

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 050**

51 Int. Cl.:

C09J 175/14 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2018** **E 18179485 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 3587530**

54 Título: **Adhesivos para embalaje a base de materias primas renovables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.04.2025

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.00%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BRANDT, ADRIAN;
BECK, HORST;
BLODAU, MARCEL;
KUX, ALEXANDER y
KRLEJOVA, ANDREA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 014 050 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

Adhesivos para embalaje a base de materias primas renovables

- 5 La presente invención se refiere a composiciones adhesivas, en particular adhesivos para embalaje, que contienen poliéster polioles a base de betulina, así como a un procedimiento para su fabricación. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para pegar sustratos en forma de láminas utilizando la composición adhesiva descrita.
- 10 En el marco de la creciente concienciación medioambiental y del debate permanente sobre la sostenibilidad, existe una mayor demanda de soluciones de embalaje sostenibles a base de materias primas renovables. Por lo tanto, existe una demanda de adhesivos para envases que contengan la mayor proporción posible de materias primas renovables. El objetivo es producir sistemas de envasado con una base de materias primas renovables cercana al 100 %. De esta forma, se pretende contribuir de modo importante al cumplimiento de los objetivos de sostenibilidad,
- 15 que están especialmente relacionados con el concepto de huella de carbono.
- Además, especialmente en el caso de los envases de alimentos, es deseable conseguir, además de la proporción de materias primas renovables, propiedades técnicas mejoradas adicionales, como por ejemplo la resistencia a productos de llenado agresivos o, también en el marco del ahorro energético, un posible endurecimiento del sistema adhesivo utilizado a temperatura ambiente.
- 20 En este contexto, la betulina, un compuesto del grupo de los triterpenos pentacíclicos, ha pasado a ser el centro de atención.
- 25 El documento WO 2006/053936 describe un procedimiento para la producción de polímeros a base de materias primas biodegradables o esencialmente renovables que pueden reticularse mediante una reacción de radicales libres, en la que se menciona la betulina como un posible componente diol.
- 30 V. Erä y Jääskeläinen describen en el Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS) de enero de 1981 (páginas 20 a 23) una vía de síntesis para la producción de ésteres de ácidos grasos de betulina a través de la vía del cloruro de ácido.
- V.E. Nemilov et al describen en el Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 78, n.º 7, 2005, páginas 1162–1165, un estudio cinético sobre la policondensación de la betulina con ácido adípico, en donde se destaca en particular el comportamiento diferente del grupo hidroxilo primario y secundario de la betulina, así como de sus grupos isopropenilo.
- 35 El documento WO 2018/095962 A1 describe una composición adhesiva que comprende un prepolímero de MDI con terminación NCO y una mezcla de polioles que comprende trimetilolpropano, polipropilenglicol y aceite de ricino. Dicha composición adhesiva se utiliza como adhesivo de laminación para envases de alimentos.
- 40 Los sistemas adhesivos disponibles en la actualidad que contienen al menos cierta proporción de materias primas renovables presentan la desventaja de que tienen un rendimiento reducido en comparación con los sistemas convencionales a base de materias primas petroquímicas, lo que se traduce, entre otras cosas, en valores de adhesión y resistencia reducidos.
- 45 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva con un alto contenido de materias primas renovables que tenga un rendimiento comparable o mejor que los sistemas convencionales y que sea especialmente adecuada para la fabricación de envases de alimentos.
- 50 Se descubrió de forma inesperada que esta tarea se resuelve mediante una composición adhesiva que contiene un poliéster polioliol a base de betulina y un compuesto con terminación NCO.
- 55 Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es una composición adhesiva que comprende
- a) al menos un poliéster polioliol a base de betulina y
 - b) al menos un compuesto con terminación NCO,
- en donde el poliéster polioliol se obtiene de una mezcla de reacción que comprende las siguientes unidades monoméricas:
- 60 i) betulina en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso,
 - ii) ácido dicarboxílico en una cantidad del 5 al 45 % en peso, preferiblemente del 8 al 40 % en peso; y
 - iii) triglicérido en una cantidad del 20 al 80 % en peso, preferiblemente del 40 al 70 % en peso,
- en cada caso referido al peso total de las unidades monoméricas, caracterizado porque la proporción de poliéster polioles a base de betulina es del 20 al 90 % en peso,
- 65 referido al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.

