

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 215**

51 Int. Cl.:

B32B 7/00	(2009.01) C08G 18/48	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01) C08G 18/76	(2006.01)
B32B 27/06	(2006.01)	
B32B 27/40	(2006.01)	
B32B 7/12	(2006.01)	
C09J 175/12	(2006.01)	
C08G 18/12	(2006.01)	
C08G 18/32	(2006.01)	
C08G 18/40	(2006.01)	
C08G 18/50	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2016** **PCT/EP2016/058922**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016** **WO16173926**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2016** **E 16720757 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3288995**

54 Título: **Sistema aglutinante a base de poliuretano**

30 Prioridad:

28.04.2015 DE 102015207792

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

24.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BLODAU, MARCEL;
POEL, ANDRE TE y
MECKEL-JONAS, CLAUDIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 979 215 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

Sistema aglutinante a base de poliuretano

La presente invención se refiere a la utilización de un sistema de aglutinantes que contiene

- (i) Un componente de resina que contiene al menos un prepolímero de poliuretano terminado en un isocianato; y
- (ii) Un componente endurecedor que al menos contiene una diamina alcoxilada, una sustancia adhesiva laminada para envasado de alimentos.

Desde hace tiempo los sistemas aglutinantes de dos componentes, en particular a base de polioles y compuestos terminados en isocianato (terminados en NCO) han sido durante mucho tiempo el estado de la técnica. Se utilizan, por ejemplo, en el campo de la industria metalúrgica, la industria del automóvil, la industria eléctrica, la industria del embalaje o la industria de la construcción como adhesivos, selladores, rellenos o materiales de moldeo (casting). Una desventaja de los sistemas aglutinantes a base de adhesivos de poliuretano de dos componentes, especialmente aquellos que se utilizan en la industria del embalaje, es la toxicología de los poliisocianatos monoméricos libres, que están presentes en los sistemas aglutinantes. Estos poliisocianatos monoméricos libres pueden "migrar" hacia el recubrimiento o adhesión, o también en parte hacia los materiales recubiertos o adheridos, y en los círculos técnicos se les conoce como "migrados". Por contacto con la humedad, los grupos isocianato de los migrados se convierten continuamente en grupos amino, y a partir de poliisocianatos aromáticos se generan las llamadas aminas aromáticas primarias (PAA). La migración de estos migrados a través del material de embalaje puede llevar a una contaminación del contenido embalado. Dado que las PAAs son particularmente preocupantes desde el punto de vista toxicológico y, por lo tanto, son especialmente indeseables en el campo del embalaje, especialmente en los envases de alimentos, el legislador ha establecido límites para los migrados de los envases de alimentos que deben cumplirse estrictamente. Esto requiere que los adhesivos utilizados para la fabricación de películas compuestas estén suficientemente reaccionados en el momento del embalaje de los alimentos, de manera que los límites se cumplan con seguridad. Por lo tanto, los envases, en particular las láminas, deben almacenarse después de su fabricación antes del embalaje del alimento, hasta que la reacción haya avanzado lo suficiente como para que no se detecte ninguna migración de PAAs o se cumplan los límites establecidos.

Independientemente de la cantidad de poliisocianato monomérico libre capaz de migrar se necesitan largos tiempos de espera antes de que el material del embalaje se adapte al alimento y pueda ser reutilizable. Por ello es deseable que, tanto por motivos económicos como logísticos, el periodo de almacenamiento necesario hasta que el material del envasado sea reutilizable pueda reducirse a un mínimo.

Otro efecto indeseado, que puede ser provocado por la migración de poliisocianatos monoméricos, es el llamado efecto antiséptico en la fabricación de bolsas o bolsas de transporte a partir de películas plásticas pegadas por recubrimiento: Las películas plásticas pegadas por recubrimiento a menudo contienen lubricantes a base de amidas de ácidos grasos. Mediante la reacción del poliisocianato monomérico migrado con la amida de ácido graso y la humedad, se forman compuestos de urea en la superficie de la película, que poseen un punto de fusión superior a la temperatura de sellado de las películas plásticas. Esto crea una capa antiséptica ajena entre las partes de la película a sellar, lo que impide la formación uniforme de la costura de sellado.

Se conocen varios preparados para prevenir la migración de poliisocianatos aromáticos monoméricos. Estos incluyen, entre otros, la reducción de la cantidad de poliisocianatos aromáticos utilizados en la síntesis de prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato, la microdestilación de los monómeros de isocianato, el uso de prepolímeros mixtos con mecanismos de curado en múltiples etapas, y el uso de estructuras de poliéter especiales en prepolímeros terminados en NCO, como se describe, por ejemplo, en WO 2010/091806.

El inconveniente de los preparados conocidos es que la reactividad de los sistemas se reduce (reducción de la cantidad de poliisocianatos aromáticos) y deben emplearse catalizadores que asimismo pueden ser un problema desde el punto de vista toxicológico, se necesitan procesos e instalaciones costosas especiales (microdestilación) o bien es difícil desde el punto de vista conceptual, que deba modificarse la síntesis de prepolímeros (utilización de estructuras de poliéter especiales). Además, los prepolímeros descritos en WO 2010/091806 tienen el inconveniente de son activos autocatalíticamente y por lo tanto después de máximo cuatro semanas de almacenamiento se gelifican.

