



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 788**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C09J 175/16** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05794348 .2**

96 Fecha de presentación : **30.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1812489**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54

Título: **Adhesivo de laminación, laminado que lo incluye y método de fabricación de un laminado.**

30

Prioridad: **03.09.2004 US 934266**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2011**

73

Titular/es: **H.B. FULLER COMPANY**  
**1200 Willow Lake Boulevard**  
**P.O. Box 64683**  
**St. Paul, Minnesota 55164-0683, US**

72

Inventor/es: **Bushendorf, Paula, T. y**  
**Voss, Peter, A.**

74

Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 365 788 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

Adhesivo de laminación, laminado que lo incluye y método de fabricación de un laminado

5 **Antecedentes**

[0001] La invención se refiere a la preparación de adhesivos de laminación de curado dual, y a los laminados que los incluyen.

10 [0002] Los materiales flexibles de envasado se usan extensamente en una variedad de sectores entre los que se incluye el del envasado de comestibles. Los envases flexibles están a menudo hechos a base de laminados peliculares en los cuales una capa de adhesivo de laminación está dispuesta entre una primera película (como p. ej. una película de tereftalato de polietileno, de poliamida o de celofán) y una segunda película. En el envasado de comestibles se usan a menudo laminados porque una deseada propiedad pelicular no puede lograrse con una única capa o un único tipo de película. Combinando en forma de un laminado películas que tengan distintas propiedades, puede lograrse una deseada propiedad o combinación de propiedades.

15 [0003] Los laminados se hacen típicamente para que tengan una fuerte unión curada que sea resistente a las tensiones de delaminación que resultan de las diferencias de módulo de las láminas, así como a las tensiones añadidas que son impuestas al usarse el laminado, incluyendo su exposición al calor, al frío y a la humedad. Los sustratos que se usan en los laminados para comestibles a menudo incluyen superficies metalizadas y/o tienen una baja tensión superficial, con la cual es difícil formar una unión fuerte.

20 [0004] Han sido desarrollados varios adhesivos que están destinados a ser usados en la preparación de laminados y entre los que se incluyen adhesivos basados en solvente, adhesivos basados en agua, adhesivos de dos componentes sin solvente y adhesivos curables por radiación. Los solventes orgánicos tales como la metiletilcetona, el acetato de etilo y los alcoholes, que se usan en algunos adhesivos de laminación, tienden a ser inflamables y pueden plantear problemas medioambientales. Por consiguiente es deseable usar adhesivos de laminación sin solvente. Los adhesivos de laminación basados en agua, que a menudo incluyen dispersiones acuosas de poliuretano y otros componentes, requieren un gasto de calor para eliminar el agua.

25 [0005] Debido al hecho de que los adhesivos de laminación de dos componentes convencionales a menudo requieren un almacenamiento por espacio de un prolongado periodo de tiempo antes de poder presentar una resistencia suficiente para permitir la manipulación y el adicional procesamiento, se han hecho varios esfuerzos para reducir la velocidad de curado para los adhesivos de laminación. Los campos en los que se han centrado los esfuerzos recientes incluyen a los de las composiciones de adhesivo curables por haz electrónico y las composiciones de adhesivo curables por luz ultravioleta (UV). A pesar de que el curado por radiación pueden incrementar la velocidad de curado, los procedimientos que hacen uso de tales técnicas no siempre producen un adhesivo y/o un laminado con propiedades adecuadas. La radiación de haz electrónico, por ejemplo, puede en contra de lo deseable deteriorar las propiedades de termosellado de ciertas películas.

30 [0006] La WO 02/34858 da a conocer un adhesivo de laminación de curado dual que incluye a un prepolímero de poliuretano (A) preparado a partir de poliisocianato monomérico (a), un poliol (b), opcionalmente un compuesto (c) que contiene al menos un grupo funcional polimerizable por irradiación y al menos un átomo de hidrógeno ácido (como p. ej. un (metacrilato) de hidroxialquilo) y opcionalmente al menos un compuesto de organosilicio (d), a un compuesto (B) que incluye un grupo funcional que es polimerizable por irradiación, opcionalmente a un fotoiniciador (C), y opcionalmente a un endurecedor (D). El endurecedor (D) puede ser un poliol. No se le añade al prepolímero de poliuretano (A) poliisocianato monomérico adicional alguno.

50 **Breve exposición de la invención**

[0007] En un aspecto, la invención presenta un método de fabricación de un laminado que incluye los pasos de: a) preparar una composición de adhesivo, donde la preparación incluye la operación de combinar una primera parte que incluye monómero de poliisocianato y prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, incluyendo la primera parte al menos un 10% en peso de grupos isocianato-funcionales, una segunda parte que incluye poliol, y opcionalmente una tercera parte, incluyendo fotoiniciador al menor uno de los miembros del grupo que consta de la primera parte, la segunda parte y la tercera parte opcional; b) recubrir un primer sustrato flexible con la composición de adhesivo; c) exponer a la composición de adhesivo a radiación para curar parcialmente la composición de adhesivo; y d) poner a la composición de adhesivo en contacto con un segundo sustrato flexible.

60 [0008] En una realización, la primera parte incluye al menos un 15% en peso del monómero de poliisocianato. En otra realización, la primera parte incluye al menos un 30% en peso del monómero de poliisocianato. En otras realizaciones, la exposición tiene lugar antes de poner a la composición de adhesivo en contacto con el segundo sustrato flexible. En

algunas realizaciones, la exposición tiene lugar tras haber puesto a la composición de adhesivo en contacto con el segundo sustrato flexible.

5 **[0009]** En otra realización, la composición de adhesivo presenta una viscosidad que va desde 250 mPa·seg. hasta 5000 mPa·seg. (desde 250 centipoises hasta 5000 centipoises) a una temperatura de 18°C a 77°C (de 65°F a 170°F).

10 **[0010]** En algunas realizaciones, el recubrimiento incluye el paso de aplicar como recubrimiento la composición de adhesivo a razón de un peso de recubrimiento de 0,8 g/m<sup>2</sup> a 6,5 g/m<sup>2</sup> (de 0,5 libras por cada 3000 pies cuadrados a 4 libras por cada 3000 pies cuadrados).

15 **[0011]** En otras realizaciones, la composición de adhesivo presenta una resistencia al cizallamiento del solapamiento de al menos 3,8 g/cm<sup>2</sup> (25 g/pulgada<sup>2</sup>) tras exposición a la radiación. En una realización, la composición de adhesivo presenta una resistencia al cizallamiento del solapamiento de al menos 15,3 g/cm<sup>2</sup> (100 g/pulgada<sup>2</sup>) tras exposición a la radiación.

20 **[0012]** En otras realizaciones, la composición de adhesivo incluye de un 5% en peso a un 70% en peso del prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, al menos un 7% en peso del monómero de poliisocianato, de un 30% en peso a un 95% en peso del polioliol, y de un 0,2% en peso a un 10% en peso del fotoiniciador. En otra realización, la primera parte de la composición de adhesivo incluye de un 40% en peso a un 90% en peso del prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, y de un 10% en peso a un 60% en peso del monómero de poliisocianato. En algunas realizaciones, la primera parte de la composición de adhesivo incluye de un 10% en peso a un 20% en peso de grupos isocianato-funcionales. En otras realizaciones, la primera parte incluye de aproximadamente un 0,5% en peso a un 20% en peso de grupos polimerizables por radiación. En una realización, la primera parte incluye de un 1% en peso a un 10% en peso de grupos polimerizables por radiación.

25 **[0013]** En otras realizaciones, la primera parte y la segunda parte están combinadas en cantidades tales que la relación estequiométrica de grupos isocianato (NCO) a grupos hidroxilo (OH) (NCO:OH) es de 1:1 a 2:1.

30 **[0014]** En algunas realizaciones, el prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional incluye el producto de reacción de a) un prepolímero de poliuretano e isocianato que incluye al producto de reacción de I) polioliol y II) isocianato, y b) (met)acrilato hidroxifuncional. En una realización, el acrilato hidroxifuncional incluye (met)acrilato de hidroxialquilo. En otra realización, el acrilato hidroxifuncional incluye acrilato de hidroxietilo.

35 **[0015]** En otras realizaciones, el polioliol incluye a los miembros del grupo que consta de poliesterpolioliol, polieterpolioliol o una mezcla de los mismos. En una realización, el polioliol tiene una funcionalidad de al menos 2. En otras realizaciones, el polioliol tiene una funcionalidad de no más de 3.

40 **[0016]** En algunas realizaciones, la composición de adhesivo incluye de un 20% en peso a un 95% en peso de polioliol. En otra realización, la composición de adhesivo incluye de un 30% en peso a un 70% en peso de polioliol.

45 **[0017]** En otras realizaciones, la composición de adhesivo incluye de un 30% en peso a un 70% en peso del prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional. En algunas realizaciones, la composición de adhesivo incluye de un 20% en peso a un 60% en peso del prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional.

50 **[0018]** En una realización, el fotoiniciador es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dialcoxiacetofenonas, hidroxialquilfenilcetonas, éteres de benzoína, acetales de benzoína, óxidos de acilfosfina y combinaciones de los mismos. En otra realización, el fotoiniciador incluye a un fotoiniciador hidroxilo-funcional.

55 **[0019]** En una realización, al menos uno de los sustratos flexibles primero y segundo es una película de polímero. En algunas realizaciones, al menos uno de los sustratos flexibles primero y segundo es un folio metálico.