Se descubrió sorprendentemente que, de esta manera, se puede obtener una composición adhesiva que es accesible hasta en un 100 % a partir de materias primas renovables y que tiene un rendimiento comparable al de las composiciones adhesivas convencionales e incluso mejor en algunas áreas.

5 En una forma de realización preferida, el poliéster poliálcool utilizado en la composición adhesiva de la invención tiene un porcentaje de unidades estructurales de betulina de entre el 6 y el 65 % en moles, preferiblemente entre el 10 y el 50 % en moles.

10 En una forma de realización preferida, el triglicérido tiene al menos un grupo hidroxilo libre. El grupo hidroxilo libre puede estar ya presente en el triglicérido o introducirse mediante funcionalización.

15 La composición de la mezcla de reacción a partir de la cual se obtiene el poliéster poliálcool contenido en la composición adhesiva de la invención puede adaptarse en función de las propiedades que se deseen conferir al poliéster poliálcool como, por ejemplo, su viscosidad o su temperatura de transición vítrea. Sin embargo, se ha demostrado que es ventajoso que la proporción de betulina en la mezcla de reacción no sea demasiado grande para evitar posibles problemas en el procesamiento de las materias primas.

20 Por lo tanto, el poliéster poliálcool de la composición de la invención se obtiene a partir de una mezcla de reacción que comprende las siguientes unidades monoméricas como componentes de partida:

25 i) Betulina en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso;
ii) ácido dicarboxílico en una cantidad del 5 al 45 % en peso, preferiblemente del 8 al 40 % en peso; y
iii) triglicérido en una cantidad del 20 al 80 % en peso, preferiblemente del 40 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las unidades monoméricas.

30 Preferiblemente, en el caso del ácido dicarboxílico se trata de un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo formado por ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 24 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos aromáticos, ácidos grasos diméricos, así como mezclas y derivados de los mismos. Los derivados pueden ser, por ejemplo, ésteres, cloruros de ácido o anhídridos del ácido dicarboxílico.

35 En una forma de realización especialmente preferida, al menos un ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático seleccionado del grupo formado por el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido dodecandióico, el ácido tetradecandióico y sus mezclas.

40 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados se seleccionan preferiblemente del grupo formado por el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido furandicarboxílico, sus anhídridos y ésteres metílicos, y sus mezclas.

45 En una forma de realización preferida, el o los ácidos grasos dimeros son dimeros de ácidos grasos de la fórmula general $C_nH_{2n+1}COOH$, donde n es un número entero de 4 a 33, preferiblemente de 7 a 17. Además de los ácidos grasos dimeros, se utilizan preferiblemente sus derivados, que se obtienen, por ejemplo, hidrogenando o destilando el ácido graso dímero correspondiente. Además, el ácido graso se selecciona preferiblemente del grupo formado por el ácido cárico, el ácido caprílico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, los derivados de estos ácidos grasos y sus mezclas.

50 El al menos un triglicérido se selecciona preferiblemente o se deriva de un compuesto seleccionado del grupo formado por aceite de soja, aceite de linaza, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de colza, aceite de nuez de Brasil, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de anacardo, aceite de pescado, aceite de ricino, aceite de tall oil, aceite de coco, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de oliva y mezclas de los mismos. Se da preferencia especial al triglicérido designado seleccionado del grupo formado por aceite de ricino, aceite de soja y derivados de estos compuestos. Además, también pueden utilizarse triglicéridos sintéticos o producidos biotecnológicamente.

55 La composición adhesiva según la invención contiene además un compuesto con terminación NCO. Preferiblemente, el compuesto con terminación NCO se selecciona del grupo formado por 1,5-naftilendiisocianato (NDI), diisocianato de 2,4'- o 4,4'-difenilmetano (MDI), isómeros del diisocianato de toluenileno (TDI), triisocianato de metilentrifenilo (MIT), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de tetrametilxililo (TMXDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianato de xililo (XDI), hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de pentametileno (PDI) y diisocianato de dicitlohexilmetano, así como mezclas de los mismos.