Además, muchos de los sistemas conocidos, que emplean los habituales catalizadores metálicos, como, por ejemplo, catalizadores a base de estaño o catalizadores de amina, como, por ejemplo, 1,4-diazabicio (2,2,2) octano (DABCO), tienen el inconveniente de periodos de aplicación cortos, lo que es una desventaja en la aplicación por medio de máquinas de laminado convencionales, en especial en caso de cantidades grandes. En dichos sistemas, cantidades comparativamente grandes de catalizador no conducen a una disminución significativa de los tiempos de migración.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era disponer de un sistema aglutinante que superara estas desventajas y, a pesar de utilizar prepolímeros de poliuretano (PU) convencionales terminados en isocianato con

altas concentraciones de monómeros de isocianato, mostrara un curado químico rápido y, por lo tanto, una rápida disminución del contenido de migrados, de modo que el material de embalaje pudiera ser utilizado lo más pronto posible después de su fabricación, reduciendo así el tiempo de espera necesario. Además, el sistema aglutinante debe tener un tiempo de vida en el recipiente suficientemente largo para ser procesado fácilmente mediante las máquinas de laminación típicamente utilizadas.

Los inventores han averiguado sorprendentemente que este cometido se puede resolver mediante la utilización de un sistema aglutinante, que utilice una mezcla de polioles especial para el endurecimiento de los prepolímeros de poliuretano terminados en grupos isocianatos, que al menos contenga una diamina alcoxilada.

En otro aspecto la invención registra también un procedimiento para la fabricación de compuestos laminados para embalajes de alimentos donde al menos dos láminas de plástico iguales o distintas pueden adherirse parcial o totalmente mediante el uso de un sistema aglutinante aquí descrito, así como el compuesto laminado fabricado de este modo.

El sistema aglutinante aquí descrito es adecuado para una utilización en fórmulas de adhesivos, en particular como adhesivos de dos componentes, preferiblemente, como adhesivo para recubrimiento sin disolvente o que contenga disolvente, para la fabricación de uniones adhesivas pobres en migración entre sustratos, donde los sustratos se elijan entre el papel, la cartulina, la madera, el plástico, el metal o el gres.

Finalmente, la invención también se refiere al uso de una composición que contiene al menos un diamina alcoxilada en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, en particular de 1 a 10 % en peso, y al menos un poliol en una cantidad de 80 a 99,5 % en peso, preferiblemente de 90 a 99 % en peso, en relación con la mezcla de polioles, como componente endurecedor en formulaciones de adhesivos basados en prepolímeros de poliuretano terminados con isocianatos aromáticos, para la fabricación de uniones adhesivas con baja migración entre películas plásticas para envases de alimentos.

Los pesos moleculares indicados en el presente texto se refieren, mientras no se indique lo contrario, al medio numérico del peso molecular (M_N). Todos los datos del peso molecular se refieren, mientras no se indique lo contrario, a los valores que se obtienen por cromatografía de permeación en gel (GPC) conforme a DIN 55672, en particular DIN 55672-1 con THF como eluyente.

Los índices de hidroxilo (índices OH) se determina conforme a DIN 53240, en caso de que no se indique lo contrario.

Bajo la funcionalidad OH de un compuesto se entiende la funcionalidad media de OH. Da la cifra media de grupos de hidroxilo por molécula. La funcionalidad media de OH de un compuesto se puede calcular a base del peso molecular medio y del índice de hidroxilo.

El contenido en isocianato (contenido NCO, % NCO) se determina conforme a DIN EN ISO 11909, en caso de que no se indique lo contrario.

Por la funcionalidad NCO de un compuesto se entiende la funcionalidad media de NCO.

Indica el número medio de grupos NCO por molécula. La funcionalidad media de NCO se puede calcular a base del peso molecular medio y del contenido en NCO del compuesto.

El cociente molar de grupos NCO respecto a grupos OH (índice NCO) se puede calcular respecto al índice OH y al contenido de NCO.

"Al menos uno", como aquí se emplea, significa 1 o más, es decir, 1,2,3,4,5,6,7,8,9 o más. Respecto a un ingrediente se refiere a la indicación sobre el tipo de ingrediente y no a la cifra absoluta de moléculas. "Al menos un poliol" significa, por tanto, por ejemplo, al menos un tipo de poliol, es decir, que se puede emplear un tipo de poliol o una mezcla de varios polioles distintos. Junto a los datos de peso la indicación se refiere a todos los compuestos del tipo indicado, que están contenidos en la composición/mezcla, es decir que la composición sobre la cantidad indicada de los compuestos correspondientes no contiene otros compuestos de este tipo.

Todos los datos en porcentajes que aparecen junto a las composiciones aquí descritas se refieren siempre que no se especifique lo contrario al % en peso respecto a la mezcla correspondiente.

"Aproximadamente", tal como aquí se emplea junto a un valor numérico, se refiere al valor numérico $\pm 10\%$, preferiblemente $\pm 5\%$.

Sorprendentemente, se ha encontrado que los sistemas aglutinantes descritos aquí son muy adecuados como adhesivos/selladores, ya que tienen un largo periodo de aplicación, pero aun así se curan químicamente de manera rápida y completa, mostrando una rápida disminución del contenido de migrados. Preferiblemente, los sistemas aglutinantes son "bajos en migración". En el texto siguiente, el término "bajo en migración" se entiende como que el

contenido de aminas aromáticas primarias (PAA) después de 1 a 14 días, preferiblemente de 2 a 6 días, es $<0,2 \mu\text{g}$ de PAA/100 mL de contenido (contenido = contenido de un envase hecho de películas adheridas con el sistema adhesivo descrito). El contenido de aminas aromáticas primarias se determina según el § 64 del Código de Alimentos y Piensos (LFGB) de acuerdo con el método L00.00-6. Para evaluar la migración de PAAs conforme a § 64 LFGB, se llena una bolsa el compuesto laminado a examinar con un simulador de alimentos (solución acuosa que contiene 3% en peso de ácido acético), se almacena durante 2 horas a 70°C y luego se verifica fotométricamente el contenido de PAAs después de una derivatización. Deben alcanzarse contenidos inferiores a $0,2 \mu\text{g}$ de PAAs por 100 ml de simulador de alimentos. Esto corresponde a 2 ppb y simultáneamente al límite de detección del método descrito.

