



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 717**

51 Int. Cl.:

C08F 2/46 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07844617 .6**

96 Fecha de presentación : **25.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2087010**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54

Título: **Composición capaz de experimentar catálisis activada por radiación y uretano susceptible de curado por radiación que contiene la composición.**

30

Prioridad: **26.10.2006 US 586501**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2011

73

Titular/es: **ASHLAND LICENSING AND
INTELLECTUAL PROPERTY L.L.C.
5200 Blazer Parkway
Dublin, Ohio 43017, US**

72

Inventor/es: **Harvey, Raymond Scott;
Moy, Thomas M. y
Carlson, Gary M.**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 717 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición capaz de experimentar catálisis activada por radiación y uretano susceptible de curado por radiación que contiene la composición

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición susceptible de catálisis activada por radiación y a una composición de uretano susceptible de curado por radiación que contiene la composición divulgada. La presente divulgación también se refiere a composiciones de revestimiento y composiciones adhesivas que comprenden la composición de uretano susceptible de curado por radiación y a procedimientos de uso de las composiciones de revestimiento y adhesivas.

10

La composición de uretano susceptible de curado por radiación es útil en aplicaciones en las que resulta deseable que la composición de uretano permanezca sin curar durante largos períodos de tiempo pero que posteriormente se pueda curar de forma rápida tras exposición a la radiación. La composición susceptible de curado por radiación ofrece ventajas con respecto a las composiciones tradicionales de uretano que se pueden curar de forma prematura con el tiempo (corta vida útil). El curado lento puede aumentar la vida útil de uretano pero con frecuencia conduce, de manera no aceptable, a tiempos de curado largos. El uretano susceptible de curado por radiación de la presente invención proporciona una vida útil larga y un curado a demanda. La composición de uretano ofrece una ventaja distinta en aplicaciones tales como adhesivos para envases flexibles y aplicaciones de revestimiento.

15

20

Los uretanos se producen por medio de la reacción de compuestos de hidroxilo con isocianatos. Típicamente, las reacciones están catalizadas con un catalizador de estaño o de bismuto. Cuando se mezclan los compuestos de hidroxilo e isocianato en presencia del catalizador, la reacción avanza de forma rápida para formar el producto de uretano curado. El curado rápido de uretano precisa que la composición de uretano se use rápidamente antes de que el curado de uretano de lugar a tiempos de procesamiento reducidos (vida útil). Se pueden usar menores cantidades de catalizador para alargar el tiempo que tarda la composición de uretano en curar, lo que a su vez permite una vida útil de la composición más larga. Este enfoque puede alargar el tiempo de curado de manera que se reduzca la generación de productos que usan las composiciones de uretano. De manera ideal, la composición de uretano se debe almacenar y usar durante un largo período de tiempo y posteriormente curar según demanda.

25

30

Los documentos de EE.UU. 4.788.083, 5.478.790, 6.348.121 y 6.548.615 describen enfoques de pasivación del catalizador de curado con agente de pasivación que posteriormente se puede neutralizar. En este enfoque, la neutralización del agente de pasivación del catalizador activa el catalizador de manera que se pueden curar la composición de uretano. El agente de pasivación específico y el mecanismo para neutralizar el agente de pasivación determinan la velocidad a la que se cura la composición de uretano.

35

Si el agente de pasivación no es suficientemente eficaz, el uretano puede experimentar curado prematuro. Si el mecanismo para neutralizar el agente de pasivación es demasiado lento, entonces el uretano se puede curar de forma demasiado lenta. De manera ideal, el agente de pasivación es eficaz a la hora de inhibir la actividad del catalizador durante largos períodos de tiempo y el agente de pasivación debería ser capaz de ser neutralizado de forma rápida de manera que la máxima cantidad de catalizador se encuentre disponible de manera inmediata durante un tiempo de curado rápido.

45

El documento de EE.UU. 5.587.448 se refiere a un sistema de reacción para producir un poliuretano que tiene un valor de índice de isocianato de al menos 100, y una de sus mezclas de reacción catalizadas, que tiene un tiempo de formación de gel entre 5 y 60 minutos. El sistema de reacción, en un aspecto, implica la mezcla de unas partes primera y segunda que se encuentran localizadas en recipientes separados, respectivamente, que son eficaces a la hora de evitar el contacto entre dichas partes primera y segunda hasta que se desea la aplicación del revestimiento o del sellante. El sistema de reacción de dos partes incluye: (a) una primera parte que comprende un componente de poliisocianato; (b) una segunda parte que comprende: (i) un componente de polioli; (ii) un catalizador de poliuretano que comprende un catalizador de poliuretano de bismuto/cinc; y (iii) un exceso molar de un agente de formación de complejos para el catalizador de poliuretano, en el que el agente de formación de complejos es un compuesto de mercaptano. El documento de EE.UU. 2005/119366 A1 se refiere de manera general a adhesivos sensibles a la presión (PSA) y a adhesivos que se funden en caliente (HMA) y en particular a PSA y HMA susceptibles de curado UV. Más particularmente, se refiere a PSA y HMA susceptibles de curado UV que son esencialmente 100 % reactivos sin requerir un foto-iniciador externo.