60 **[0020]** En otras realizaciones, al menos uno de los miembros del grupo que consta del primer sustrato flexible y del segundo sustrato flexible incluye a los miembros del grupo que consta de tereftalato de polietileno, polipropileno, polietileno, polipropileno metalizado, tereftalato de polietileno metalizado, nilón y folio metálico.

**[0021]** En una realización, el método de fabricación de un laminado incluye los pasos de a) recubrir un primer sustrato flexible con una composición de adhesivo que incluye prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, al menos un 7% en peso de monómero de poliisocianato, polioliol y fotoiniciador, b) exponer la composición de adhesivo a radiación para curar parcialmente la composición de adhesivo, y c) poner a la composición de adhesivo en contacto con un segundo sustrato flexible.

**[0022]** En otra realización, el método de fabricación de un laminado incluye los pasos de a) preparar una composición de adhesivo, incluyendo la preparación el paso de combinar una primera parte que incluye prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional y al menos un 15% en peso de monómero de poliisocianato, y una segunda parte que incluye

poliol, incluyendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de la primera parte y la segunda parte un fotoiniciador, b) recubrir un primer sustrato flexible con la composición de adhesivo, c) exponer la composición a radiación para curar parcialmente la composición, y d) poner a la composición de adhesivo en contacto con un segundo sustrato flexible.

5

**[0023]** En otras realizaciones, el método de fabricación de un laminado incluye los pasos de a) preparar una composición de adhesivo, incluyendo la preparación el paso de combinar prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, monómero de poliisocianato, incluyendo la combinación del prepolímero y del monómero al menos un 10% en peso de grupos isocianato-funcionales sobre la base del peso combinado del prepolímero y del monómero de poliisocianato, poliol y fotoiniciador, b) recubrir un primer sustrato flexible con la composición de adhesivo, c) exponer la composición de adhesivo a radiación para curar parcialmente la composición de adhesivo, y d) poner a la composición de adhesivo en contacto con un segundo sustrato flexible.

10

**[0024]** En otro aspecto, la invención presenta un laminado que incluye una composición de adhesivo que incluye al producto de reacción de prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, monómero de poliisocianato, incluyendo la combinación del prepolímero y del monómero al menos un 10% en peso de grupos isocianato-funcionales sobre la base del peso combinado del prepolímero y del monómero de poliisocianato, poliol y fotoiniciador, un primer sustrato flexible y un segundo sustrato flexible, estando el primer sustrato flexible unido al segundo sustrato flexible por medio de la composición de adhesivo.

15

20

**[0025]** En una realización, el laminado incluye una composición de adhesivo que incluye al producto de reacción de un prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, monómero de poliisocianato, poliol y fotoiniciador, un primer sustrato flexible y un segundo sustrato flexible, estando el primer sustrato flexible unido al segundo sustrato flexible por medio de la composición de adhesivo, presentando la composición de adhesivo un pelado destructivo para al menos uno de los miembros del grupo que consta de los sustratos primero y segundo.

25

**[0026]** En otros aspectos, la invención presenta un envase que incluye a) a un artículo alimentario, y b) a un laminado como el aquí descrito que rodea al menos parcialmente al artículo alimentario.

30

**[0027]** La invención presenta un método de fabricación de un laminado en el cual el adhesivo del laminado presenta una resistencia antes del curado que es suficiente para permitir la manipulación y el adicional procesamiento antes de ser totalmente curado dicho laminado. La invención también presenta un método de fabricación de un laminado para comestibles en el cual el adhesivo del laminado presenta una mayor velocidad de curado con respecto a los adhesivos de laminación de dos componentes que existen para comestibles. Como resultado de ello, el periodo de almacenamiento que se requiere antes de que pueda ser usado el laminado se ve reducido con respecto a los procedimientos de fabricación que hacen uso de los existentes adhesivos para laminados para comestibles. Por añadidura, debido al hecho de que el laminado puede ser sometido a adicional procesamiento relativamente pronto tras haber sido preparado, se ven reducidas las necesidades de almacenamiento que van asociadas al laminado con respecto a las necesidades que deben satisfacerse para los existentes adhesivos de dos componentes para laminados para comestibles. La relativamente alta velocidad de curado del adhesivo también hace que disminuya y pueda impedir que se produzca el fenómeno en virtud del cual el adhesivo rezuma a través de las picaduras que estén posiblemente presentes en las capas peliculares y forma manchas con la tinta que esté presente en una o varias de las capas peliculares del laminado. La composición de adhesivo también tiene una viscosidad a la temperatura de recubrimiento que proporciona un buen empapamiento en los varios sustratos que se usan en los laminados.

40

45

**[0028]** La composición de adhesivo también presenta una buena adherencia a los sustratos difíciles de adherir, entre los que se incluyen, p. ej., los sustratos metalizados y los sustratos que presentan una baja tensión superficial, es decir, una tensión superficial de menos de 34 dinas/cm<sup>2</sup>.

50

**[0029]** Otras características y ventajas quedarán de manifiesto a la luz de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas y a la luz de las reivindicaciones.

## Glosario

55

**[0030]** Con referencia a la invención, las expresiones siguientes tienen los significados que se exponen a continuación: La expresión "(met)acrilato" se refiere a acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos. La expresión "curado dual" se refiere a una composición cuyo curado se hace mediante dos mecanismos distintos, como p. ej. radiación y una reacción entre grupo(s) isocianato-funcional(es) y grupo(s) hidroxilo.

60

## Descripción detallada

**[0031]** El método de fabricación del laminado incluye los pasos de recubrir un primer sustrato pelicular flexible con una composición de adhesivo que incluye una composición bipartita de curado dual con un 100% de sólidos, exponer la composición aplicada como recubrimiento a radiación, y poner a la composición de adhesivo en contacto con un

segundo sustrato pelicular flexible. La exposición de la composición de adhesivo a radiación puede hacerse antes o después de poner al adhesivo en contacto con el segundo sustrato pelicular flexible o bien durante dicha puesta en contacto, o bien según combinaciones de dichas alternativas. La composición de adhesivo puede ser directamente expuesta a la radiación o bien puede ser expuesta a la radiación a través de al menos uno de los sustratos, donde el sustrato es suficientemente transparente a la radiación ultravioleta. La exposición de la composición de adhesivo a la radiación inicia la polimerización por radicales libres de los grupos funcionales curables por radiación presentes en la composición, lo cual le imparte al laminado propiedades de adherencia inicial, como p. ej. resistencia antes del curado. Una reacción relativamente más lenta que implica a los grupos isocianato y los grupos hidroxilo que están presentes en la composición también se produce con el paso del tiempo y proporciona las propiedades funcionales finales de la composición de adhesivo y del laminado hecho con la misma. Sin pretender que ésta sea la única teórica válida, los presentes inventores creen que la presencia de la insaturación y la iniciación del curado por radicales libres hacen que se incremente la velocidad de curado entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo.

**[0032]** La composición de adhesivo es una composición de adhesivo de curado dual que incluye una primera parte, o Parte A, que incluye un monómero de poliisocianato y un prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación, y una segunda parte, o Parte B, que incluye poliol. La composición de adhesivo también incluye fotoiniciador, que puede estar presente en la Parte A, en la Parte B, o bien en una combinación de las mismas. Como alternativa, el fotoiniciador puede ser aportado a la composición aparte de la Parte A y de la Parte B. La Parte A y la Parte B de la composición preferiblemente se combinan para lograr una relación estequiométrica de grupos isocianato (NOC) a grupos hidroxilo (OH) (es decir, NOC:OH) de 1:1 a 2:1, de 1,2:1 a 1,6:1, o incluso de aproximadamente 1,4:1. La Parte A y la Parte B preferiblemente se combinan en cantidades tales que, antes del curado, la composición incluye al menos aproximadamente un 5% en peso, al menos aproximadamente un 30% en peso, al menos aproximadamente un 50% en peso, al menos aproximadamente un 60% en peso, no más de aproximadamente un 80% en peso, o incluso no más de aproximadamente un 70% en peso de prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación, al menos un 5% en peso, al menos un 10% en peso, no más de aproximadamente un 50% en peso, no más de aproximadamente un 40% en peso, o incluso no más de aproximadamente un 30% en peso de monómero de poliisocianato, al menos aproximadamente un 20% en peso, al menos aproximadamente un 30% en peso, no más de aproximadamente un 90% en peso, o incluso no más de aproximadamente un 70% en peso de poliol, y de un 0,2% en peso a un 10% en peso, o incluso de un 0,5% en peso a un 1% en peso de fotoiniciador.

**[0033]** Las Partes A y B de la composición se combinan mediante mezcla antes de proceder al recubrimiento. Cuando se combinan la Parte A y la Parte B, la composición preferiblemente tiene una viscosidad de 50 mPa·seg. a 5000 mPa·seg. (de 250 centipoises a 5000 centipoises) a una temperatura de 18°C a 77°C (de 65°F a 170°F). Las dos partes de la composición de curado dual reaccionan entonces entre sí a lo largo del tiempo, formando uniones intermoleculares. La velocidad a la que se produce esta reacción influencia al tiempo de empleo útil de la composición de curado dual, es decir, al periodo de tiempo durante el cual la composición puede ser aplicada como recubrimiento y usada para su finalidad prevista. Preferiblemente la composición de curado dual presenta un tiempo de empleo útil de al menos 30 minutos, o incluso de al menos 45 minutos. Como se ha indicado anteriormente, el curado de la composición de adhesivo continúa a lo largo del tiempo por medio de la reacción de los grupos isocianato del prepolímero de la Parte A y los grupos hidroxilo del poliol de la Parte B.