Los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO de componentes resinosos se obtienen mediante la reacción de un poliol o una mezcla de polioles con un exceso estequiométrico de poliisocianato. Los polioles utilizados en la fabricación del prepolímero pueden incluir todos los tipos comúnmente utilizados en la síntesis de poliuretano, como polioles monoméricos, polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéster-éter, polioles de policarbonato o mezclas de dos o más de estos mencionados.

Los polioles de poliéter pueden ser fabricados a partir de una variedad de alcoholes que contienen uno o más grupos de alcohol primarios o secundarios. Como iniciadores para la producción de poliéteres que no contienen grupos amino terciarios, se pueden utilizar, por ejemplo, los siguientes compuestos o mezclas de estos compuestos: agua, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicerina, butanodiol, butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, hexanodiol, hexanotriol, 3-hidroxifenol, trimetilolpropano, octanodiol, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, bis(4-hidroxifenil) dimetilmetano y sorbitol. Se prefieren el etilenglicol, 1,2-propilenglicol, la glicerina y el trimetilolpropano, en particular, el etilenglicol y 1,2-propilenglicol, y en una configuración especialmente preferida se emplea el 1,2-propilenglicol.

Como éter cíclico para la fabricación de los poliéteres anteriormente descritos se tienen en cuenta los óxidos de alquileo como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, epíclorhidrina, óxido de estireno o bien el tetrahidrofurano o mezclas de estos óxidos de alquileo. Se prefieren el óxido de propileno, óxido de etileno, o el tetrahidrofurano o mezclas de estos. En particular, se emplean el óxido de propileno o el óxido de etileno o mezclas de estos. Muy especialmente se prefiere el óxido de propileno.

Los polioles de poliéster se pueden fabricar por ejemplo mediante la reacción de alcoholes de bajo peso molecular, en particular del etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propilenglicol, la glicerina o el trimetilolpropano con la caprolactona. Asimismo, el 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol son adecuados como alcoholes polifuncionales para la fabricación de los polioles de poliéster.

Otros polioles de poliéster adecuados se pueden obtener mediante policondensación. Para ello, alcoholes difuncionales y/o trifuncionales pueden ser condensados con un exceso de ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos, o mezclas de estos ácidos o sus derivados reactivos, para formar polioles de poliéster. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido adípico, ácido succínico y sus homólogos superiores con hasta 16 átomos de carbono, así como ácidos dicarboxílicos insaturados como el ácido maleico o el ácido fumárico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos, especialmente los isómeros del ácido ftálico como el ácido ftálico, el ácido isoftálico o el ácido tereftálico. Ejemplos de ácidos tricarboxílicos adecuados son el ácido cítrico o el ácido trimelítico. Estos ácidos mencionados pueden ser utilizados individualmente o en mezclas de dos o más. Alcoholes particularmente adecuados incluyen 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetilpropanoato, trimetilolpropano o mezclas de dos o más de estos. Ácidos particularmente adecuados son el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido adípico o el ácido dodecanodioico, o sus mezclas. Los polioles de poliéster de alto peso molecular incluyen, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferiblemente difuncionales (posiblemente con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales) y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferiblemente difuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres, también se pueden utilizar (si es posible) los anhídridos correspondientes de ácidos policarboxílicos o ésteres correspondientes de ácidos policarboxílicos con alcoholes con preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Opcionalmente, pueden estar sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo, alqueno o éter. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido dodecanodioico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido endometilentetrahidroftálico, el anhídrido del ácido glutárico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido dímero graso o el ácido trímero graso, o mezclas de dos o más de estos.

Por ejemplo, a base de ϵ -caprolactona, conocida también como "policaprolactona", o los ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, el ácido ω -hidroxicaprónico, se pueden emplear asimismo poliésteres obtenibles de las lactonas.

Pero también se emplean polioles de poliéster de origen oleo químico. Este tipo de polioles de poliéster se pueden fabricar, por ejemplo, por la abertura completa del anillo de los triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que

contiene ácidos grasos insaturados al menos parcialmente olefinicamente con uno o varios alcoholes con 1 hasta 12 átomos de carbono y la esterificación parcial posterior de los derivados de triglicérido para tener polioles de ésteres de alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono en un radical alquilo.

5 Los polioles de policarbonato pueden obtenerse, por ejemplo, por la reacción de los dioles como el 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol o bien 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de estos dioles con diarilcarbonatos, por ejemplo, carbonatos de difenilo, o bien fosgeno.

10 El peso molecular de los polioles empleados para la síntesis del prepolímero se sitúa preferiblemente en una zona entre 320 y 20000 g/mol, en particular 330 hasta 4500 g/mol. La funcionalidad media del OH se sitúa preferiblemente en un intervalo entre 2 y 4,5.

15 En diversas formas de realización de la invención, se utilizan como polioles, los polioles de poliéster para la fabricación de los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO, especialmente aquellos obtenidos mediante la condensación de ácido adípico y/o ácido isoftálico con dietilenglicol y/o 1,2-propilenglicol. Opcionalmente, para la fabricación de los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO, además de los polioles de poliéster, también se pueden utilizar polioles de poliéter, especialmente polipropilenglicol. Estos prepolímeros de PU se obtienen mediante la reacción de poliisocianatos con una mezcla de poliéteres y poliésteres. En esta forma de realización particularmente preferida, los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO tienen una estructura de polímero basada en poliéter/poliéster.