60 En una forma de realización preferida, el compuesto con terminación NCO se utiliza en forma de oligómeros, en particular trimeros, o en forma de polímeros. Se utiliza de forma especialmente preferente el compuesto con terminación NCO en forma de prepolímeros, que se obtienen mediante la reacción de un exceso de un poliisocianato con un compuesto que lleva grupos OH y/o grupos NH. Los poliisocianatos pueden ser, por ejemplo, los mencionados anteriormente. Como compuestos que llevan grupos NH se pueden utilizar, por ejemplo, polieteraminas.

Se prefiere especialmente una forma de realización de la presente invención en la que el compuesto que contiene grupos NCO también se produce a partir de materias primas renovables. Por lo tanto, son especialmente preferibles compuestos como, por ejemplo, el diisocianato de pentametileno. Preferiblemente, el diisocianato de pentametileno se utiliza como trímero.

5 La composición adhesiva de la invención contiene al menos un poliéster polioles a base de betulina en una cantidad de entre el 20 y el 90 % en peso, preferiblemente entre el 30 y el 80 % en peso, de especial preferencia, entre el 40 y el 60 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de la composición adhesiva sin disolventes.

10 En una forma de realización aún más preferida, la composición adhesiva según la invención contiene el compuesto con terminación NCO en una cantidad del 10 al 80 % en peso, preferiblemente del 20 al 70 % en peso, especialmente del 30 al 60 % en peso, en cada caso referido al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.

15 En una forma de realización preferida, la composición adhesiva según la invención tiene una proporción de materias primas renovables del 50 al 100 % en peso, preferiblemente del 60 al 95 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.

20 Se descubrió sorprendentemente que la composición adhesiva según la invención presenta una procesabilidad especialmente ventajosa cuando la proporción de grupos NCO con respecto a los grupos OH en la composición no es superior a 1:6. Por lo tanto, es preferible una forma de realización de la composición adhesiva según la invención en la que la composición adhesiva tenga una relación NCO:OH de 1 a 5, preferiblemente de 1,2 a 3.

25 Se imponen requisitos especialmente estrictos a los envases de alimentos y a las sustancias utilizadas en su fabricación. Además de las propiedades mecánicas, se da prioridad a los aspectos sanitarios. En el marco de la presente invención, se descubrió sorprendentemente que el uso de un poliol de poliéster a base de betulina puede prevenir la formación de los llamados ciclos críticos migrables. Por ciclos críticos migrables se entienden compuestos capaces de migrar del material de embalaje al producto envasado, por ejemplo, un alimento, y que, por tanto, tienen un potencial nocivo para la salud. Por lo tanto, se prefiere una forma de realización de la composición adhesiva según la invención en la que la proporción de componentes críticos migrables en la composición adhesiva sea inferior a 300 ppm, preferiblemente inferior a 200 ppm y de especial preferencia, inferior a 50 ppm, en donde las ppm indican proporciones en peso y los datos se refieren al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.

30 La consistencia de la composición adhesiva según la invención puede adaptarse a los requisitos correspondientes, por ejemplo, añadiendo disolventes adecuados. En una forma de realización preferida, la composición según la invención también contiene uno o varios disolventes.

35 Sin embargo, teniendo en cuenta los importantes requisitos ecológicos y económicos asociados al uso de disolventes orgánicos en particular, es preferible prescindir del uso de disolventes. Por lo tanto, es preferible una forma de realización en la que la composición adhesiva de la invención no contenga disolventes. Además, se descubrió sorprendentemente que se puede prescindir total o parcialmente del uso de disolventes si se seleccionan adecuadamente las propiedades del poliéster polioles utilizado. En este contexto, se prefiere una forma de realización de la composición adhesiva según la invención en la que el poliol de poliéster utilizado a base de betulina tenga un índice de OH de 5 a 200 mg KOH/g, preferiblemente de 20 a 140 mg KOH/g. De acuerdo con la invención, el índice de hidroxilo (índice OH) se considera una medida del número de grupos hidroxilo libres en una cantidad de referencia definida. El índice OH puede determinarse experimentalmente mediante titulación potenciométrica o mediante titulación ácido-base.