**[0034]** La composición de adhesivo preferiblemente presenta tras su exposición a la radiación una resistencia antes del curado que es adecuada para permitir la manipulación y el posterior procesamiento del laminado. Un método útil para medir la resistencia antes del curado es el cizallamiento del solapamiento. Preferiblemente la composición de adhesivo presenta un cizallamiento del solapamiento de al menos 3,8 g/cm<sup>2</sup> (25 gramos/pulgada cuadrada (g/pulg.<sup>2</sup>)), al menos 15,3 g/cm<sup>2</sup> (100 g/pulg.<sup>2</sup>), al menos 76 g/cm<sup>2</sup> (500 g/pulg.<sup>2</sup>), al menos aproximadamente 92 g/cm<sup>2</sup> (600 g/pulg.<sup>2</sup>), o incluso al menos aproximadamente 122,3 g/cm<sup>2</sup> (800 g/pulg.<sup>2</sup>), y una pegajosidad medida mediante el ensayo de la pegajosidad con sonda de al menos 3 g/cm<sup>2</sup> (20 g/pulg.<sup>2</sup>), al menos aproximadamente 3,8 g/cm<sup>2</sup> (25 g/pulg.<sup>2</sup>), o incluso al menos aproximadamente 4,6 g/cm<sup>2</sup> (30 g/pulg.<sup>2</sup>) tras exposición a la radiación ultravioleta. La composición de adhesivo curada también preferiblemente presenta una fuerza de pelado de al menos 9,8 g/cm lineal (25 g/pulgada lineal), o incluso una unión destructiva para el sustrato al cual está unida.

#### Parte A

**[0035]** La primera parte, o Parte A, de la composición de curado dual incluye al prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación (preferiblemente un prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional) y monómero de poliisocianato. La Parte A preferiblemente incluye al menos aproximadamente un 40% en peso, al menos aproximadamente un 50% en peso, al menos aproximadamente un 60% en peso, no más de aproximadamente un 90% en peso, o incluso no más de aproximadamente un 80% en peso de prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación, y al menos aproximadamente un 10% en peso, al menos un 15% en peso, al menos un 20% en peso, al menos un 30% en peso, al menos un 40%, no más de un 60% en peso, o incluso no más de un 50% en peso de monómero de poliisocianato.

**Prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación**

5 **[0036]** El prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación incluye grupos isocianato-funcionales y grupos funcionales curables por radiación. Los grupos funcionales están situados en ubicaciones colgantes, en ubicaciones terminales o en una combinación de las mismas en el prepolímero. Preferiblemente los grupos funcionales están situados terminalmente en el prepolímero, es decir que el prepolímero está terminado con grupos funcionales. El prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación preferiblemente incluye al menos aproximadamente un 5% en peso, al menos aproximadamente un 10% en peso, no más de aproximadamente un 20% en peso o no más de aproximadamente un 18% en peso de grupos isocianato-funcionales, y una cantidad de grupos funcionales polimerizables por radiación suficiente para proporcionar una composición que tras exposición a radiación presente una resistencia antes del curado que sea adecuada para el posterior procesamiento.

15 **[0037]** La relación de los equivalentes de grupos funcionales polimerizables por radiación a grupos isocianato en la Parte A preferiblemente es de 0,1:1 a 5:1, de 0,5:1 a 4:1, de 0,6:1 a 3:1, o incluso de aproximadamente 1:1. La funcionalidad media del prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación es preferiblemente de al menos aproximadamente 1,8, aproximadamente 2, no más de 8, o incluso no más de aproximadamente 4, y el peso molecular medio en número del prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación es preferiblemente de 200 a 10.000, de 400 a 50.000, o incluso de 600 a 2.000.

20 **[0038]** El prepolímero de poliisocianato polimerizable por radiación preferiblemente se prepara haciendo que un compuesto que incluye un hidrógeno activo y un grupo funcional polimerizable por reacción reaccione con un prepolímero de poliisocianato, preferiblemente en presencia de un exceso de isocianato. Preferiblemente se hace que el compuesto que incluye un hidrógeno activo y un grupo funcional polimerizable por radiación reaccione con el prepolímero isocianato-funcional en una cantidad tal que de un 10% a un 80%, de un 20% a un 70% o incluso de un 30% a un 60% de los grupos isocianato del prepolímero isocianato-funcional sea sustituido con el compuesto que incluye el hidrógeno activo y el grupo funcional polimerizable por radiación.

25 **[0039]** La expresión "hidrógeno activo" se refiere al hidrógeno activo en los grupos funcionales hidroxilo, amina y mercapto.

30 **[0040]** Los ejemplos de grupos funcionales polimerizables por radiación incluyen a los miembros del grupo que consta de grupos acrilato, metacrilato y alqueno (como p. ej. vinilo, alilo y hexenilo), éteres vinílicos, ésteres vinílicos, vinilamidas, ésteres maleato, ésteres fumarato y grupos estireno-funcionales y combinaciones de los mismos.

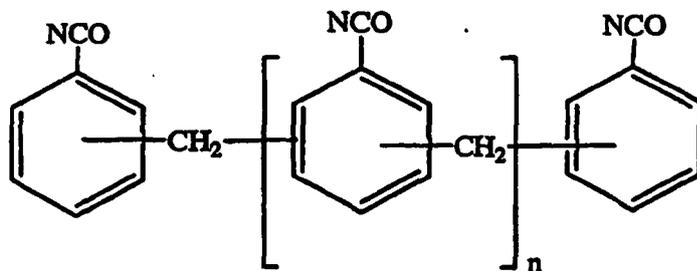
35 **[0041]** Los compuestos adecuados que incluyen un hidrógeno activo y un grupo funcional polimerizable por radiación incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo (como p. ej. acrilato de 2-hidroxietilo (HBA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo (HPA) y metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 1,3-dihidroxipropilo y acrilato y metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, 2-hidroxietilacrilamida y metacrilamida, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxí-3-feniloxipropilo, mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 2-hidroxialquilo, (met)acrilato de 4-hidroxiciclohexilo, mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de trimetilopropano, di(met)acrilato de trimetiletano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol; N-alquil-N-hidroxietilacrilamidas y metacrilamidas, hidroxietil-betacarboxietilacrilato, acrilato de hidroxihexilo y metacrilato de hidroxioctilo y mezclas de los mismos).

45 **[0042]** Hidroxietilacrilatos e hidroxipropilacrilatos útiles son suministrados comercialmente por la Dow Chemical (de Midland, Michigan) y la Osaka Organic Chemical Industry Ltd. (de Osaka, Japón). Hidroxibutilacrilatos útiles son suministrados comercialmente por la Osaka Organic Chemical Industry Ltd. Útiles acrilatos de hidroxipoliéster son suministrados comercialmente bajo la designación comercial TONE MONOMER M-100 de la Dow Chemical Company y VISCOAT 2308 de la Osaka Organic Chemical Industry Ltd. Útiles acrilatos de hidroxipoliéster son suministrados comercialmente bajo la designación comercial ARCOL R-2731 de la Bayer Chemicals (de Pittsburgh, Pennsylvania).

50 **[0043]** El prepolímero de poliisocianato es el producto de reacción de un poliisocianato y un polioli que tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol, al menos 1000 g/mol, no más de 4000 g/mol, o incluso no más de 2000 g/mol. La cantidad de poliisocianato y polioli en la mezcla de reacción es tal que la relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo es de al menos 2:1. El prepolímero de poliisocianato resultante está exento de grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol, al menos 1000 g/mol, o incluso no más de 6000 g/mol.

55 **[0044]** Los poliisocianatos que son útiles en la preparación del prepolímero de poliisocianato tienen al menos dos grupos isocianato e incluyen p. ej. isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, arilalquílicos, alquilarilílicos y aromáticos y mezclas de los mismos, diisocianatos, triisocianatos, tetraisocianatos y mezclas de los mismos.

**[0045]** Los poliisocianatos aromáticos útiles incluyen p. ej. a los miembros del grupo que consta de compuestos de diisocianato de difenilmetano (MDI), incluyendo a sus isómeros, MDI modificados con carbodiimida, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, isocianatos de metileno oligoméricos que tienen la fórmula



donde n es un entero de 2 a 5, y mezclas de los mismos; diisocianato de tolueno (TDI), incluyendo los isómeros del mismo, isómeros de diisocianato de naftaleno, isómeros de triisocianato de trifenilmetano y mezclas de los mismos.

**[0046]** Otros diisocianatos adecuados incluyen p. ej. a los miembros del grupo que consta de diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1,3-ciclohexano, MDI hidrogenado (es decir, diisocianato de dicitlohexilmetano, H<sub>12</sub>-MDI), 2,4-ciclohexanodiisocianato de metilo, 2,6-ciclohexanodiisocianato de metilo, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de 4,4'-difenilo, diisocianato de 4,4'-toluidina, diisocianato de dianilidina, diisocianato de 4,4'-difeniléter, diisocianato de 1,3-xilileno, incluyendo a los miembros del grupo que consta de 1,3-diisocianato-o-xileno, 1,3-diisocianato-p-xileno y 1,3-diisocianato-m-xileno, diisocianato de 1,4-xilileno, omega,omega'-diisocianato-1,4-dietilbenceno, isómeros de diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianatos de dialquildifenilmetano, diisocianatos de tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno y mezclas de los mismos.