20 Los poliisocianatos adecuados son isocianatos alifáticos, aromáticos y/o alicíclicos con dos o más, preferiblemente dos a máximo cuatro grupos isocianato. Es especialmente preferido en el contexto de la presente invención el uso de poliisocianatos monoméricos, en particular diisocianatos monoméricos. Ejemplos de poliisocianatos monoméricos adecuados incluyen: 1,5-naftilendiisocianato, 2,2', 2,4' y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de di- y tetraalquilendifenilmetano, 4,4'-dibenzildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4 y/o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,3,3-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos que contienen fósforo, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, etileno-1,2-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, pentano-1,5-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), undecano-1,11-diisocianato, dodecano-1,12-diisocianato, diisocianato de difenilmetano cíclico, ciclohexano-1,4-diisocianato, éster de ácido ftálico de bis-isocianato de etilo, diisocianato de ácido dímero graso, 1,3-ciclohexanodiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1,3 o 1,4-tetrametilxiloldiisocianato y diisocianato de éster de lisina.

35 Como al menos isocianatos trifuncionales son adecuados, por ejemplo, los poliisocianatos que se forman por trimerización o bien oligomerización de diisocianatos, como por ejemplo los isocianuratos trímeros, o por reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos amino o hidroxilo. Como compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo para la fabricación de isocianatos al menos trifuncionales son adecuados por ejemplo la glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, así como alcoholes de azúcar, como, por ejemplo, el sorbitol, manitol, isomalta, maltita y xilita.

40 Para la fabricación de trímeros los isocianatos adecuados son, por ejemplo, los diisocianatos ya antes mencionados, donde se prefieren en particular los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI, TDI o IPDI.

45 Además, los aductos de diisocianatos y trioles de bajo peso molecular también son adecuados como triisocianatos, especialmente los aductos de diisocianatos aromáticos y trioles como, por ejemplo, trimetilolpropano o glicerina. También son adecuados los isocianatos poliméricos, como los que se producen, por ejemplo, como residuo en el fondo de destilación durante la destilación de diisocianatos.

50 Los poliisocianatos utilizados son preferiblemente poliisocianatos aromáticos, y más preferiblemente diisocianatos aromáticos. En una forma preferida de realización de la invención, se utilizan como poliisocianatos los poliisocianatos monoméricos del grupo que incluye 1,5-naftalendiisocianato, 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), productos de trimerización de los isocianatos MDI o TDI; así como mezclas de estos. Son particularmente preferidos los isómeros del difenilmetanodiisocianato, es decir, 4,4'-MDI, 2,4'-MDI y 2,2'-MDI, o mezclas de estos. Especialmente preferido es el 4,4'-MDI, ya que al utilizar este isómero, la reducción del contenido de migrantes ocurre de manera particularmente rápida.

60 Al menos un prepolímero de poliuretano terminado en NCO es pues preferiblemente un producto aromático terminado en isocianato de uno o varios polioles de poliéster y un diisocianato aromático.

65 En una configuración especialmente preferida se trata en al menos un prepolímero de poliuretano terminado en un grupo NCO de un prepolímero de poliuretano terminado en un grupo MDI, fabricable a partir de uno o varios polioles de poliéster y MDI.

De acuerdo con la invención se prefieren los prepolímeros terminados en NCO con un esqueleto de poliéster/poliéter, en particular aquellos formados a partir de un poliol de poliéster, polipropilenglicol y MDI, donde el poliol de poliéster se obtiene mediante la condensación de ácido adípico y ácido isoftálico con un exceso de dietilenglicol y 1,2-propilenglicol.

En una configuración preferida el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato no tiene ningún esqueleto polimérico de poliéter que comprenda un poliéter iniciado con una amina.

El exceso estequiométrico de poliisocianato en la síntesis de prepolímeros es con respecto al cociente molar de grupos de NCO frente a OH preferiblemente de 1:1 hasta 5:1, más preferiblemente 2:1 hasta 4:1 y en particular 2,5:1 hasta 3,5:1.

Los correspondientes prepolímeros tienen convencionalmente un contenido en NCO de 3 hasta 20% en peso, preferiblemente de 5 hasta 17% en peso y tienen una funcionalidad media de NCO de 2 hasta 3.

Debido al exceso de isocianato utilizado, los prepolímeros de PU terminados en NCO suelen contener ciertas cantidades de monómeros de isocianato, es decir, particularmente monómeros de poliisocianato aromático, como por ejemplo el MDI. La cantidad de estos monómeros puede ser generalmente del 0,1 al 40% en peso, por ejemplo, del 20 al 30% en peso, en relación con el peso total de la componente de resina. Frecuentemente, se busca un contenido de menos del 1% en peso para minimizar la cantidad de migrantes perjudiciales para la salud; sin embargo, tales componentes de resina muestran una viscosidad comparativamente alta. Mediante el uso de una componente endurecedora que contiene al menos una diamina alcoxilada, ahora es posible utilizar componentes de resina convencionales, es decir, aquellos con un contenido de NCO del 20 al 30% en peso en relación con el peso total de la componente de resina, ya que la diamina alcoxilada reduce la cantidad de migrantes.

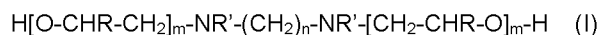
El peso molecular (M_N) del prepolímero se sitúa habitualmente en un intervalo de 500 g/mol hasta 100000 g/mol, preferiblemente entre 600 g/mol hasta 25000 g/mol, en particular entre 700 g/mol y 6000 g/mol.

La fabricación de prepolímeros terminados en NCO es bien conocida por los expertos en la materia y se realiza, por ejemplo, de manera que los polioles líquidos a temperaturas de reacción se mezclan con un exceso de poliisocianatos y la mezcla resultante se agita hasta alcanzar un valor constante de NCO. Como temperatura de reacción, se eligen temperaturas en el rango de 40°C a 180°C, preferiblemente de 50°C a 140°C.

En el sistema aglutinante, además del componente de resina, se incluye un componente endurecedor. El componente endurecedor contiene al menos una diamina alcoxilada, preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 20% en peso, más preferiblemente de 1 a 10% en peso. Preferiblemente, el componente endurecedor contiene, además de la diamina alcoxilada, al menos un poliol diferente en una cantidad de 80 a 99,5% en peso, especialmente de 90 a 99% en peso. En este al menos un poliol puede ser uno o más de los polioles seleccionados, entre los que se mencionan anteriormente en relación con la fabricación de los prepolímeros. Preferiblemente, estos otros polioles son polioles de poliéter di y/o trifuncionales, por ejemplo, como los descritos anteriormente.