40 La composición adhesiva según la invención puede utilizarse como sistema de un componente (1K) o como sistema de dos componentes (2K). Estos sistemas se caracterizan porque la reticulación y, por lo tanto, el endurecimiento del adhesivo se produce mediante una reacción de los grupos NCO, por lo que también se denominan adhesivos reactivos.

45 Los sistemas 1K se caracterizan porque sus componentes principales son prepolímeros de poliuretano que todavía tienen grupos NCO libres. En una forma de realización preferida, la composición adhesiva de la invención es un sistema de un componente en el que los prepolímeros de poliuretano se obtienen mediante la reacción de al menos un poliéster polioles a base de betulina con al menos un compuesto con terminación NCO.

50 Los sistemas 2K se caracterizan por incluir un componente con al menos un compuesto que contiene grupos NCO y un segundo componente con al menos un compuesto que actúa como reticulante y que tiene al menos dos grupos funcionales que reaccionan con grupos NCO, en los que los componentes se combinan justo antes de su aplicación. En una forma de realización preferida, la composición adhesiva según la invención es un sistema de dos componentes. En una forma de realización preferida, el poliéster poliol a base de betulina constituye un componente y el compuesto con terminación NCO constituye el segundo componente. En una forma de realización alternativa preferida, el poliéster poliol a base de betulina se transforma con un compuesto de isocianato en un compuesto de

terminación NCO, que entonces representa un primer componente, mientras que como segundo componente se utiliza un compuesto de poliol.

En una forma de realización preferida, la composición adhesiva de acuerdo con la invención contiene disolventes, no contiene disolventes o es una dispersión.

La composición adhesiva según la invención puede contener además otros componentes, como por ejemplo un agente adhesivo. El agente adhesivo es preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo de los alcoxisilanos. Puede tratarse de silanos organofuncionales, como silanos con función (met)acriloxi, epoxi, amina o silanos sustituidos no reactivos.

En una forma de realización alternativa, el agente adhesivo se selecciona preferiblemente entre compuestos que contienen grupos sulfonimida y/o amidosulfonato. Los compuestos que contienen grupos sulfonimida son compuestos que contienen una estructura $\text{SO}_2\text{-NH-C(O)}$. Estos compuestos tienen preferiblemente un peso molecular inferior a 500 g/mol, calculándose el peso molecular sobre la base de la estructura molecular y determinándose experimentalmente por espectrometría de masas.

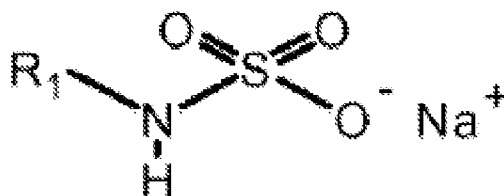
En una forma de realización preferida, el agente adhesivo con estructura de sulfonimida o estructura de amidosulfonato es uno o varios de los siguientes compuestos I a VI.

I) $\text{R}_1\text{-NH-SO}_3\text{H}$ y sus sales con $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ con $n = 1$ a 10, ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido por alquilo;

II) $\text{R}'_4\text{-SO}_2\text{-NH-C(O)-R}_4$ con $\text{R}_4, \text{R}'_4 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ con $n = 1$ a 10, ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido por alquilo; o con R_4 y R'_4 que forman un puente C_2 o C_3 común, puente C_2 o C_3 , en su caso sustituido por un grupo alquilo, como componente de un anillo de 5 o 6 miembros alifático o aromático, en el que R_4 y R'_4 son iguales o diferentes;

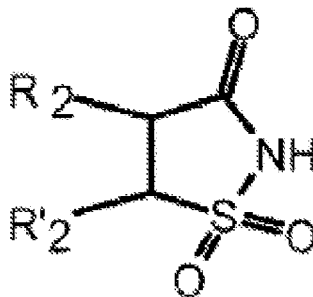
III) $\text{R}'_5\text{-O-SO}_2\text{-NH-C(O)-R}_5$ con $\text{R}_5, \text{R}'_5 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ con $n = 1$ a 10, ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido por alquilo; o con R_4 y R'_4 que forman un puente C_2 o C_3 común, puente C_2 o C_3 , en su caso sustituido por un grupo alquilo, como componente de un anillo de 5 o 6 miembros alifático o aromático, en el que R_5 y R'_5 son iguales o diferentes;

IV)



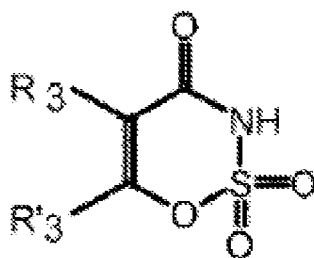
con R_1 como se define en I).