50

55

La presente divulgación se refiere a una composición susceptible de catálisis activada por radiación que comprende un compuesto de metal, un compuesto mercapto y un compuesto olefínico. La presente divulgación también implica un catalizador que, una vez sometido a pasivación de forma eficaz, se activa rápidamente mediante radiación. El catalizador es ideal para aplicaciones de uretano que con frecuencia requieren rendimiento de curado según demanda.

60

La divulgación también se refiere a un uretano susceptible de curado por radiación que comprende un catalizador

65

activado por radiación. La activación del catalizador por medio de radiación en la formulación de uretano proporciona un procedimiento eficaz de curado de la composición de uretano.

5 La divulgación además se refiere a composiciones de revestimiento y de adhesivo que comprenden la composición de uretano susceptible de curado por radiación. Además, se divulgan procedimientos para sustratos de revestimiento y sustratos de adhesión.

10 Además, otros objetivos y ventajas de la presente divulgación resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada, que se muestra y se describe únicamente en las realizaciones preferidas, simplemente a modo de ilustración del mejor modo. Como se puede apreciar, la divulgación es susceptible de otras realizaciones diferentes, y sus distintos detalles son susceptibles de modificación en otras cuestiones obvias relacionadas, sin que ello suponga apartarse de la divulgación. Por consiguiente, la memoria descriptiva debe entenderse como ilustrativa de la naturaleza y no como restrictiva.

15 La composición divulgada susceptible de catálisis activada por radiación contiene un compuesto de metal, un compuesto mercapto y un compuesto olefínico. El compuesto de metal solo es capaz de funcionar como catalizador en varias reacciones que incluyen la reacción entre un compuesto de hidroxilo y un compuesto de isocianato para formar una composición de uretano de curado. El compuesto mercapto de la composición de catalizador actúa para someter el compuesto de metal a pasivación mediante la inhibición de su actividad catalítica. Se puede restaurar la actividad catalítica del compuesto de metal sometido a pasivación mediante la exposición de la composición divulgada a radiación. La radiación puede ser radiación actínica tal como radiación UV o radiación de haz de electrones. La radiación provoca que el compuesto olefínico reaccione con el compuesto mercapto en una reacción de tioleno que neutraliza el efecto de pasivación del compuesto mercapto, permitiendo que el compuesto de metal se convierta en completamente activo como catalizador. Esto permite que las composiciones tales como la composición de uretano de dos partes se pueden curar de forma rápida debido a la liberación inducida por radiación del catalizador sometido a pasivación.

20 El compuesto de metal de la composición divulgada puede ser cualquier compuesto que pueda proporcionar un efecto catalítico en una secuencia de reacción. La actividad catalítica del compuesto de metal se puede también someter a pasivación por medio de la presencia de un compuesto mercapto. El compuesto olefínico puede ser cualquier compuesto olefínico que pueda reaccionar con el compuesto mercapto en una reacción de tipo tioleno.

25 Típicamente, el compuesto de metal es un compuesto de estaño, un compuesto de bismuto, un compuesto de germanio, un compuesto de cobalto, un compuesto de manganeso o una combinación de estos compuestos de metal. Más típicamente, el compuesto de metal se escoge entre dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctato de dibutilestaño, mercaptidas de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, cloruro estannoso, cloruro estánnico, tetrafenil estaño, tetra-butil estaño, acetato de trin-n-butyl estaño, dicarboxilatos de dialquil estaño, dicloruro de dimetil estaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, haluros de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos de bismuto básicos y sus mezclas. Típicamente, la concentración de catalizador varía de 0,005 a 0,5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición.

30 En la composición divulgada, los compuestos mercapto también pueden ser cualquier compuesto mercapto que puede someter a pasivación la actividad catalítica del compuesto de metal y que puede reaccionar con un compuesto olefínico. Típicamente, el compuesto mercapto se escoge entre tri-(3-mercapto propionato) de timetilol propano, tetra-(3-mercapto propionato) de pentaeritrol, di-(3-mercapto propionato) de glicol, dimercapto acetato de glicol, tritioglucolato de trimetilol propano, éter mercapto dietílico, etano ditiol, ácido tioláctico, ácido mercapto propiónico y sus ésteres, tiofenol, ácido tio acético, 2-mercapto etanol, 1,4-butanodiol, 2,3-mercapto propanol, toluen-3,4-diol, alfa, alfa'-dimercapto-paraxileno, ácido tiosalicílico, ácido mercapto acético, dodecano tiol, didodecano ditio., ditio fenol, di-para-clorotiofenol, dimercapto benzotiazol, 3,4-mercapto tolueno, alil mercaptano, bencil mercaptano, 1,6-hexano ditiol, 1-octano tiol, para-tiocresol, 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol, ciclohexil mercapatano, tioglucolato de metilo, varias mercapto piridinas, ditioeritrol, 6-etoxi-2-mercaptobenzotiazol, d-limonen dimercaptano, gamma-mercapto silano y sus mezclas.

