta la completa desaparición de las funciones hidroxilo de los poliéster-dioles.

- 35 Se controla el grado de avance de la reacción midiendo el contenido en grupo NCO mediante una retrovaloración de dibutilamina, con la ayuda de ácido clorhídrico según la norma NF T52-132.

Se detiene la reacción enfriando la mezcla a 50°C, cuando el contenido en grupo NCO medido es aproximadamente igual al contenido en grupo NCO deseado.

Después, se introducen lentamente 7,91 g de Silquest® A1110 con agitación fuerte.

- 40 Preparación del componente de -NCO del ejemplo 2 comparativo:

Se prepara el componente de -NCO del ejemplo 2 siguiendo el mismo procedimiento de preparación que el componente de -NCO del ejemplo 1, en el que se sustituye m-XDI por IPDI y se sustituye la disolución de aducto de XDI y de TMP por Vestanat® T1890/100.

Preparación del componente de -NCO del ejemplo 3:

- 45 Se prepara el componente de -NCO del ejemplo 3 siguiendo el mismo procedimiento de preparación que el componente de -NCO del ejemplo 1, en el que se sustituye m-XDI por HMDI.

En los componentes así obtenidos en los ejemplos 1, 2 y 3:

## ES 2 786 625 T3

- se midió el contenido en grupo NCO. Este contenido medido en % en peso del componente de -NCO se convirtió en miliequivalentes de grupos NCO presentes en 100 g de componente de -NCO (meq/100 g), después con respecto a 100 g de extracto seco del componente de -NCO,

5 - se midió la viscosidad del componente de -NCO obtenido, que se mide 24 horas después de su fabricación (D+1) a 23°C,

- se calcularon las razones  $r_1$  y  $r_2$ .

El conjunto de los valores obtenidos se registra en la tabla 2 a continuación.

### 1.2. Componente de -OH:

10 Se prepara el componente de -OH mediante mezclado de Dekatol® 1105 y de EPS 74/1 en cantidades tales que la mezcla comprende el 15% en peso de Dekatol® 1105 y el 85% en peso de EPS 74/1 con respecto al peso de la mezcla. El componente de -OH preparado tiene un extracto seco del 69% aproximadamente.

15 El contenido en grupo OH en el componente de -OH, expresado en miligramos de KOH por gramo de componente de -OH (mg de KOH/g) se convierte en miliequivalentes de grupos OH presentes en 100 g de componente de -OH (meq de OH/100 g), después con respecto a 100 g de extracto seco del componente de -OH (véase la tabla 2 a continuación).

### 1.3. Preparación de la composición adhesiva (o mezcla adhesiva):

Se mezclan el componente de -NCO preparado en el párrafo 1.1 y el componente de -OH preparado en el párrafo 1.2, teniendo en cuenta su contenido respectivo en grupo NCO y grupo OH, según una razón en peso dada que permite alcanzar una razón molar NCO/OH ( $r_3$ ) dada. Estas razones se indican en la tabla 2.

20 Se realiza el mezclado a temperatura ambiente mediante una unidad de mezclado y después se introduce un mezclador estático entre los rodillos dosificadores de complejación descrito a continuación en el punto 1.4. para aplicarse a esta temperatura.

### 1.4. Preparación de las estructuras de múltiples capas A y B:

Se usa la mezcla obtenida en el párrafo 1.3. para la fabricación:

25 - de una estructura bicapa A (indicada como OPA15/CPP70) cuya primera capa está constituida por una película de poliamida orientada (OPA) con un grosor de 15  $\mu\text{m}$  y la segunda capa por una película de polipropileno colado ("cast polypropylene" en inglés, indicado como CPP) con un grosor de 70  $\mu\text{m}$ ; y

30 - de una estructura tricapa B (indicada como (PET12-A17)/CPP70) cuya primera capa está constituida por una película de PET con un grosor de 12  $\mu\text{m}$ , la segunda capa por una lámina de aluminio con un grosor de 7  $\mu\text{m}$ , y la tercera capa por una película de CPP con un grosor de 70  $\mu\text{m}$ .

Para ello se usa una máquina de complejación de tipo Nordmeccanica dotada de un dispositivo de recubrimiento de tipo rodillo que funciona a una temperatura de 50°C y a una velocidad de desplazamiento de 50 metros por minuto.

35 Para preparar la estructura bicapa, se aplica la composición adhesiva constituida por la mezcla que va a someterse a ensayo entre cada una de las capas individuales de material para dar una capa que tiene un grosor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  correspondiente a una aplicación de aproximadamente 4 gramos de cola por metro cuadrado de película.