V)



con $\text{R}_2, \text{R}'_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ con $n = 1$ a 10, ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido por alquilo; o con R_2 y R'_2 que forman un puente C_2 o C_3 común, sustituido o no por alquilo, como componente de un anillo de 5 o 6 miembros alifático o aromático, en el que R_2 y R'_2 son iguales o diferentes;

VI)



con R_3 , $R'_3 = C_nH_{2n+1}$ con $n = 1$ a 10 , ciclohexilo, fenilo, ciclohexilo o fenilo sustituido por alquilo; o con R_3 y R'_3 que forman un puente C_2 o C_3 común, puente C_2 o C_3 , en su caso sustituido por un grupo alquilo, como componente de un anillo de 5 o 6 miembros alifático o aromático, en el que R_3 y R'_3 son iguales o diferentes.

En particular, se utilizan amidosulfonatos sustituidos como agentes adhesivos en la composición adhesiva de la invención, como el ciclohexilamidosulfonato, benzensulfimidas sustituidas o no sustituidas (sulfimidas de ácido benzoico) como el 1,2-bencisotiazol-3(2H)-on-1,1-dióxido, o 2,2-dióxido de 3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona (1,2,3-oxatiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido) como 6-metil-3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona-2,2-dióxido.

Además, también pueden utilizarse como agentes adhesivos mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

En una forma de realización preferida, la composición adhesiva de la invención puede contener otros componentes y aditivos. Estos otros componentes y aditivos son preferiblemente plastificantes, catalizadores, resinas, estabilizadores, pigmentos y/o rellenos.

El catalizador es preferiblemente un compuesto metálico de Sn, Ti, Fe, Zn, Bi, Hg, Pb o de aminas terciarias.

El catalizador preferido es el titanato, como el titanato de tetrabutilo y el titanato de tetrapropilo, los carboxilatos de estaño, como el dilaurato de dibutilestaño (DBTL), el diacetato de dibutilestaño, el octoato de estaño, los óxidos de estaño, como el óxido de dibutilestaño y el óxido de dioctilestaño, compuestos organoaluminio como el aluminio trisacetalacetato, el aluminio trisetilacetato, compuestos quelantes como el titanio tetraacetilacetato, compuestos aminos como la trietilendiamina, la guanidina, la difenilguanidina, el 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina, 2-etil-4-metilimidazol, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undecano-7 (DBU), 1,4-diazabicyclooctano (DABCO), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, N,N-dimetilpiperazina, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, dimorfolinodimetiléter, dimorfolinodietiléter (DMDEE) y mezclas de los mismos.

La cantidad de catalizador se sitúa preferiblemente entre el 0,01 y el 5 % en peso, especialmente entre el 0,05 y el 2 % en peso, en relación con el peso total de la composición adhesiva sin disolventes.

En la industria del envasado de alimentos se utilizan principalmente sustratos en forma de láminas, como láminas metálicas o láminas de plástico. Los adhesivos utilizados en este contexto se denominan adhesivos de laminación o de revestimiento. En una forma de realización preferida, la composición adhesiva de la invención es una composición adhesiva de revestimiento. En una forma de realización aún más preferida, la composición adhesiva de la invención es una composición adhesiva de laminación.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la composición adhesiva de la invención. El procedimiento de la presente invención comprende los siguientes pasos:

a) preparación de una mezcla que contenga

i) betulina en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso,

ii) ácido dicarboxílico en una cantidad del 5 al 45 % en peso, preferiblemente del 8 al 40 % en peso; y

iii) triglicérido en una cantidad del 20 al 80 % en peso, preferiblemente del 40 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las unidades monoméricas,

b) hacer reaccionar el producto de reacción obtenido de la mezcla en el paso a) con un compuesto con terminación NCO.