**[0047]** Los ejemplos de adicionales diisocianatos adecuados incluyen a los miembros del grupo que consta de 1,2-diisocianatsetano, 1,3-diisocianatopropano, 1,2-diisocianatopropano, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano, bis(3-isocianatopropil)éter, bis(3-isocianatopropil)sulfuro, 1,7-diisocianatoheptano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 1,6-diisocianato-3-metoxihexano, 1,8-diisocianatooctano, 1,5-diisocianato-2,2,4-trimetilpentano, 1,9-diisocianatononano, éter 1,10-diisocianatopropílico de 1,4-butilglicol, 1,11-diisocianatoundecano, 1,12-diisocianatododecano, bis(isocianatohexil)sulfuro, 2,4-diisocianato-1-clorobenceno, 2,4-diisocianato-1-nitrobenceno, 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno, diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos con contenido de fósforo, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, ftalato de bisisocianatoetilo, poliisocianatos que contienen átomos halógenos reactivos (como p. ej. 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromoetilfenil-2,6-diisocianato y 3,3-bisclorometiléter-4,4'-difenildiisocianato); poliisocianatos con contenido de azufre; diisocianatos de ácidos grasos diméricos y combinaciones de los mismos. Los diisocianatos particularmente preferidos incluyen a los miembros del grupo que consta diisocianato de 2,4'-metilendifenilo y diisocianato de 4,4'-metilendifenilo.

**[0048]** Los ejemplos de triisocianatos adecuados incluyen a los miembros del grupo que consta de triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano y triisocianato de 2,4,6-tolueno. Un ejemplo de un tetraisocianato es el tetraisocianato de 4,4'-dimetil-2,2'-5,5'-difenilmetano. Otro isocianato adecuado es el poliisocianato de polimetileno y polifenileno.

**[0049]** Otros isocianatos útiles se dan a conocer p. ej. en las Patentes U.S. Núms. 6.387.449, 6.355.317, 6.221.978, 4.820.368, 4.808.255, 4.775.719 y 4.352.858, y quedan incorporados a la presente por referencia.

**[0050]** Los isocianatos aromáticos útiles que están disponibles comercialmente incluyen p. ej. a los isocianatos aromáticos que están disponibles bajo las designaciones comerciales MONDUR ML de la Bayer Chemicals (de Pittsburgh, Pennsylvania), ISONATE 50 OP e ISONATE 125M de la Dow Chemical Company (de Midland, Michigan) y LUPRANATE MI de la BASF (Alemania).

**[0051]** El polioli que se usa en la formación del prepolímero de poliisocianato tiene al menos dos grupos hidroxilo (OH) y un peso molecular medio en número de al menos 500 g/mol, al menos aproximadamente 1000 g/mol, no más de 4000 g/mol, no más de aproximadamente 2000 g/mol, de 500 g/mol a 2000 g/mol, o incluso de 500 g/mol a 1000 g/mol. Tales polioles incluyen a los miembros del grupo que consta de poliesterpolioles, polieterpolioles, policarbonatos y poliacetales.

5 [0052] Los poliesterpolioles pueden prepararse mediante policondensación de ácido y/o anhídrido con al menos un alcohol, como p. ej. mediante policondensación de ácido o anhídrido policarboxílico y poliol. Los ácidos policarboxílicos que son adecuados para ser usados en la preparación de poliesterpolioles incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de ácidos y anhídridos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos. Los ejemplos de tales ácidos y anhídridos policarboxílicos incluyen a los miembros del grupo que consta de ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ciclohexanodiácido, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos, ácido graso trimérico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico y combinaciones de los mismos.

15 [0053] Los polioles que son útiles para preparar poliesterpolioles incluyen a los miembros del grupo que consta de polioles alifáticos (como p. ej. neopentilglicol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, hexanodiol, hexanodiol, 1,7-heptanodiol, heptenodiol, heptinodiol, 1,8-octanodiol, octenodiol y octinodiol), ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y glucosa y mezclas de los mismos.

20 [0054] Los polieterpolioles que son útiles incluyen al producto de reacción de polioles y óxidos de polialquileno. Los polioles que son útiles para preparar polieterpolioles incluyen a los miembros del grupo que consta de etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, glicerol, trimetiloetano, trimetilolpropano y pentaeritritol y mezclas de los mismos. Los óxidos de alquileno que son útiles para preparar polieterpolioles incluyen a los miembros del grupo que consta de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno y mezclas de los mismos.

#### 25 **Monómero de poliisocianato**

[0055] La Parte A también incluye un exceso de monómero de poliisocianato. El monómero de poliisocianato en exceso está preferiblemente presente en la composición de adhesivo en una cantidad suficiente para lograr una composición de adhesivo que presente un pelado destructivo al ser sometida a ensayo según el Método de Ensayo de la Adherencia por Pelado. Los adecuados monómeros de poliisocianato incluyen a los poliisocianatos que se han expuesto anteriormente y quedan incorporados a la presente por referencia.

#### **Parte B**

35 [0056] La segunda parte o Parte B de la composición de curado dual incluye poliol y preferiblemente fotoiniciador. La Parte B preferiblemente incluye de aproximadamente un 70% en peso a aproximadamente un 100% en peso, de aproximadamente un 80% en peso a aproximadamente un 100% en peso, o incluso de aproximadamente un 90% en peso a aproximadamente un 100% en peso de poliol, y de un 0% en peso a aproximadamente un 10% en peso, de un 0,2% en peso a aproximadamente un 5% en peso, o incluso de un 0,5% en peso a un 1% en peso de fotoiniciador.

#### 40 **Poliol**

45 [0057] Los polioles que son adecuados para la Parte B, así como para ser usados en la preparación del prepolímero de poliisocianato que se ha descrito anteriormente, incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de dioles, trioles y mezclas de los mismos. Los polioles preferidos incluyen a los miembros del grupo que consta de poliesterpolioles, polieterpolioles, poliolefinodiol, polioles en bloques de polidieno y combinaciones de los mismos. Los polioles preferidos tienen una funcionalidad de al menos aproximadamente 1,5, al menos aproximadamente 2, al menos aproximadamente 3, no más de 4,0, y no más de 3,5. Los polioles preferidos tienen una Tg de menos de 10°C, o incluso de menos de 0°C, y un peso molecular medio en número de al menos aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 5000 g/mol, o incluso de aproximadamente 750 g/mol a aproximadamente 2000 g/mol.

50 [0058] Las clases útiles de polioles incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de poliesterpolioles, incluyendo p. ej. a los miembros del grupo que consta de polioles de lactona y los aductos de alquilenóxido de los mismos, y poliesterpolioles basados en ácidos dímeros, polioles especializados entre los que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de polibutadieno-polioles, polibutadieno-polioles hidrogenados, policarbonato-polioles, derivados hidroxialquílicos de bisfenol A (como p. ej. bis(2-hidroxietil)bisfenol A), polieterpolioles entre los que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de politioéterpolioles y polieterpolioles fluorados, polioles acrílicos, aductos de óxido de alquileno de polifenoles, politetrametilenglicoles, glicéridos funcionales (como p. ej. aceite de ricino) y polímeros de polihidroxisulfuro.

60 [0059] Los poliesterpolioles que son útiles se preparan a partir del producto de reacción de ácidos policarboxílicos, sus anhídridos, sus ésteres o sus halogenuros, y un exceso estequiométrico de alcohol polihídrico. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen a los miembros del grupo que consta de ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos, incluyendo, p. ej., a los miembros del grupo que consta de ácidos dicarboxílicos aromáticos, anhídridos y ésteres de los mismos (como p. ej. ácido tereftálico, ácido isoftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, ácido

ftálico, anhídrido ftálico, ácido metilhexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico y ácido tetrahidroftálico), ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de los mismos (como p. ej. ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido cloréndico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido octadecanodicarboxílico, ácido dimérico, ácidos grasos dimerizados, ácidos grasos triméricos y ácido fumárico) y ácidos dicarboxílicos alicíclicos (como p. ej. ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico).

**[0060]** Los ejemplos de polioles adecuados a partir de los cuales pueden obtenerse poliesterpolioles incluyen a los miembros del grupo que consta de polioles alifáticos, como p. ej. etilenglicoles, propanodiolos (como p. ej. 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol), butanodiolos (como p. ej. 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y 1,7-butanodiol), 1,3-butenodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, pentanodiolos (como p. ej. 1,5-pentanodiol), pentenodiolos, pentinodiolos, 1,6-hexanodiol, 1,8-octadiol, 1,10-decanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, polipropilenglicoles (como p. ej. dipropilenglicol y tripropilenglicol), neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, dioles dímeros, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol A hidrogenado, bisfenol B hidrogenado, glicerol, tetrametilenglicol, politetrametilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, y trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol, glucosa y combinaciones de los mismos.

**[0061]** Los ejemplos de poliesterpolioles útiles incluyen a los miembros del grupo que consta de adipatos de poliglicol, polioles de tereftalato de polietileno, polioles de policaprolactona y trioles de policaprolactona.

**[0062]** Los polioles adecuados que están disponibles comercialmente incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de poliesterpolioles que están disponibles bajo la serie DESMOPHEN de designaciones comerciales que incluye, p. ej., a los miembros del grupo que consta de DESMOPHEN XF-7395-200, DESMOPHEN S-1011-P-210, DESMOPHEN S-1011-110 y DESMOPHEN S-1011-55 de la Bayer Chemicals (de Pittsburgh, PA), poliesterpolioles basados en ácidos dímeros, que están disponibles bajo la serie PRIPLAST de designaciones comerciales que incluye, p. ej., a los miembros del grupo que consta de PRIPLAST 3187, 3190, 3196 y 3197 de UNIQEMA (de New Castle, Delaware), polibutadieno-polioles disponibles bajo las designaciones comerciales POLYBD R-20LM, R-45HT y R-45M de la Atofina Chemicals, Inc. (de Exton, Pennsylvania) y polibutadieno-polioles hidrogenados disponibles bajo la designación comercial POLYTAIL de la Mitsubishi Chemical Corp. (Japón).