40 Para preparar la estructura tricapa, se aplica la composición adhesiva constituida por la mezcla que va a someterse a ensayo entre la lámina de aluminio y la película de CPP para dar una capa que tiene un grosor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  correspondiente a una aplicación de aproximadamente 4 gramos de cola por metro cuadrado de película. Se encolan la película de PET y la lámina de aluminio con la ayuda de la misma máquina de complejación aplicando una capa de cola convencional de poliuretano LG59 comercializada por Bostik a razón de 4 gramos de cola por metro cuadrado correspondiente a un grosor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ .

### 1.5. Medición de la cohesión y evaluación del grado de reticulación de las estructuras de múltiples capas A y B a temperatura ambiente (23°C) antes de la esterilización:

45 Se deja reticular una primera probeta de la estructura de múltiples capas en una cámara climática mantenida a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50% durante 4 días, y se somete al ensayo de desprendimiento a 180° descrito a continuación.

Se deja una segunda probeta de la estructura de múltiples capas en las mismas condiciones durante 7 días, y se somete al mismo ensayo de desprendimiento a 180°.

Las mediciones de desprendimiento, realizadas en D+4 y D+7, es decir, 4 días y 7 días después de la fabricación de la estructura de múltiples capas, permiten realizar un seguimiento del aumento de la cohesión de la mezcla adhesiva a lo largo del tiempo.

- 5 Además, después de realizarse el ensayo de desprendimiento, se evaluó la presencia o no de pegajosidad (poder adhesivo) ejerciendo una ligera presión del dedo índice sobre la superficie de la capa de cola que queda visible tras la separación de las capas de material. La presencia de pegajosidad indica, en general, que la cola no se ha reticulado completamente.

### Descripción del ensayo de desprendimiento a 180° de una estructura bicapa:

- 10 Se evalúa la cohesión del complejo mediante el ensayo de desprendimiento a 180° tal como se describe en la norma francesa NF T 54-122. El principio de este ensayo consiste en la determinación de la fuerza necesaria para la separación (o el desprendimiento) de dos capas individuales de material unidas mediante el adhesivo que va a someterse a ensayo.

- 15 Se recorta una probeta de forma rectangular de 15 mm de anchura y de aproximadamente 10 cm de longitud en el complejo. Se despegan manualmente a partir del extremo de esta probeta, y a lo largo de aproximadamente 2 cm, las dos capas individuales de material comprendidas en esta banda y se fijan los dos extremos libres así obtenidos sobre dos dispositivos de acoplamiento unidos, respectivamente, a una parte fija y una parte móvil de un aparato de tracción que están situadas en un eje vertical.

- 20 Mientras que un mecanismo de accionamiento comunica a la parte móvil una velocidad uniforme de 100 mm/minuto, que conduce al despegado de las dos capas cuyos extremos despegados se desplazan progresivamente según un vertical formando un ángulo de 180°, la parte fija (conectada a un dinamómetro) mide la fuerza soportada por la probeta así mantenida, y medida en Newton.

- 25 De manera general, se estima que el nivel de cohesión de la capa de un adhesivo es suficiente para que la estructura de múltiples capas pueda someterse a las diferentes operaciones necesarias para su transformación en un envase flexible, cuando el valor obtenido en el ensayo de desprendimiento a 180° con el complejo es superior o igual a 5 Newton (N).

### Descripción del ensayo de desprendimiento a 180° de una estructura tricapa:

- 30 Se evalúa la cohesión del complejo de la misma manera que para una estructura bicapa a nivel de la superficie de contacto entre la capa de CPP y la capa compuesta constituida por las capas individuales de aluminio (Al) y de PET. Se mide la fuerza necesaria para la separación (o el desprendimiento) de la capa de CPP y de la capa de (aluminio-PET).

### Resultados:

- 35 Se observó que la composición adhesiva del ejemplo 1 se reticula más rápidamente que la composición adhesiva del ejemplo 2. En efecto, después de una permanencia de 4 días en una cámara climática mantenida a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%, la composición adhesiva del ejemplo 1 había alcanzado un grado de reticulación suficiente para conferir a la estructura de múltiples capas el nivel de cohesión necesario para poder transformarse en un envase flexible, a diferencia de la composición adhesiva del ejemplo 2.

- 40 En efecto, el desprendimiento de los complejos A y B obtenidos a partir de la composición adhesiva del ejemplo 1 requirió que se ejerciese una fuerza de desprendimiento superior a 5 Newton a partir de D+4, y condujo al desgarro de una de las capas de material del complejo (OPA o aluminio).

- 40 También se obtuvieron buenos resultados con la composición adhesiva del ejemplo 3.

En cambio, se observó que los complejos A y B obtenidos a partir de la composición adhesiva del ejemplo 2 sometida al ensayo de desprendimiento en D+4 se deslaminan a nivel de la capa adhesiva y presentan pegajosidad sobre la superficie de la capa de cola que queda visible tras la separación de las capas de material del complejo.