Ejemplos de diaminas alcoxiladas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, polioles de poliéter obtenidos usando una diamina como iniciador y óxido de etileno y/o óxido de propileno, en particular alquilendiaminas etoxiladas y/o propoxiladas. Ejemplos de diaminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, la etilendiamina, N,N-dimetiletilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, hexametildiamina, 2,4-toluenodiamina, 2,6-toluenodiamina, difenilmetano-2,2'-diamina, difenilmetano-2,4'-diamina, difenilmetano-4,4'-diamina, isoforondiamina, dicitlohexilmetano-4,4'-diamina y xililendiamina. Se prefieren especialmente las diaminas como etilendiamina, N,N-dimetiletilendiamina y N,N'-dimetiletilendiamina, siendo especialmente preferida la etilendiamina.

En distintas configuraciones de la invención se emplean como diaminas alcoxiladas los compuestos de fórmula I:



donde

cada R se elige independientemente, entre H, CH₃ y CH₂-CH₃, preferiblemente entre H y CH₃, en particular se prefiere CH₃;

cada R' se elige independientemente entre H y $-[CH_2-CHR-O]_m-H$, se elige preferiblemente $-[CH_2-CHR-O]_m-H$;

cada m se elige de forma independiente entre un entero del 1 al 10, preferiblemente del 1 al 4, y más preferiblemente del 1 al 2;

n es un entero del 1 al 10, preferiblemente del 1 al 6, en particular del 2 al 4, más preferiblemente el 2.

En las configuraciones preferidas se trata en el caso de diamina alcoxilada de una etilendiamina propoxilada o etoxilada/propoxilada con 2 hasta 8 unidades de óxido de propileno/óxido de etileno por unidad de etilendiamina.

Este tipo de diaminas se obtienen por ejemplo bajo el nombre comercial de Voranol® RA 500, RA 640, y RA 800 (Dow Chemicals).

Asimismo, son adecuadas las mezclas de 2 o más diaminas alcoxiladas antes descritas.

El sistema aglutinante descrito aquí puede contener, además, en diversas formas de realización, al menos un catalizador, preferiblemente catalizadores a base de aminas o catalizadores metálicos a base de Sn, Zn, Bi, Zr, V o Ti. Los catalizadores adecuados son conocidos en el estado de la técnica. Sin embargo, en formas de realización preferidas, el sistema de aglutinante no contiene dicho catalizador.

El sistema aglutinante aquí descrito es especialmente adecuado como adhesivo/sellador.

Un método para la fabricación de un adhesivo/sellador utilizando el sistema de aglutinante descrito aquí comprende los siguientes pasos: mezclar el componente de resina con el componente endurecedor en una proporción de grupos isocianato a grupos reactivos con NCO de 1:1 a 4:1, preferiblemente de 1:1 a 3:1, más preferiblemente de 1,2:1 a 2,5:1 y particularmente preferido de 1,2:1 a 1,8:1, donde los grupos reactivos con NCO son preferiblemente grupos hidroxilo.

El adhesivo/sellador obtenido de esta manera tiene, en diversas formas de realización, una viscosidad a los 60 minutos después de la mezcla de los dos componentes, a 40°C, de 2000 a 30000 mPas, preferiblemente de 4000 a 12000 mPas (según DIN EN ISO 2555, Brookfield RVT DV II+, husillo n.º 27, velocidad de cizallamiento: 20 min⁻¹).

En una forma de realización del método descrito aquí, la reacción entre el componente de resina y el componente endurecedor se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Como disolventes, en principio se pueden utilizar todos los disolventes conocidos por los expertos en la materia, especialmente ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alanos, alquenos y hidrocarburos aromáticos. Ejemplos de tales disolventes incluyen cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metilisobutilcetona, acetato de metoxibutilo, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietilcetona, di-isobutilcetona, dioxano, acetato de etilo, acetato de etilenglicol monobutyleter, acetato de etilenglicol monoetyleter, 2-etilhexanoato, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metiletilcetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno, o mezclas de dos o más de los disolventes mencionados. Sin embargo, en formas de realización preferidas no se utiliza disolvente alguno.

El sistema aglutinante aquí descrito es adecuado como adhesivo de dos componentes para pegar y sellar una variedad de sustratos diferentes. Estos sustratos incluyen, por ejemplo, madera, metal, vidrio, fibras vegetales, piedra, papel, celulosa hidratada, y plásticos como poliestireno, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, copolímeros de acetato de vinilo y olefinas, y poliamidas. Los sustratos preferidos son sustratos en forma de película, que incluyen, pero no se limitan a, películas de plástico y películas metálicas. Las películas de plástico utilizadas como sustrato incluyen películas de polipropileno (PP), polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), poliamida orientada (OPA), nailon, tereftalato de polietileno (PET) y poliésteres. Las películas metálicas pueden estar compuestas, por ejemplo, de aluminio, plomo o cobre.

En el ámbito de la invención el sistema aglutinante aquí descrito se emplea como adhesivo laminado para embalaje de alimentos.

El sistema aglutinante descrito aquí puede aplicarse a los sustratos a pegar utilizando todos los métodos comunes de aplicación, como pulverización, raspado, máquinas de aplicación de tres a cuatro rodillos en el caso de utilizar un sistema de adhesivo libre de solventes, o máquinas de aplicación de dos rodillos en el caso de utilizar un sistema de adhesivo con solvente. Otro objeto de la presente invención es un método para fabricar compuestos laminados para envases de alimentos, obtenidos mediante el pegado parcial o total de al menos dos películas de plástico iguales o diferentes, utilizando el sistema de adhesivo descrito aquí. La aplicación del sistema de adhesivo como adhesivo de dos componentes sobre las películas a pegar puede realizarse con máquinas comúnmente utilizadas para estos fines, como las laminadoras convencionales. Otro objeto de la invención es un compuesto laminado fabricado según el método descrito aquí utilizando el sistema de adhesivo descrito aquí. El compuesto laminado está especialmente diseñado para el envasado de alimentos, bebidas, productos farmacéuticos y otros productos consumibles.