En una forma de realización preferida, el producto obtenido por la reacción en el paso b) se hace reaccionar en un paso posterior con otro componente de polioli para obtener la composición adhesiva de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es un adhesivo que puede obtenerse mediante el curado de la composición adhesiva de acuerdo con la invención. Se descubrió sorprendentemente que la combinación de los componentes de la composición adhesiva según la invención permite un curado energéticamente eficiente a bajas temperaturas. Por lo tanto, se prefiere una forma de realización en la que el curado de la composición adhesiva de la invención se produce a menos de 80 °C, preferiblemente a menos de 60 °C, de especial preferencia, a menos de 40 °C y, en particular, a temperatura ambiente.

El adhesivo de la invención es especialmente adecuado para pegar sustratos en forma de lámina. Un parámetro importante en este tipo de aplicación es la adhesión de la unión, que presenta el material pegado y, por lo tanto, el adhesivo. En una forma de realización preferida, el adhesivo de la invención tiene una adhesión de unión de más de 2,0 N/15 mm, preferiblemente más de 3,0 N/15 mm, en la que la adhesión de unión se determinó de acuerdo con la norma DIN 53357. Se descubrió sorprendentemente que estos valores también se pueden lograr bajo carga, por ejemplo, después de la esterilización y la esterilización de bolsas. La esterilización puede realizarse, por ejemplo, mediante radiación UV, calor o vapor. Se descubrió sorprendentemente que la adhesión compuesta también puede lograrse con materiales de relleno agresivos, como los que contienen ácido oleico.

La composición adhesiva y el adhesivo según la presente invención son especialmente adecuados para pegar sustratos en forma de lámina, en particular para la fabricación de envases de alimentos. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de la composición adhesiva según la invención y/o del adhesivo según la invención como adhesivo de laminación y/o revestimiento. En una forma de realización preferida, la composición adhesiva según la invención y/o el adhesivo según la invención se utilizan para pegar sustratos en forma de lámina.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para pegar al menos dos sustratos, en el que se aplica la composición adhesiva de la invención a al menos un sustrato y, a continuación, se unen los al menos dos sustratos. En una forma de realización preferida, al menos uno de los sustratos tiene una superficie metálica o una superficie impresa. En otra forma de realización preferida, los al menos dos sustratos son sustratos en forma de lámina, preferiblemente láminas metálicas y/o láminas de plástico.

Como materiales de lámina, en el procedimiento de la invención se utilizan preferiblemente láminas flexibles. Además de las láminas metálicas, como las de aluminio, se utilizan también plásticos termoplásticos en forma de láminas, como poliolefinas, polietileno (PE) o polipropileno (PP, CPP, OPP), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), poliéster como PET, poliamida, polímeros naturales como celofán o papel. Los materiales de lámina utilizados pueden modificarse superficialmente antes de su uso, por ejemplo, modificando los polímeros con grupos funcionales o mediante tratamiento corona o plasma o flameado. Además, pueden contener componentes adicionales, como pigmentos y colorantes. El material de lámina también puede incluir capas espumadas.

En una forma de realización preferida, la cantidad de adhesivo que se aplica es de 1 a 100 g/m², preferiblemente de 2 a 70 g/m².

En una forma de realización preferida, los sustratos pueden someterse a un tratamiento previo si es necesario y/o los dos sustratos pueden unirse a presión.

Otro objeto de la presente invención es un artículo que comprende la composición adhesiva de la invención o el adhesivo de la invención. En una forma de realización preferida, el artículo puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención. Preferiblemente, el artículo es un sustrato multicapa, en particular para envases de alimentos y productos farmacéuticos.

La presente invención se ilustra con más detalle en los ejemplos siguientes, que no deben entenderse como una limitación del concepto de la invención.

Ejemplos:

La tabla 1 muestra la composición de monómeros de un poliéster polioles tal y como se utiliza en la composición adhesiva de la invención, indicando en cada caso las cantidades en gramos. Las indicaciones entre paréntesis indican las proporciones en % en moles.

Tabla 1:

Monómero	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Betulina	64,78 g (30,5 % en moles)	75,78 (17,8 % en moles)
Aceite de ricino	135,16 g (30,5 % en moles)	379,40 (17,8 % en moles)
Ácido esteárico	22,08 g (39 % en moles)	44,85 (39,5 % en moles)

La tabla 2 resume las propiedades seleccionadas del poliéster polioles.