### 1.6. Resistencia a la esterilización de las estructuras de múltiples capas A y B:

- 45 Se coloca la estructura de múltiples capas obtenida en el párrafo 1.4 en un autoclave a 130°C en fase de vapor durante una hora a 3 bar, con el fin de esterilizarla, y se procede 1 hora después de la salida de la estufa a un ensayo de desprendimiento a 180°.

- 50 Se estima que la estructura de múltiples capas presenta una resistencia a la esterilización satisfactoria cuando el nivel de cohesión medido antes de la esterilización con la cola completamente reticulada y después de la esterilización es sustancialmente igual. En particular, esto se traduce en una desviación del valor obtenido en el ensayo de desprendimiento a 180° después de la esterilización inferior o igual al 30% del valor medido antes de la esterilización.

Para el conjunto de las composiciones adhesivas sometidas a ensayo se observó que los complejos A presentan una resistencia a la esterilización satisfactoria, pero que sólo las composiciones adhesivas de los ejemplos 1 y 3 según la invención permiten obtener un complejo B satisfactorio en el ensayo de esterilización.

5 Por tanto, los diferentes ensayos realizados permitieron demostrar que sólo las estructuras de múltiples capas procedentes de las composiciones adhesivas de los ejemplos 1 y 3 presentan el conjunto de las propiedades requeridas para fabricar rápidamente envases flexibles esterilizables.

Tabla 1		Ej. 1 (invención)	Ej. 2 (comparativo)	Ej. 3
Componente de -NCO	m-XDI (44,7% de NCO)	7,95	-	-
	IPDI (37,6% de NCO)	-	8,73	-
	MDI hidrogenado (HMDI) (31,8% NCO)	-	-	10,22
	Poliéster-diol (IOH = 85 mg de KOH/g)	23,30	22,91	22,15
	Poliéster-diol (IOH = 34,9 mg de KOH/g)	24,62	24,20	23,40
	Catalizador de reacción a base de etil-acetoacetato de titanio	0,10	0,10	0
	Aducto de m-XDI y de trimetilolpropano (15,3% de NCO)	2,24	-	3,84
	Triisocianato isocianurato de IPDI (17,3% NCO)	-	3,28	-
	Acetato de etilo	41,07	40,07	39,71
	Promotor de adhesión de tipo (3-aminopropil)trimetoxisilano	0,72	0,71	0,68
Total de los componentes del componente de -NCO		100	100	100

Tabla 2		Ej. 1 (invención)	Ej. 2 (comparativo)	Ej. 3
Componente de -NCO	Razón molar NCO/OH ( $r_1$ )	1,7	1,6	1,6
	Razón molar NCO de diisocianato / NCO de triisocianato ( $r_2$ )	10,3	5,8	-
	Contenido en grupo -NCO en el extracto seco del componente de -NCO (meq de NCO/100 g)	71,6	69,9	93,9
	Viscosidad a 23°C en D+1 (mPa.s.)	914	700	493
Componente de -OH	Contenido en grupo -OH en el extracto seco del componente de -OH (meq de OH/100 g)	86,6	86,6	86,6
Mezcla de los componentes de -NCO y de -OH	Razón en peso del componente de -NCO / del componente de -OH	100/7	100/10	100/10
	Contenido en peso de extracto seco del componente de -NCO / de extracto seco del componente de -OH	100/8,2	100/11,5	100/11,4
	Razón molar NCO/OH ( $r_3$ )	10,1	7,1	9,5

ES 2 786 625 T3

Tabla 3		Ej. 1 (invención)		Ej. 2 (comparativo)		Ej. 3	
Gramaje (g/m <sup>2</sup> )		3,7		4		3,8	
Estructura de múltiples capas		A	B	A	B	A	B
Fuerza de desprendimiento antes de la pasteurización (N/15 mm)	D+4	6,56	5,34	4,67	3,96	6,18	5,17
	D+7	7,4	5,56	5,48	4,26	7,06	5,52
Resistencia a la esterilización		Sí	Sí	Sí	No	Sí	Sí