El sistema aglutinante descrito aquí puede incluir aditivos comunes como plastificantes, silanos, antioxidantes, agentes estabilizadores UV y agentes antienviejamiento. Los plastificantes preferidos para usar son ésteres de ácido ftálico, como el dioctilftalato, el ditrideciltalato y el butilbencilftalato, ésteres de ácido fosfórico, como el tricresilfosfato, adipatos, como el dioctiladipato, o benzoatos, como el dibenzoato de propilenglicoldibenzoato.

Amino-, epoxi-, o mercaptosilanos, en particular, γ -glicidiletóxiopropil o bien γ -aminopropiltrimetoxisilano, sirven sobre todo para mejorar la adherencia al cristal, metales, etc.

Para su uso como masilla de sellado, al sistema aglutinante aquí descrito se le añaden cargas inorgánicas como negro de humo, carbonato de calcio, dióxido de titanio y similares. Se prefieren como cargas inorgánicas sílices altamente dispersas, especialmente sílices pirogénicas o precipitadas, que actúan como agentes tixotrópicos y cuyas propiedades tixotrópicas se mantienen en los sistemas aglutinantes descritos aquí incluso después de un almacenamiento prolongado.

Los sistemas aglutinantes descritos aquí pueden utilizarse en formulaciones de adhesivos para la fabricación de uniones adhesivas de baja migración entre sustratos. Los sustratos pueden ser seleccionados de entre los mencionados anteriormente e incluyen especialmente láminas de plástico y metal, por ejemplo, aquellas utilizadas en envases de alimentos.

La composición endurecedora descrita en relación con los sistemas aglutinantes, que contiene al menos una diamina alcoxilada en una cantidad de 0,5 a 20% en peso, especialmente 1 a 10% en peso, y al menos un poliol en una cantidad de 80 a 99,5% en peso, preferiblemente 90 a 99% en peso, en relación con la mezcla de poliol, puede utilizarse como componente endurecedor en formulaciones de adhesivos basadas en prepolímeros de poliuretano terminados con isocianato aromático. Estos adhesivos se utilizan para fabricar uniones adhesivas de baja migración entre sustratos. Los sustratos pueden ser como los definidos anteriormente.

Todas las configuraciones expuestas aquí en relación con el sistema aglutinante son aplicables también a los usos y procedimientos descritos y viceversa.

A continuación, se explicará la invención en unos ejemplos modelo. Las cantidades mencionadas son porcentajes en peso mientras no se indique lo contrario.

Ejemplos

Serie de ensayos 1:

Ejemplo 1a (no conforme a la invención):

Componente de resina: Loctite Liofol LA 7731 (prepolímero de poliuretano de poliéter/poliéster terminado en MDI, que se obtiene de Henkel)

Componente endurecedor: Loctite Liofol LA 6038 (mezcla de polioles de dipropilenglicol (DPG) y polioles de poliéter trifuncionales basados en óxido de propileno con exceso de grupos hidroxilo secundarios; obtenible en Henkel).

Ejemplo 1b (conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 5% en peso de DPG por Voranol R800 (índice de OH 780-820 mg KOH/g; aducto de oxipropileno de etilendiamina, que se obtiene de The Dow Chemical Company).

Ejemplo 1c (conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 5% en peso de DPG por Voranol R640 (índice de OH 615-665 mg KOH/g; aducto de oxipropileno de etilendiamina, que se obtiene de The Dow Chemical Company).

Ejemplo 1d (conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 5% en peso de DPG por Voranol RA500 (índice de OH aprox. 500 mg KOH/g; aducto de oxipropileno de etilendiamina, que se obtiene de The Dow Chemical Company).

Ejemplo 1e (no conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 0,05% en peso de poliol de poliéter por dioctil dilaurato de estaño (DOTL).

Ejemplo 1f (no conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 0,1% en peso de poliol de poliéter por 1,4-diazabiziclo (2,2,2,) octano (DABCO).

Ejemplo 1g (no conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 1% en peso de poliol de poliéter por trietanolamina.

Serie de ensayos 2:

Ejemplo 2a (no conforme a la invención): como ejemplo 1a

Ejemplo 2b (conforme a la invención): como ejemplo 1d

Ejemplo 2c (conforme a la invención): como ejemplo 1b

Ejemplo 2d (no conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 5% en peso de DPG por Desmophen V155 (aducto de oxipropileno de trietanolamina, que se obtiene de Bayer MaterialScience)

Ejemplo 2e (no conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en el componente endurecedor se intercambian un 5% en peso de DPG por TIPA (trisisopropanolamina).

5 Ejemplo 2f (no conforme a la invención): como el ejemplo 1a, pero en lugar del componente endurecedor se emplea un prepolímero de un poliéter de poliol iniciado con amina (Voranol Voractiv VM 779, que se obtiene de The Dow Chemical Company), polipropilenglicol (PPG2000) y 2,4'-/4,4'-MDI (Desmodur 2460, que se obtiene de Bayer MaterialScience).

10 Se ha empleado una estructura de OPA/PE pegada por recubrimiento con 1,8 g/m² de adhesivo, y se ha medido el PAA mediante el método BfR en un simulante de llenado (solución de ácido acético al 3%). El valor teórico o prefijado es < 2µg de PAA/100 mL de simulante de llenado. Las oscilaciones en la realización del ensayo, por ejemplo, en la calidad de las láminas o pesos de aplicación del adhesivo, pueden influir en los valores de PAA medidos. Por este motivo, los valores absolutos de PAA deberían compararse solo dentro de cada serie de ensayos, es decir, dentro de la serie de ensayos 1 y dentro de la serie de ensayos 2.