Tabla 2:

	Viscosidad (140 °C)	Tg*	Polidispersidad	Índice OH	M _n
Ejemplo 1	180 mPas	-35°C	2,3	71 mg KOH/g	2508 g/mol
Ejemplo 2	100 mPas	-51 ° C	2,5	70 mg KOH/g	2984 g/mol
*T _g = temperatura de transición vítrea (DSC)					

A partir de la curva de distribución de la masa molecular, que se determinó mediante GPC, se calcularon los valores medios relativos de la masa molecular en número y en peso y, a partir de ellos, se determinó la polidispersidad.

Los poliésteres mostraron un índice de acidez de 1,8 mg KOH/g de muestra.

Los poliésteres se examinaron en ciclos migratorios. Para ello, se mezclaron muestras con diisocianato 4,4'-MDI (NCO/OH 1,43) y se vertieron sobre papel de teflón. La mezcla de reacción se dejó curar durante 14 días en la atmósfera del aire ambiente. Las películas obtenidas se procesaron y analizaron mediante el método GC-MS.

Los aductos obtenidos y una referencia se pesaron en viales de espacio de cabeza y se mezclaron con etanol al 99,8 %. A continuación, se cerraron herméticamente los recipientes y se extrajeron las muestras durante dos horas a 70 °C. De cada uno de los extractos se tomó 1 ml, se añadió el estándar interno naftalina D-8 y se midió mediante GC-MS. Se extrajo 1 g de sustancia por muestra. La identificación se realizó mediante interpretación manual de espectros. La cuantificación se realizó frente a naftalina D-8 con factor de resonancia 1 (RF = 1). No se pudieron detectar compuestos cíclicos críticos.

Los poliésteres se transformaron con un compuesto con terminación NCO, seleccionando una relación NCO/OH de 2,32. Como compuesto con terminación NCO se utilizó el componente NCO Loctite Liofol LA 7371, disponible en el mercado, así como una mezcla de trimer de pentametilendiisocianato (trimero PDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI) y aminosilano, denominado en la tabla como trimero PDI.

Las propiedades mecánicas de los adhesivos se probaron de la siguiente manera:

Los sustratos a recubrir (compuesto PET/aluminio y polipropileno (PP)) se formatearon al tamaño DIN A4. A continuación, se fijó la lámina de soporte de PET/Al sobre una base plana y se aplicó la composición adhesiva con una rasqueta sobre la cara de aluminio del compuesto previo. La lámina de soporte recubierta se secó después durante 5 minutos a 90 °C en una estufa de secado.

Los compuestos así obtenidos se endurecieron bajo presión (8 kg) entre placas metálicas a temperatura ambiente o entre 40 y 60 °C en la estufa de secado. La adherencia de los compuestos laminados se comprobó a los 7 y a los 14 días. Además, se midió la adhesión de la unión después de la esterilización y de la esterilización de la bolsa con un material de relleno agresivo (compuesto por 0,1 % de ácido oleico, agua y almidón de maíz). Los valores determinados se resumen en la tabla 3.

Como comparación se utilizó el adhesivo Loctite Liofol LA 2760 / LA 7371 disponible en el mercado.

Tabla 3:

Adhesivo		VH14 ¹⁾		VHSt ²⁾		VHBeutei ³⁾	
Poliéster poliol	NCO	Valor	Óptica	Valor	Óptica	Valor	Óptica
Ejemplo 1	Trímero PDI	4,3	Sep	7,7	MD ⁴⁾	5,9	MD
		4,6	Sep	7,6	MD	5,8	MD
Ejemplo 1	Loctite LA 7371	4,5	Sep	6,7	MD	5,4	MD
		5,8	MD	6,9	MD	5,8	MD
Ejemplo 2	Trímero PDI	2,4	Sep	4,5	Sep ⁵⁾	2,7	Sep
		1,8	Sep	4,4	Sep	2,5	Sep

ES 3 014 050 T3

(continuación)