**[0063]** Los polieterpolioles adecuados incluyen a los productos obtenidos de la polimerización de un óxido cíclico, como p. ej. óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y tetrahidrofurano, o bien mediante la adición de uno o varios de tales óxidos a iniciadores polifuncionales que tengan al menos dos hidrógenos activos, como p. ej. agua, alcoholes polihídricos (como p. ej. etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol y Bisfenol A), etilendiamina, propilendiamina, trietanolamina y 1,2-propanodiol. Los polieterpolioles particularmente útiles incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de polioxipropilendiolos y trioles, poli(oxietileno-oxipropileno)dioles y trioles obtenidos mediante la adición simultánea o secuencial de óxido de etileno y óxido de propileno a apropiados iniciadores y politetrametilen-éter-glicoles obtenidos mediante la polimerización de tetrahidrofurano.

#### Fotoiniciador

**[0064]** La composición también incluye fotoiniciador. El fotoiniciador puede estar presente en cualquier parte de la composición, incluyendo, p. ej., a la Parte A, la Parte B y la Parte C, puede ser añadido como componente aparte, y pueden usarse combinaciones de estas estrategias. Los fotoiniciadores preferidos son capaces de promover la polimerización por radicales libres, la reticulación, o ambas cosas, de la mitad etilénicamente insaturada al tener lugar su exposición a radiación de adecuada longitud de onda e intensidad. El fotoiniciador puede ser usado en solitario, o bien en combinación con un adecuado compuesto dador o con un adecuado coiniador. El fotoiniciador y la cantidad del mismo se seleccionan preferiblemente para lograr una uniforme conversión por reacción, en función del espesor de la composición que se someta a curado, así como un suficientemente alto grado de conversión total, para así alcanzar la deseada resistencia inicial a la manipulación (es decir, la deseada resistencia antes del curado).

**[0065]** Los fotoiniciadores útiles incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de fotoiniciadores "del tipo de los de disociación alfa", incluyendo, p. ej., a los miembros del grupo que consta de benzoina, benzoinacetales (como p. ej. bencildimetilcetal), benzoinéteres (como p. ej. benzoinetiléter, benzoinisopropiléter y benzoinisobutiléter), hidroxialquilfenilcetonas (como p. ej. 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona), benzoilciclohexanol, derivados de dialcoxiacetofenonas (como p. ej. 2,2-dietoxiacetofenona), óxidos de acilfosfina (como p. ej. óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina y óxido de 2,4,4-trimetilbenzildifenilfosfina), metiltofenilmorfolinocetonas (como p. ej. 2-metil-1-4(metilito) y fenil-2-morfolino-1-propanona), y morfolinofenilaminocetonas; fotoiniciadores sustractores de hidrógeno, los cuales incluyen a un fotoiniciador y un coiniador, basados en benzofenonas, tioantonas, bencilos, canforquinonas y cetocumarinas, y combinaciones de los mismos. Los fotoiniciadores preferidos incluyen a los miembros del grupo que consta de óxidos de acilfosfinas, incluyendo, p. ej., a los miembros del grupo que

consta de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina y óxido de 2,4,4-trimetilbenzoildifenilfosfina.

5 **[0066]** Otros fotoiniciadores adecuados incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de peróxidos orgánicos, azocompuestos, quinonas, nitrosocompuestos, acril-halogenuros, hidrazonas, mercaptocompuestos, compuestos de pirilio, triacrilimidazoles, bisimidazoles, cloroalquiltriacinas, benzoinéteres, bencilcetales, tioxantonas y derivados de acetofenona, y mezclas de los mismos.

10 **[0067]** Están a la venta en el mercado fotoiniciadores que son útiles y están disponibles bajo las siguientes designaciones comerciales: IRGACURE 369, que es morfolinofenilaminocetona, IRGACURE 819, que es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, IRGACURE CGI 403, que es óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, IRGACURE 651, que es bencildimetilcetal, IRGACURE 184, que es 1-hidroxiclohexilfenilcetona, e IRGACURE 2959, que es 4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-hidroxi-2-metilpropil)cetona, DAROCUR 1173, que es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, que es también conocida como hidroximetilfenilpropanona, DAROCUR 4265, que es una mezcla 50:50 de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, y CGI1700, que es una mezcla 25:75 de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, todos los cuales pueden ser adquiridos a la Ciba Specialty Chemicals (de Ardsley, N.Y.).

20 **[0068]** El fotoiniciador está preferiblemente presente en una cantidad suficiente para proporcionar la deseada velocidad de fotopolimerización. La cantidad dependerá, en parte, de la fuente luminosa, del espesor de la capa a exponer a la energía radiante y del coeficiente de extinción del fotoiniciador a la longitud de onda en cuestión. Típicamente, el componente fotoiniciador estará presente en una cantidad de al menos aproximadamente un 0,01% en peso, al menos aproximadamente un 0,1% en peso, al menos aproximadamente un 0,2% en peso, no más de aproximadamente un 10% en peso, o incluso no más de aproximadamente un 5% en peso.

25

### Parte C

30 **[0069]** La composición puede opcionalmente incluir un componente que incluya al menos dos grupos funcionales polimerizables por radiación, siendo los grupos funcionales polimerizables mediante radiación UV o de haz electrónico, es decir que ésta será la Parte C. El componente de la Parte C puede incluir cualquier nivel de polifuncionalidad polimerizable por radiación, incluyendo a una mono-, di-, tri- o tetra-funcionalidad, o incluso una funcionalidad de orden superior. Los adecuados ejemplos de componentes con múltiples grupos funcionales polimerizables por radiación incluyen a los miembros del grupo que consta de ésteres (met)acrilato, como p. ej. ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico preparados a partir de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y alcoholes alifáticos, polioles aromáticos, polioles alifáticos, polioles cicloalifáticos y combinaciones de los mismos, ésteres (met)acrilato de polieteralcoholes, oligómeros de uretano(met)acrilato, oligómeros de epoxi(met)acrilato, y combinaciones de los mismos.

35

40 **[0070]** Los ésteres acrilato de alcoholes alifáticos que son útiles como tales ésteres incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-etoxietoxietilo, y combinaciones de los mismos. Los ésteres acrilato de dioles alifáticos que son útiles como tales ésteres incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, y ésteres (met)acrilato de sorbitol y de otros alcoholes de azúcar. Estos ésteres (met)acrilato de dioles alifáticos y cicloalifáticos pueden ser modificados con un éster alifático o con un óxido de alqueno. Los acrilatos modificados mediante un éster alifático incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de di(met)acrilato de neopentilglicolhidroxipivalato, di(met)acrilatos de neopentilglicolhidroxipivalato modificados con caprolactona, y combinaciones de los mismos. Los compuestos que son acrilatos modificados con óxido de alqueno incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de etileno, di(met)acrilatos de neopentilglicol modificados con óxido de propileno, di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de etileno o di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol modificados con óxido de propileno, y combinaciones de los mismos.

50

55 **[0071]** Los adecuados monómeros de acrilato derivados de polieterpolioles incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de di(met)acrilatos de trimetilolpropano modificados con neopentilglicol, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de polipropilenglicol, y compuestos similares. Los monómeros de acrilato trifuncionales y polifuncionales de orden superior incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, isocianurato de tris[(met)acriloxietilo], tetra(met)acrilato de trimetilolpropano o isocianuratos de tris[(met)acriloxietilo] modificados con caprolactona, y combinaciones de los mismos.

60

**[0072]** Los adecuados monómeros de (met)acrilato polifuncional incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de diacrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de propoxilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y triacrilato de pentaeritritol, y combinaciones de los mismos.

**Otros aditivos**

[0073] La composición puede también incluir otros aditivos entre los que se incluyen, p. ej., antioxidantes, plastificantes, agentes impartidores de pegajosidad, promotores de la adherencia, resinas no reactivas, estabilizadores a la luz ultravioleta, catalizadores, modificadores de la reología, biocidas, inhibidores de la corrosión, agentes deshidratantes, solventes orgánicos, colorantes (como p. ej. pigmentos y tintes), cargas, agentes superficiales, agentes pirrorretardantes, ceras y mezclas de los mismos. Cuando estén presentes, estos componentes se seleccionan preferiblemente para tener una limitada absorción de la luz UV para así maximizar la cantidad de luz transmitida a través del material y disponible para que las moléculas del fotoiniciador inicien el proceso de fotopolimerización.

[0074] Los plastificantes adecuados incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de ftalatos, benzoatos, sulfonamidas y mezclas de los mismos, y aceite de soja epoxidado. Las fuentes de ftalato de dioctilo y diisodécilo que son útiles como tales fuentes incluyen a las que están disponibles bajo las designaciones comerciales JAYFLEX DOP y JAYFLEX DIDP, de la Exxon Chemical. Están disponibles dibenzoatos útiles bajo las designaciones comerciales BENZOFLEX 9-88, BENZOFLEX 50 y BENZOFLEX 400 de la Velsicol Chemical Corporation. Es suministrado comercialmente p. ej. por la Union Carbide Corporation aceite de soja bajo la designación comercial FLEXOL EPO.