Además, se determinó la adherencia del compuesto (VH) según la norma DIN ISO 53357. Para determinar la adherencia del compuesto, se cortan tiras de 15 mm de ancho del compuesto utilizando un separador de bandas. El compuesto se separa manualmente o mediante una caliente junta de sellado. En el caso de compuestos endurecidos, puede ser útil sumergir un extremo de la tira del compuesto en acetato de etilo. La adherencia del compuesto se determina utilizando una máquina universal de ensayos de tracción, en un rango de fuerza de 0 a 20 N (por ejemplo, de las marcas Instron o Zwick). Para ello, se sujeta la tira del compuesto previamente separada y se inicia la máquina de ensayos de tracción (velocidad de desplazamiento = 100 mm/min; ángulo de desplazamiento = 90° (a mantener manualmente); longitud de desplazamiento = 5 - 10 cm (dependiendo del rango de fluctuación)). El resultado se expresa como el valor de adherencia del compuesto en N/15 mm, siendo el valor indicado el promedio de tres mediciones. En caso de ruptura de la película, se indica el valor máximo obtenido.

La adherencia al sellado (SNH) se determina según la norma DIN ISO 55529. Para ello, primero se realiza un sellado de la estructura OPA/PE contra sí misma (PE sobre PE) a 150°C durante 1 s, aplicando una fuerza de 650 N sobre un área de 1 cm x 15 cm. Luego, la adhesión al sellado se determina utilizando una máquina universal de ensayos de tracción, en un rango de fuerza de 0 a 20 N (por ejemplo, de las marcas Instron o Zwick. Para esto, se cortan tiras de 15 mm de ancho del laminado utilizando un separador de bandas, se sujeta la tira del laminado y se inicia la máquina de ensayos de tracción (velocidad de desplazamiento = 100 mm/min; ángulo de desplazamiento = 90° (a mantener manualmente); longitud de desplazamiento = 5 - 10 cm (dependiendo del rango de fluctuación)). El resultado se expresa como el valor de adhesión al sellado en N/15 mm, siendo el valor indicado el promedio de tres mediciones.

La viscosidad (en mPas) se determinaba 60 minutos después de la mezcla a 40°C.

Además, se determinaba el contenido en NCO de la resina (en % en peso) y el índice de OH del endurecedor (en mg de KOH/g).

El cociente de mezcla se indica en partes de materia (g/g).

La tabla 1 muestra un resumen de los resultados de medición.

Tabla 1:

Ejemplo	PAA(BfR)[µg/100ml]			SNH (N/15mm)	VH(N/15mm)		Viscosidad (mPas)	NCO- contenido en resina (%)	Índice OH endurecedor (mg KOH/g)	Cociente resina/endurecedor (g/g)
	2d	4d	7d	7d	7d	14d				
1a	24,82	3,82	0,99	60*	5,8*	6,2*	4425	13	246	100:48
1b	17,97	2,75	0,50	62*	7,0*	7,0*	3750	13	244	100:50
1c	8,31	0,66	0,18	55*	6,7*	7,0*	10900	13	236	100:55
1d	5,76	0,66	0,19	54*	6,9*	6,8*	9500	13	229	100:55
1e	17,90	0,92	0,48	50*	5,9*	6,8*	***	13	246	100:48
1f	25,05	-	0,89	57*	5,9*	6,1*	15050	13	252	100:48
1g	25,60	-	0,85	52*	5,0*	5,3*	10825	13	255	100:50
2a	8,11	0,27	0,07	63*	7,4*	6,8*	4425	13	246	100:48
2b	0,86	0,10		51*	7,6*	6,2*	9500	13	229	100:55
2c	1,84	0,14	0,06	65*	7,2*	6,9*	3750	13	244	100:50
2d	0,53	0,07		38**	1,7**	1,2**	3900	13	212	100:50
2e	6,45	0,27	0,10	74*	7,9*	6,1*	8425	13	248	100:50
2f	0,20	0,17		33**	3,2**	3,1**	6250	12	246	100:48

*desgarro de material o destrucción de material

** separación en la superficie límite del adhesivo (separación adhesiva)
 *** 25000 mPas tras 12 min. Interrupción de la medición después de 20 min y 100000 mPas

Los resultados indican que los valores de PAA en un caso de sistema aglutinante conforme a la invención decrecen más rápido que en el sistema de referencia correspondiente, que no contienen diaminas alcoxiladas en un endurecedor (ejemplos 1b, 1c y 1d frente al ejemplo 1a, ejemplos 2b y 2c frente al ejemplo 2a).

La utilización de trietanolamina en un endurecedor no conduce a la disminución de los valores de PAA si se compara con el sistema de referencia (ejemplo 1g frente a ejemplo 1a).

El uso de triisopropanolamina en un endurecedor conduce a una disminución más rápida de los valores de PAA en comparación al sistema de referencia (ejemplo 2e frente a ejemplo 2a), siendo el efecto no tan pronunciado como en el uso de diaminas alcoxiladas (ejemplo 2e frente a ejemplos 2b y 2c).

Además, se demuestra que el uso de catalizadores de estaño conduce a una disminución más rápida de los valores de PAA en general también a un aumento más rápido de la viscosidad, lo que equivale a una reducción del periodo de aplicación o vida útil (ver ejemplo 1e frente a ejemplo 1a). El empleo de compuestos de estaño en envases para alimentos se cree que además es más sano.

El uso de catalizadores de amina conduce por un lado a una mayor viscosidad o bien a un periodo de aplicación inferior como en el caso de los catalizadores de estaño. Además, no se observa ninguna reducción de los valores PAA (ver ejemplo 1f frente a ejemplo 1a).