**REIVINDICACIONES**

1. Composición adhesiva bicomponente a base de poliuretano que comprende un componente de -NCO y un componente de -OH tales que:
- el componente de -NCO es una composición que comprende:
- 5 A) al menos un prepolímero de poliuretano que comprende al menos dos grupos terminales NCO obtenido mediante reacción de poliadición:
- de al menos un poliisocianato alifático elegido de los monómeros de diisocianato alifáticos y las mezclas de al menos un monómero de diisocianato alifático con al menos un triisocianato a base de XDI, y
  - de al menos un poliéster-diol,
- 10 B) al menos un triisocianato a base de XDI, y
- el componente de -OH es una composición que comprende al menos un poliéster-poliol.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el/los monómero(s) de diisocianato alifático(s) se elige(n) de:
- diisocianato de xilileno (XDI),
- 15 - los monómeros de diisocianato alifáticos diferentes de XDI, y
- las mezclas de monómeros de diisocianato alifáticos y de XDI que comprenden al menos el 50% en peso de XDI con respecto al peso de dicha mezcla.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el monómero de diisocianato alifático se elige de:
- 20 - diisocianato de hexametileno (HDI),
- diisocianato de heptano,
  - diisocianato de octano,
  - diisocianato de nonano,
  - diisocianato de decano,
- 25 - diisocianato de undecano,
- diisocianato de dodecano,
  - alofanato de HDI,
  - bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI),
  - diisocianato de isoforona (IPDI),
- 30 - diisocianato de norbornano,
- diisocianato de norborneno,
  - diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI),
  - diisocianato de metilciclohexano,
  - diisocianato de etilciclohexano,
- 35 - diisocianato de propilciclohexano,
- diisocianato de metildietilciclohexano,
  - diisocianato de ciclohexanodimetileno,
  - 1,5-diisocianato-2-metilpentano (MPDI),
  - 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano,

- 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano (TMDI),
  - diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN),
  - (2,5)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,5-NBDI),
  - (2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (2,6-NBDI),
- 5 - 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (1,3-H6-XDI),
- 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano (1,4-H6-XDI),
- diisocianato de xilileno, en particular diisocianato de m-xilileno;
- y sus mezclas.
- 10 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el monómero de diisocianato alifático es XDI o bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (HMDI), preferiblemente siendo el monómero de diisocianato alifático XDI.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la razón del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para sintetizar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO, con respecto al número de grupos OH presentes en la cantidad total de diol(es) usado(s) para sintetizar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO, indicada como  $r_1$ , va de 1,0 a 2,2.
- 15 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la razón molar del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de monómero(s) de diisocianato alifático(s) usado(s) para sintetizar el prepolímero de poliuretano con terminaciones NCO A) con respecto al número de grupos NCO presentes en la cantidad total de triisocianato(s) a base de XDI, indicada como  $r_2$ , va de 3 a 11.
- 20 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el/los triisocianato(s) a base de XDI se elige(n) de los isocianuratos de XDI, los biurets de XDI, los aductos de XDI y de trioles, y sus mezclas, preferiblemente se elige(n) de los aductos de XDI y de trioles tales como, por ejemplo, el aducto de diisocianato de meta-xilileno y de trimetilolpropano.
- 25 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el/los poliéster-diols(es) y el/los poliéster-poliol(es) presentan un índice de hidroxilo (IOH) que va de 28 a 112 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 28 a 90 mg de KOH/g, preferiblemente que va de 30 a 85 mg de KOH/g, ventajosamente que va de 34 a 85 mg de KOH/g.
- 30 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el componente de -OH es una composición que comprende un poliéster-diols, o una mezcla de poliéster-dioles.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el contenido en grupos NCO en el componente de -NCO va de 40 a 125 miliequivalentes de grupos NCO por 100 gramos de extracto seco de componente de -NCO.
- 35 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el contenido en grupos OH va de 70 a 100 miliequivalentes de grupos OH por 100 gramos de extracto seco de componente de -OH.
12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque los componentes de -NCO y de -OH, destinados a mezclarse, están en cantidades tales que la razón del número de grupos NCO presentes en la cantidad total de componente de NCO con respecto al número de grupos OH presentes en la cantidad total de componente de OH, indicada como  $r_3$ , va de 2 a 15.
- 40 13. Estructura de múltiples capas que comprende al menos dos capas de material unidas entre sí mediante una capa adhesiva, caracterizada porque dicha capa adhesiva está constituida por la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 obtenida mediante mezclado de los componentes de -NCO y de -OH, en estado reticulado.
- 45 14. Estructura de múltiples capas según la reivindicación anterior, que comprende al menos una capa de material a base de aluminio.
15. Procedimiento de fabricación de una estructura de múltiples capas según la reivindicación 13 ó 14, que comprende las siguientes etapas:
- (i) mezclar los componentes de -NCO y de -OH, después
  - (ii) recubrir dicha mezcla sobre la superficie de una primera capa de material, después

(iii) someter a contracolado la superficie de una segunda capa de material sobre dicha superficie recubierta, después

(iv) reticular dicha mezcla.

5 16. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que la mezcla del componente de -NCO y del componente de -OH comprende al menos un disolvente y en el que el procedimiento comprende además una etapa de evaporación del o de los disolventes.

17. Uso de una estructura de múltiples capas según la reivindicación 13 ó 14, para la fabricación de envases flexibles termosellables, esterilizables y/o pasteurizables.