[0075] Cuando está presente, el plastificante está preferiblemente presente en la composición en una cantidad de un 0,25% en peso a un 10% en peso, no más de aproximadamente un 5% en peso, no más de aproximadamente un 3% en peso, o incluso de un 0,5% en peso a un 2% en peso.

[0076] Las cargas adecuadas incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de sílice ahumada, sílice precipitada, talco, carbonatos de calcio, negro de carbón, silicatos de alúmina, arcilla, ceolitas, cerámica, mica, dióxido de titanio y combinaciones de los mismos. En caso de estar presente una carga, la composición preferiblemente la incluye en una cantidad de al menos un 0,5% en peso, de un 1% en peso a un 50% en peso, o incluso de un 5% en peso a un 10% en peso.

[0077] La composición puede opcionalmente incluir polímeros termoplásticos entre los que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de copolímeros de etilenvinilacetato, ácido etilenoacrílico, etilenoacrilato y etileno-n-butilacrilato, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polivinilmetiléter, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, polietiloxazolin, almidón, ésteres de celulosa y combinaciones de los mismos.

**Método de fabricación**

[0078] La composición es perfectamente adecuada para fabricar laminados. Puede usarse cualquier adecuado método de fabricación de laminados. Un método útil incluye el paso de aplicar adhesivo en estado líquido a una película que debe ser unida para formar un laminado. El adhesivo puede ser aplicado usando cualquier adecuado procedimiento de recubrimiento, incluyendo, p. ej., a los procedimientos de recubrimiento con máquina de labios, recubrimiento con cuchilla remolcada, recubrimiento por pulverización, aplicación a pincel, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla rascadora, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento por huecograbado offset, recubrimiento por rotograbado y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de recubrimiento que son útiles van desde 18°C hasta 77°C (de 65°F a 170°F). El peso de recubrimiento con el adhesivo puede variar ampliamente en dependencia de las propiedades que se deseen para el laminado. Los pesos de recubrimiento con adhesivo que son útiles incluyen, p. ej., a los que van desde 0,8 g/m<sup>2</sup> hasta 6,5 g/m<sup>2</sup> (desde 0,5 libras (lb) por cada 3000 pies cuadrados (ft<sup>2</sup>) (es decir, una resma) hasta 4 libras/resma), o incluso desde aproximadamente 0,8 g/m<sup>2</sup> hasta 2,4 g/m<sup>2</sup> (desde 0,5 libras/resma hasta 1,5 libras/resma).

[0079] La película recubierta es luego transferida a una zona de radiación en la cual la reacción de polimerización, es decir, la unión intermolecular de los componentes individuales, es iniciada exponiendo la composición de adhesivo a radiación ultravioleta (es decir, a una radiación situada dentro de la gama de longitudes de onda de 200 nm a 400 nm). El adhesivo de la invención desarrolla adherencia, como por ejemplo adherencia por contacto pero preferiblemente adherencia piezosensible, en virtud de la radiación y de la correspondiente reacción de reticulación de los componentes individuales que están presentes en el adhesivo. La cantidad de radiación necesaria para curar o curar parcialmente la composición dependerá de una variedad de factores entre los que se incluyen, p. ej., el ángulo de exposición a la radiación, el espesor del recubrimiento, la cantidad de grupos polimerizables en la composición de recubrimiento y el tipo de fotoiniciador y la cantidad del mismo. Típicamente, una fuente de luz UV con una longitud de onda de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 400 nm es dirigida al recubrimiento de adhesivo, que está siendo transportado sobre un sistema transportador que proporciona una velocidad de paso por delante de la fuente de luz UV que es apropiada para el perfil de absorción de radiación de la composición. Las fuentes de luz UV que son útiles incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de lámparas de mercurio de extra-alta presión, lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de mercurio de mediana presión, lámparas fluorescentes de baja intensidad, lámparas de halogenuros metálicos, lámparas excitadas por microondas, lámparas de xenón, fuentes de haces láser entre las que las que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de láseres de excímeros y láseres de iones de argón, y combinaciones de las mismas.

**[0080]** A continuación de la aplicación de la radiación, la primera película recubierta con la composición de adhesivo irradiada es puesta en contacto con una segunda película sin o con aplicación de presión, para así formar un laminado. El segundo sustrato puede ser de igual composición o bien de composición distinta con respecto al primer sustrato. El segundo sustrato puede ser aplicado al adhesivo mediante la aplicación de las presiones y temperaturas que se usan comúnmente en los equipos de laminación de películas.

**[0081]** Este procedimiento es particularmente ventajoso para la mutua unión por adherencia de dos películas que sean impenetrables para la radiación.

**[0082]** El procedimiento de unión y laminación que se ha descrito puede ser repetido una serie de veces, de manera que es posible producir laminados que consten de más de dos capas unidas.

**[0083]** Otro método adecuado para hacer un laminado incluye los pasos de aplicar la composición de adhesivo como recubrimiento sobre un primer sustrato, poner a la composición de adhesivo aplicada como recubrimiento en contacto con un segundo sustrato, y exponer a la composición de adhesivo o a toda la estructura en conjunto a radiación. La composición de adhesivo puede ser expuesta a la radiación antes o después de haber puesto a la composición de adhesivo en contacto con un segundo sustrato o durante la realización de dicha operación, o bien según una combinación de dichas estrategias.

**[0084]** Los sustratos que son útiles incluyen a los miembros del grupo que consta de películas flexibles, entre las que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de folios metálicos (folio de aluminio), películas de polímeros y películas de polímeros metalizadas preparadas a base de polímeros entre los que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de poliolefinas (como p. ej. polipropileno, polietileno, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno y polipropileno orientado; copolímeros de poliolefinas y otros comonomeros), poliolefinas metalizadas (como p. ej. polipropileno metalizado), tereftalato de poliéter metalizado, etilvinilacetatos, ionómeros de ácido etileno-metacrílico, etilvinilalcoholes, poliéster, como p. ej. tereftalato de polietileno, policarbonatos, poliamidas, como p. ej. Nilón-6 y Nilón-6,6, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, celulósicos y poliestireno, y materiales laminados de envasado retortables. El espesor de una película puede variar, pero las películas flexibles típicamente tienen un espesor de menos de aproximadamente 0,25 milímetros, o sea p. ej. de 10 micras a 150 micras, y más típicamente de 8 micras a 100 micras. La superficie del sustrato puede ser tratada superficialmente para acrecentar la adherencia usando para ello cualquier método adecuado, incluyendo, p. ej., los tratamientos por efecto corona, los tratamientos químicos y los tratamientos con llama.

**[0085]** Otros sustratos adecuados incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de telas tejidas, telas no tejidas, papel, cartulina y materiales laminares flexibles celulares (como p. ej. espuma de polietileno, espuma de poliuretano y caucho esponjoso y espuma). Las telas tejidas y no tejidas pueden incluir fibras entre las que se incluyen, p. ej., los miembros del grupo que consta de fibras de algodón, poliéster, poliolefina, poliamida y poliimida.

**[0086]** Al sustrato puede dársele la forma constructiva conveniente para que presente muchas propiedades útiles. Preferiblemente el sustrato presenta propiedades que son útiles para hacer envases flexibles y envases retortables. Tales propiedades incluyen, p. ej., a los miembros del grupo que consta de una alta resistencia a la tracción, propiedades de barrera al vapor, flexibilidad, rigidez, resistencia a la degradación térmica y combinaciones de las mismas.

**[0087]** Se pasa ahora a describir la invención por medio de los ejemplos siguientes.

## Ejemplos

### Procedimientos de Ensayo

**[0088]** Los procedimientos de ensayo que se usaron en los ejemplos incluyen a los que se indican a continuación.

#### % de NCO

**[0089]** El porcentaje de isocianato (es decir, el % de NCO) presente en la composición de adhesivo se determina realizando los pasos de disolver en primer lugar el prepolímero en tolueno, y hacer que un volumen predeterminado de la solución de prepolímero en tolueno reaccione con un volumen predeterminado de una solución de dibutilamina. La amina reacciona con los grupos isocianato. La amina sobrante es luego titulada con una solución predeterminada de cloruro de hidrógeno. Entonces se usa el volumen de la solución de cloruro de hidrógeno para calcular el % de NCO que está presente en la composición.

**Viscosidad**

[0090] La viscosidad de la composición de adhesivo se determina a temperatura ambiente usando un viscosímetro Brookfield Thermosel con un husillo del número 27.

**Método de Ensayo de Adherencia por Pelado**

[0091] La fuerza de pelado se determina según el método de la ASTM D 1876-01 titulado "Método de Ensayo Normalizado para la Determinación de la Resistencia al Pelado de los Adhesivos", que queda incorporado a la presente por referencia.

El adhesivo es aplicado como recubrimiento sobre un sustrato que consta de una película de tereftalato de polietileno metalizado de 38,1  $\mu\text{m}$  (1,5 milésimas de pulgada) de espesor a razón de un peso de recubrimiento de 1,6  $\text{g}/\text{m}^2$  (1 libra por resma) a 11,4  $\text{g}/\text{m}^2$  (7 libras por resma). La composición de adhesivo aplicada como recubrimiento es luego expuesta a la radiación de una lámpara de mercurio de mediana presión que tiene una potencia de 118 vatios/cm (300 vatios por pulgada) a una velocidad del transportador de 30,48 m/min. (100 pies por minuto). La composición parcialmente curada es luego laminada con el segundo sustrato, que es una película de polietileno de 38,1  $\mu\text{m}$  (1,5 milésimas de pulgada) de espesor. La velocidad de pelado es de 30,48 cm/min. (12 pulgadas por minuto). Los resultados se indican en gramos por cm lineal (o gramos por pulgada lineal).