Los sistemas aglutinantes, en los cuales se emplean polioles de poliéter, que se preparan mediante alcoxilación de monoaminas, muestran al igual que las composiciones conforme a la invención un descenso rápido de los valores de PAA, así como viscosidades inferiores, siendo los valores de adherencia en general inferiores (ejemplo 1d frente a 2b y 2c)

Se observa algo similar en los sistemas aglutinantes donde la resina incluye un prepolímero terminado en isocianato, derivado de un poliol de poliéter iniciado con amina terciaria. Aquí también se pueden observar valores de PAA que disminuyen rápidamente y viscosidades bajas, comparables a las composiciones de la presente invención (Ejemplo 2f vs. ejemplos 2b y 2c). Sin embargo, estos sistemas muestran peores valores de adherencia. Además, las resinas que contienen tales prepolímeros muestran una estabilidad reducida en almacenamiento, debido a la actividad catalítica de los grupos amino terciarios en la cadena polimérica del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato. Se observa una actividad autocatalítica de los prepolímeros que afecta negativamente a la estabilidad. Esto se basa en la observación de que estos prepolímeros se solidificaron dentro de recipientes cerrados después de un máximo de cuatro semanas de almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un sistema aglutinante que contiene
 - (i) Un componente de resina que contiene al menos un prepolímero de poliuretano terminado en un grupo isocianato; y
 - (ii) Un componente endurecedor, que tiene al menos una diamina alcoxilada, como adhesivo laminado para envasados de alimentos.
2. Utilización de un sistema aglutinante conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** al menos una diamina alcoxilada es un poliol de poliéter obtenido por polimerización de óxido de etileno y/o óxido de propileno utilizando una diamina como iniciador, en particular una alquilendiamina etoxilada y/o propoxilada.
3. Utilización de un sistema aglutinante conforme a la reivindicación 2, **que se caracteriza por que** las diaminas son seleccionadas entre etilendiamina, N,N-dimetiletildiamina, N,N'-dimetiletildiamina, propilendiamina, tetrametildiamina, hexametildiamina, 2,4-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, difenilmetano-2,2'-diamina, difenilmetano-2,4'-diamina, difenilmetano-4,4'-diamina, isoforesdiamina, dicitlohexilmetano-4,4'-diamina y xililendiamina, preferentemente entre etilendiamina, N,N-dimetiletildiamina y N,N'-dimetiletildiamina, en particular preferiblemente la etilendiamina.
4. Utilización de un sistema aglutinante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **que se caracteriza por que** al menos una diamina alcoxilada es un compuesto de fórmula I:
donde

$$\text{H}[\text{O}-\text{CHR}-\text{CH}_2]_m-\text{NR}'-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}'-[\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}]_m-\text{H} \quad (\text{I})$$
 donde
 cada R se elige independientemente, entre H, CH₃ y CH₂-CH₃, preferiblemente entre H y CH₃, en particular se prefiere CH₃;
 cada R' se elige independientemente entre H y -[CH₂-CHR-O]_m-H, preferiblemente -[CH₂-CHR-O]_m-H;
 cada m se elige de forma independiente entre un entero del 1 al 10, preferiblemente del 1 al 4, y más preferiblemente del 1 al 2;
 n es un entero del 1 al 10, preferiblemente del 1 al 6, en particular del 2 al 4, más preferiblemente el 2.
5. Utilización de un sistema aglutinante conforme a la reivindicación 4, **que se caracteriza por que** al menos una diamina alcoxilada es una etilendiamina propoxilada o etoxilada/propoxilada que tiene de 2 a 8 unidades de óxido de propileno/óxido de etileno por unidad de etilendiamina.
6. Utilización de un sistema aglutinante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **que se caracteriza por que** el componente endurecedor contiene al menos una diamina alcoxilada en una cantidad de 0,5 a un 20% en peso, en particular de un 1 a un 10% en peso, en base al componente endurecedor.
7. Utilización de un sistema aglutinante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **que se caracteriza por que** el componente endurecedor contiene al menos un poliol, en particular al menos un poliol de poliéter di y/o trifuncional.
8. Utilización de un sistema aglutinante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **que se caracteriza por que** el prepolímero de poliuretano terminado en un grupo isocianato contiene grupos isocianato aromáticos, en particular grupos de diisocianato de difenilmetano y opcionalmente monómeros aromáticos de poliisocianato, en particular monómeros aromáticos de diisocianato.
9. Utilización de un sistema aglutinante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **que se caracteriza por que** el prepolímero de poliuretano terminado en un grupo isocianato tiene un esqueleto polimérico de poliéster/poliéter.
10. Utilización de un sistema aglutinante conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **que se caracteriza por que** el prepolímero de poliuretano terminado en un grupo isocianato no tiene un esqueleto polimérico de poliéter que comprenda un poliéter iniciado por una amina.
11. Procedimiento para la fabricación de compuestos laminados para envasado de alimentos, **que se caracteriza por que** al menos dos láminas plásticas idénticas o diferentes se adhieren total o parcialmente a las superficies utilizando un sistema aglutinante conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Compuesto laminado para envasados de alimentos, fabricado conforme al procedimiento según la reivindicación 11.

- 5 13. Utilización de una composición que contiene al menos una diamina alcoxilada en una cantidad del 0,5% hasta el 20% en peso, en particular del 1 al 10% en peso, y al menos un poliol en una cantidad del 80 al 99,5% en peso, preferiblemente del 90 al 99% en peso, respecto a la mezcla de polioles, como un componente endurecedor en fórmulas adhesivas que se basan en prepolímeros de poliuretano, que terminan con grupos isocianato aromáticos, para fabricar uniones adhesivas de baja migración entre películas o láminas plásticas para el envasado de alimentos.