Ejemplo 2	Loctite LA 7371	3,1 2,2	Sep Sep	3,8 4,4	Sep Sep	2,3 3,1	Sep Sep
Comparación	Loctite LA 7371	2,4	Sep	5,3	Sep	0,0	delam ⁶⁾
1) Adherencia de la unión después de 14 días 2) Adhesión de la unión después de la esterilización (131 °C/45 min) 14 días 3) Adhesión de la unión después de la esterilización de la bolsa (131 °C/30 min) 14 días; almidón de maíz/ácido oleico (0,1 %) 4) MD: Expansión del material 5) Sep.: Separación 6) Delam: Delaminación							

Como se puede ver en la tabla 3, con el adhesivo de la invención se obtuvieron buenas uniones adhesivas incluso bajo carga, algo que no se pudo conseguir con los adhesivos convencionales basados en poliol de poliéster.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que comprende
 - a) al menos un poliéster poliol a base de betulina; y
 - b) al menos un compuesto con terminación NCO, en donde el poliéster poliol se obtiene a partir de una mezcla de reacción que comprende las siguientes unidades monoméricas:
 - i) betulina en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso,
 - ii) ácido dicarboxílico en una cantidad del 5 al 45 % en peso, preferiblemente del 8 al 40 % en peso; y
 - iii) triglicérido en una cantidad del 20 al 80 % en peso, preferiblemente del 40 al 70 % en peso, en cada caso referido al peso total de las unidades monoméricas, caracterizado porque la proporción de poliéster poliol a base de betulina es del 20 al 90 % en peso, referido al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.
2. Composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el ácido dicarboxílico se selecciona del grupo formado por ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido furandicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ortofosfórico y mezclas de los mismos.
3. Composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el triglicérido se selecciona del grupo formado por aceite de soja, aceite de linaza, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de colza, aceite de nuez de Brasil, aceite de ricino, aceite de semilla de uva, aceite de canola, aceite de germen de maíz, aceite de anacardo, aceite de pescado, aceite de ricino, aceite de tall oil, aceite de coco, aceite de palma, aceite de semilla de palma, aceite de oliva y mezclas de los mismos y sus derivados, así como triglicéridos sintéticos o producidos por biotecnología.
4. Composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el compuesto con terminación NCO se selecciona del grupo formado por diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4'- o 4,4'-difenilmetano (MDI), isómeros del diisocianato de toluenilo (TDI), triisocianato de metilentrifenilo (MIT), MDI hidrogenado (H12MDI), diisocianato de tetrametilxililo (TMXDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianato de xilileno (XDI), hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de pentametileno (PDI), diisocianato de dicitlohexilmetano y mezclas de los mismos.
5. Composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de poliéster poliol a base de betulina es del 30 al 80 % en peso, de especial preferencia, del 40 al 60 % en peso, en cada caso referido al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.
6. Composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de compuesto de terminación NCO es del 10 al 80 % en peso, preferiblemente del 20 al 70 % en peso, de especial preferencia, del 30 al 60 % en peso, en cada caso referido al peso total de la composición adhesiva sin disolventes.
7. Composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición tiene una relación NCO:OH de 1 a 5, preferiblemente de 1,2 a 3.
8. Procedimiento para la preparación de una composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende los pasos siguientes:
 - a) preparación de una mezcla que contenga
 - i) betulina en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferiblemente del 25 al 35 % en peso,
 - ii) ácido dicarboxílico en una cantidad del 5 al 45 % en peso, preferiblemente del 8 al 40 % en peso; y
 - iii) triglicérido en una cantidad del 20 al 80 % en peso, preferiblemente del 40 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las unidades monoméricas,
 - b) hacer reaccionar el producto de reacción obtenido de la mezcla en el paso a) con un compuesto con terminación NCO, caracterizado porque la proporción de poliéster poliol a base de betulina es del 20-90 % en peso, en relación con el peso total de la composición adhesiva sin disolventes.
9. Adhesivo que puede obtenerse mediante el curado de una composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Uso de una composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o de un adhesivo de acuerdo con la reivindicación 9 como adhesivo de laminación.
11. Artículo que comprende una composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o un adhesivo de acuerdo con la reivindicación 9.

12. Procedimiento para pegar al menos dos sustratos, caracterizado porque se aplica a al menos un sustrato una composición adhesiva de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, se unen los al menos dos sustratos.