**Método de Ensayo de Cizallamiento del Solapamiento**

[0092] El cizallamiento del solapamiento se determina según el método ASTM D3163, en el cual la probeta se hace de forma tal que tiene un recubrimiento de adhesivo de 25,4  $\mu\text{m}$  (1 milésima de pulgada) sobre un sustrato de tereftalato de polietileno de 50,8  $\mu\text{m}$  (2 milésimas de pulgada) de espesor que se lamina con un segundo sustrato de tereftalato de polietileno de 50,8  $\mu\text{m}$  (2 milésimas de pulgada) de espesor con un solapamiento de los sustratos de 25,4 cm x 25,4 cm (1 pulgada x 1 pulgada). La composición aplicada como recubrimiento es en primer lugar expuesta a la radiación de una lámpara de mercurio de mediana presión que tiene una potencia de 118 vatios/cm (300 vatios por pulgada) a una velocidad del transportador de 30,48 m/min. (100 pies por minuto). La composición parcialmente curada es luego laminada con el segundo sustrato. Se determina la Carga Máxima, y los resultados se indican en  $\text{g}/\text{cm}^2$  ( $\text{g}/\text{pulg.}^2$ ).

**Método de Ensayo de la Pegajosidad con Sonda**

[0093] La determinación por el método de ensayo de la pegajosidad con sonda se efectúa bajando una sonda esférica de ocho milímetros (mm) de diámetro sobre una muestra con 100 gramos de fuerza por espacio de un periodo de tiempo de 1 segundo usando una Máquina Universal de Pruebas de Materiales Instron Modelo 5542. La muestra es un recubrimiento de adhesivo de 25,4  $\mu\text{m}$  (1 milésima de pulgada) de espesor aplicado sobre un sustrato que consiste en una película de PET de 50,8  $\mu\text{m}$  (2 milésimas de pulgada) de espesor. La sonda es luego retirada a una velocidad de 1000 mm/segundo. La fuerza que es necesaria para desprender la sonda del adhesivo es referida a la fuerza "De Desprendimiento". Se mide la máxima fuerza De Desprendimiento y se la indica en  $\text{g}/\text{cm}^2$  ( $\text{g}/\text{pulg.}^2$ ).

**Ejemplos 1-8**

[0094] Se prepara la Parte A cargando poliesterpoliol DESMOPHEN S-1011-210 (de la Bayer Corporation, de Pittsburg, Pennsylvania) en un reactor y calentando hasta 54°C (130°F). Se inicia y se continúa durante el proceso una purga con nitrógeno. Se añade luego al reactor diisocianato de 2,4'-difenilmetano monomérico (MDI) LUPRANATE MI (de la BASF Corporation, de Syandotte, Michigan) en una cantidad suficiente para alcanzar una relación estequiométrica de NCO/OH de 2/1 (NCO/OH) a 2,5/1 (NCO/OH). Se agita la mezcla y se incrementa la temperatura hasta situarla al nivel de 71°C a 77°C (de 160°F a 170°F). La reacción queda consumada en un periodo de tiempo que va de una a dos horas. Se verifica periódicamente el % de NCO para determinar si la reacción ha quedado consumada, es decir, si se ha obtenido el % de NCO perseguido. Entonces se pone fin a la agitación y se añade al reactor acrilato de 2-hidroxiethyl (HEA) (Dow Chemical Company, de Midland, Michigan) y se le deja reaccionar manteniendo la temperatura al nivel de 71°C a 77°C (de 160°F a 170°F). La segunda reacción queda consumada en un espacio de tiempo de 1 a 2 horas. Se verifica el % de NCO para determinar si la reacción se ha consumado. Entonces se pone fin a la agitación y se añade al reactor adicional MDI monomérico LUPRANATE MI. Entonces se inicia de nuevo la agitación y se sigue efectuándola hasta ser homogénea la mezcla. Se indican en la Tabla 1 las cantidades de poliesterpoliol, MDI y HEA usadas en la Parte A.

[0095] Se prepara la Parte B combinando un 97,5% de poliesterpoliol DESMOPHEN XP-7395-200 con un índice de hidroxilo de aproximadamente 200 y un 2,5% de fotoiniciador DAROCUR 1173.

[0096] Se mezcla la Parte A con la Parte B para obtener una relación estequiométrica de NOC:OH de 1,4:1,0.

[0097] La composición de adhesivo es luego aplicada como recubrimiento sobre un sustrato que consiste en una película de tereftalato de polietileno metalizado de 38,1  $\mu\text{m}$  (1,5 milésimas de pulgada) de espesor a razón de un peso

de recubrimiento de 1,6 g/m<sup>2</sup> (1 libra por resma). La composición de adhesivo aplicada como recubrimiento es luego expuesta a la radiación de una lámpara de mercurio de mediana presión que tiene una potencia de 118 vatios/cm (300 vatios por pulgada) a una velocidad del transportador de 30,48 m/min. (100 pies por minuto). La composición curada parcialmente es luego laminada con el segundo sustrato, que es una película de polietileno de 38,1 µm (1,5 milésimas de pulgada) de espesor.

**[0098]** Se exponen en la siguiente Tabla 1 la viscosidad prevista a 21°C (70°F) y la resistencia al pelado a los 0 minutos, a las 24 horas y a las 48 horas de las composiciones de adhesivo de los Ejemplos 1-8.

Tabla 1

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Poliester-poliol (g)	50	50	50	50	50	50	50	50
MDI (g)	70	70	80	80	80	70	70	70
HEA (g)	10	20	20	36	25	15	17	17
Segunda Carga de MDI (g)	73	110	100	155	115	90	75	60
Índice de NCO (Teórico)	18	18	18	18	18	18	16,36	15
Viscosidad a 70°F (21,11°C)	5100	3500	4100	3700	4600	4000	8700	13.600
Fuerza de Pelado a las 0 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	20 (7,9) sin fallo de cohesión	38 (15,0) fallo de cohesión	30 (11,8) fallo de cohesión	18 (7,1) La muestra está sobrecurada y no tiene pegajosidad	34 (13,4) fallo de cohesión	18 (7,1) más fallo de cohesión con respecto al Ejemplo 1	30 (11,8) fallo de cohesión	45 (17,7) fallo de cohesión
Fuerza de Pelado a las 24 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción
Fuerza de Pelado a las 48 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción	Destrucción

**[0099]** La composición de adhesivo del Ejemplo 1 es sometida a ensayo según los Métodos de Ensayo de la Resistencia al Cizallamiento del Solapamiento y de la Pegajosidad con Sonda. Se indican en la Tabla 2 los resultados previstos.

Tabla 2

Ensayo	Antes de la Irradiación UV	Después de la Irradiación UV
Cizall. Solap. (g/pulg. <sup>2</sup> ) (o g/cm <sup>2</sup> )	22,44 3 (3,43)	833,21 (127,36)
Pegajosidad Sonda (g/pulg. <sup>2</sup> ) (o g/cm <sup>2</sup> )	6,04 (0,92)	32,38 (4,95)

**Ejemplo Comparativo 1**

**[0100]** Se prepara la Parte A como se describe a continuación. Se carga en un reactor y se calienta hasta 540°C (130°F) poliesterpoliol RUCOFLEX 1011-210 en una cantidad de 46,5 g. Se inicia y se continúa durante el proceso una purga con nitrógeno. Luego se añade al reactor diisocianato de 2,4'-difenilmetano monomérico (MDI) LUPRANATE MI (de la BASF Corporation, de Syandotte, Michigan) en una cantidad de 46,5 g. Se agita la mezcla y se incrementa la

temperatura hasta el nivel de 71°C a 77°C (de 160°F a 170°F). La reacción queda consumada en un periodo de tiempo de una a dos horas. Se verifica periódicamente el % de NCO para determinar si se ha consumado la reacción. Entonces se pone fin a la agitación, se baja la temperatura hasta 60°C (140°F), y se añaden al reactor 7 g de acrilato de 2-hidroxiethyl (de la Dow Chemical Company, de Midland, Michigan) y se dejan reaccionar mientras se mantiene la temperatura al nivel de 71°C a 77°C (de 160°F a 170°F). La segunda reacción queda consumada en un espacio de tiempo de 1 a 2 horas. Se verifica el % de NCO para determinar si se ha consumado la reacción. Entonces se pone fin a la agitación. Se prevé que la composición resultante tenga una viscosidad de 11.470 mPa·seg. (11.470 centipoises) a 60°C (140°F).

#### 10 Ejemplo 9

[0101] Se prepara la Parte A como se describe a continuación. Se carga en un reactor y se calienta hasta 54°C (130°F) poliesterpoliol RUCOFLEX 1011-210 en una cantidad de 41,5 g. Se inicia y se continúa durante el proceso una purga con nitrógeno. Entonces se añade al reactor diisocianato de 2,4'-difenilmetano monomérico (MDI) LUPRANATE MI (de la BASF Corporation, de Syandotte, Michigan) en una cantidad de 41,5 g. Se agita la mezcla y se incrementa la temperatura hasta el nivel de 71°C a 77°C (de 160°F a 170°F). La reacción queda consumada en un espacio de tiempo de una a dos horas. Se verifica periódicamente el % de NCO para determinar si se ha consumado la reacción. Entonces se pone fin a la agitación, se baja la temperatura hasta 60°C (140°F), y se añaden al reactor 8 g de acrilato de 2-hidroxiethyl (HEA) (de la Dow Chemical Company, de Midland, Michigan) y se dejan reaccionar manteniendo la temperatura al nivel de 71°C a 77°C (de 160°F a 170°F). La segunda reacción queda consumada en un espacio de tiempo de 1 hora a 2 horas. Se verifica el % de NCO para determinar si se ha consumado la reacción. Entonces se pone fin a la agitación y se añaden al reactor 9 g de MDI monomérico LUPRANATE MI adicional. Entonces se inicia de nuevo la agitación y se continúa con la misma hasta ser homogénea la mezcla.

25 [0110] Se prevé que la composición tenga una viscosidad de 6037 mPa·seg. (6037 centipoises) a 60°C (140°F).

[0103] La Parte A del Ejemplo 9 y la Parte A del Ejemplo Comparativo 1 son cada una combinadas con la Parte B de los Ejemplos 1-8 para obtener una relación estequiométrica de NOC:OH de 1,4:1,0. Entonces se aplican como recubrimiento los adhesivos sobre un sustrato que consiste en una película de tereftalato de polietileno metalizado de 38,1 µm (1,5 milésimas de pulgada) de espesor a razón de un peso de recubrimiento de 1,6 g/m<sup>2</sup> (1 libra por resma). Las composiciones de adhesivo aplicadas como recubrimiento son entonces expuestas a la radiación de una lámpara de mercurio de mediana presión que tiene una potencia de 118 vatios/cm (300 vatios por pulgada) a una velocidad del transportador de 30,48 m/min. (100 pies por minuto). Las composiciones parcialmente curadas son entonces laminadas con un segundo sustrato, que es una película de polietileno de 38,1 µm (1,5 milésimas de pulgada) de espesor. Las muestras son entonces sometidas a ensayo según el Método de Ensayo de Adherencia por Pelado. Se indican en la Tabla 3 los resultados previstos.

Tabla 3

Fuerza de Pelado (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 9
A los 0 minutos	26 (10,2)	18 (7,1)
A las 24 horas	310 (122,0)	Destrucción

#### Ejemplo 10

40 [0104] Se preparan una serie de estructuras de laminado usando la composición de adhesivo del Ejemplo 8. Los laminados se preparan aplicando como recubrimiento la composición de adhesivo del Ejemplo 8 sobre un primer sustrato, poniendo a la composición de adhesivo aplicada como recubrimiento en contacto con un segundo sustrato, uniendo el segundo sustrato al primer sustrato por medio de la composición de adhesivo, y exponiendo a la composición de adhesivo aplicada como recubrimiento a radiación UV con una potencia de 118 vatios/cm (300 vatios/pulgada) a una velocidad de 30,48 m/min. (100 pies por minuto) a través de uno de los sustratos. Se mide la fuerza de pelado según el Método de Ensayo de Adherencia por Pelado. Se indican en la Tabla 4 los sustratos y los resultados previstos.

#### Control 1

50 [0105] Se prepara una serie de estructuras de laminado usando la composición de adhesivo del Ejemplo 8. Los laminados se preparan aplicando la composición de adhesivo del Ejemplo 8 como recubrimiento sobre un primer sustrato, poniendo a la composición de adhesivo aplicada como recubrimiento en contacto con un segundo sustrato, y uniendo el segundo sustrato al primer sustrato por medio de la composición de adhesivo. Entonces se almacena el laminado en condiciones ambientales. La fuerza de pelado se mide según el Método de Ensayo de Adherencia por Pelado. Se indican en la Tabla 4 los sustratos y los resultados previstos.

Tabla 4

Laminado	Curado	Primer Sustrato	Segundo Sustrato	Peso de Recubrimiento (lbs/resma) (o g/cm <sup>2</sup> ) (o g/cm lineal)	A las 0 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	A las 3,5 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	A las 6 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)	A las 24 horas (g/pulgada lineal) (o g/cm lineal)
Ejemplo 10	UV	Papel	PP de 12,7 µm (0,5 mils. pulg.)	1,5 (2,4)	25 (9,8)	Destrucción	Destrucción	Destrucción
Ejemplo 10	UV	PE de 25,4 µm (1 mil. pulg.)	PP de 12,7 µm (0,5 mils. pulg.)	1 (1,6)	30 (11,8)	Destrucción	Destrucción	Destrucción
Ejemplo 10	UV	Papel recubierto	PP de 12,7 µm (0,5 mils. pulg.)	1,5 (2,4)	0	20 (7,9) (rotura fibras)	Destrucción	Destrucción
Control 1	Ambiental	Papel	PP de 12,7 µm (0,5 mils. pulg.)	1,5 (2,4)	0	20 (7,)	100 (39,4)	Destrucción
Control 1	Ambiental	PE	PP de 12,7 µm (0,5 mils. pulg.)	1 (1,6)	0	20 (7,9)	165 (65,0)	Destrucción
Control 1	Ambiental	Papel recubierto	PP de 12,7 µm (0,5 mils. pulg.)	1,5 (2,4)	0	0	20 (7,9) (rotura fibras)	Destrucción

**[0106]** Quedan dentro del alcance de las reivindicaciones otras realizaciones.

**[0107]** Todas las patentes y solicitudes de patente que aquí se han citado quedan incorporadas en su totalidad a la presente por referencia.

## REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un laminado, comprendiendo dicho método los pasos de:
  - a) preparar una composición de adhesivo, comprendiendo dicha preparación el paso de combinar a una primera parte que comprende prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional y monómero de poliisocianato, comprendiendo dicha primera parte al menos un 10% en peso de grupos isocianato-funcionales, una segunda parte que comprende polioliol, y opcionalmente una tercera parte, comprendiendo fotoiniciador al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera parte, dicha segunda parte y dicha tercera parte opcional,
  - b) recubrir un primer sustrato flexible con dicha composición adhesivo;
  - c) exponer la composición de adhesivo a radiación para curar parcialmente dicha composición de adhesivo; y
  - d) poner a dicha composición de adhesivo en contacto con un segundo sustrato flexible.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha composición de adhesivo comprende al menos un 7% en peso de monómero de poliisocianato.
3. El método de la reivindicación 1, en donde dicha primera parte comprende al menos un 15% en peso de dicho monómero de poliisocianato.
4. El método de la reivindicación 1, en donde dicha exposición se hace antes de poner a dicha composición de adhesivo en contacto con dicho segundo sustrato flexible, después de haber puesto a dicha composición de adhesivo en contacto con dicho segundo sustrato flexible, o bien según una combinación de ambas estrategias.
5. El método de la reivindicación 1, en donde dicha composición de adhesivo comprende de un 5% en peso a un 70% en peso de dicho prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional; al menos un 7% en peso de dicho monómero de poliisocianato; de un 30% en peso a un 95% en peso de dicho polioliol; y de un 0,2% en peso a un 10% en peso de dicho fotoiniciador.
6. El método de la reivindicación 1, en donde dicha primera parte de dicha composición de adhesivo comprende de un 40% en peso a un 90% en peso de dicho prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional; y de un 10% en peso a un 60% en peso de dicho monómero de poliisocianato.
7. El método de la reivindicación 1, en donde dicha primera parte de dicha composición de adhesivo comprende al menos a uno de los miembros del grupo que consta de grupos isocianato-funcionales en una cantidad de un 10% en peso a un 20% en peso y grupos polimerizables por radiación en una cantidad de un 0,5% en peso a un 20% en peso.
8. El método de la reivindicación 1, en donde la primera parte y la segunda parte se combinan en cantidades tales que la relación estequiométrica de grupos isocianato (NOC) a grupos hidroxilo (OH) (NCO:OH) es de 1:1 a 2:1.
9. El método de la reivindicación 1, en donde dicha composición de adhesivo comprende de un 30% en peso a un 70% en peso de dicho prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional.
10. El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los miembros del grupo que consta de dichos sustratos flexibles primero y segundo comprende a uno de los miembros del grupo que consta de una película de polímero, una película de polímero metalizado, tereftalato de polietileno, polipropileno, polietileno, polipropileno metalizado, tereftalato de polietileno metalizado, Nilón, folio metálico, papel, o una combinación de los mismos.
11. El método de la reivindicación 1, en donde dicha primera parte comprende al menos un 15% en peso de monómero de poliisocianato.
12. Laminado que comprende: una composición de adhesivo que comprende al producto de reacción de un prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, monómero de poliisocianato, comprendiendo la combinación de dicho prepolímero y dicho monómero al menos un 10% en peso de grupos isocianato-funcionales sobre la base del peso combinado de dicho prepolímero y dicho monómero de poliisocianato, polioliol, y fotoiniciador, un primer sustrato flexible, y

un segundo sustrato flexible,  
estando dicho primer sustrato flexible unido a dicho segundo sustrato flexible por medio de dicha composición de adhesivo.

- 5 13. El laminado de la reivindicación 12, en donde dicha composición de adhesivo comprende al producto de  
reacción de  
una primera parte que comprende  
prepolímero de poliisocianato (met)acrilato-funcional, y  
al menos un 7% en peso de monómero de poliisocianato,  
10 comprendiendo dicha primera parte al menos un 10% en peso de grupos isocianato-funcionales,  
una segunda parte que comprende poliol, y  
opcionalmente una tercera parte,  
comprendiendo fotoiniciador al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera parte, dicha  
segunda parte y dicha tercera parte opcional.
- 15 14. Envase que comprende:  
a) un artículo alimentario; y  
b) el laminado de la reivindicación 12 que rodea al menos parcialmente a dicho artículo alimentario.