35 Típicamente, la proporción molar de grupos mercapto con respecto a metal en el catalizador de metal varía de 2:1 a 500:1.

40 El compuesto olefínico de la composición divulgada puede ser un compuesto olefínico que puede reaccionar con un compuesto mercapto en una reacción de tipo tioleno. Ejemplos no limitantes incluyen ftalato de dialilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de alilo, maetacrilato de alilo, acrilamida y sus mezclas. La proporción molar de grupos olefínicos en la olefina con respecto a los grupos mercapto en el mercaptano varía de 0,5:1 a 2:1.

45 El catalizador activado por radiación es útil en sistemas que requieren que el catalizador permanezca inactivo hasta que se necesite. Cuando se necesita, el catalizador se puede activar con radiación y el catalizado activado puede catalizar de forma rápida la reacción deseada. Un ejemplo de dicho sistema es una composición de tipo uretano que cuando se combina con un catalizador activado por radiación forma una composición de uretano susceptible de curado por radiación.

5 Típicamente, las composiciones de uretano contienen dos partes de reactante que incluyen un componente de compuesto de hidroxilo y un componente de compuesto de isocianato. Típicamente, el componente de hidroxilo contiene un catalizador de compuesto de metal que cataliza la reacción entre el compuesto de isocianato y el compuesto de hidroxilo. Con frecuencia, resulta deseable que el compuesto de hidroxilo y el compuesto de isocianato reaccionen de manera inmediata de manera que la composición de uretano se puede usar para la aplicación deseada. Tras aplicar la composición de uretano según se desee, a continuación resulta deseable curar el uretano de forma rápida. El catalizador activado por radiación divulgado satisface esta necesidad permitiendo que los componentes de uretano se mezclen con curado mínimo y posteriormente se puedan curar los componentes de uretano de forma rápida por radiación cuando se desee.

10 La composición de uretano susceptible de curado por radiación divulgada contiene un catalizador activado por radiación, un compuesto de hidroxilo, un compuesto de isocianato y de manera opcional otros componentes comunes tales como extensores, disolventes, rellenos.

15 El compuesto de hidroxilo no se encuentra limitado y puede incluir un diol, trioles, tetroles y sus mezclas. Típicamente, el compuesto de hidroxilo es un compuesto de polihidroxi, un oligómero de polihidroxi o un polímero de polihidroxi.

20 Compuestos hidroxilo útiles en las composiciones de uretano susceptibles de curado por radiación incluyen hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitoésteres, hidroxipoliacetales, hidroxilpolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéterpolioles, poliésterpolioles, policarbonatopolioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentil glicol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)-(tríciclo-[5,2,1,0^{2,6}]-decano o 1,4-bis(2-hidroxi-etoxi)-benceno, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dipropilenglicol, propilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, quitol, manitol, sorbitol, metilglucósido, 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas.

30 El compuesto hidroxilo también puede ser un prepolímero de hidroxilo uretano que puede ser un polioli o un alcohol monomérico provisto de un poliéster, poliéter, poliuretano, polisulfuro. La insaturación etilénica se puede proporcionar incluso por medio de un alcohol monomérico o su polioli o se puede hacer reaccionar sobre un polioli o un alcohol monomérico posteriormente por medio de esquemas de reacción convencionales, si dicha insaturación resulta deseable. Los esquemas de reacción convencionales se basan en la reacción de un alcohol monomérico o polioli con, por ejemplo, ácidos acrílicos, haluros acrílicos, haluros de acrililo, éteres con terminación acrílica, anhídridos acrílicos o metacrílicos, acrilatos con terminación de isocianato, acrilatos de epoxi. Otros esquemas de reacción para formular prepolímeros de hidroxiluretano incluyen la reacción de un monómero de hidroxilacrilato, monómero de hidroxil metacrilato, o un alcohol de éter de alilo con un anhídrido cíclico tal como, por ejemplo, los anhídridos: maleico, ftálico, succínico, norborneno, glutárico. A continuación, se pueden hacer reaccionar los polioli-poliésteres insaturados de manera opcional con un oxirano apropiado, tal como, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, acrilato de glucidilo, éter de alilo y glucidilo, epóxidos de alfa-olefinas, éter de butilo y glucidilo y similares. Alcoholes alílicos apropiados incluyen, por ejemplo, éter monoalílico de trimetilolpropano, éter dialílico de trimetilolpropano e hidroxipropiléter alílico.

45 El compuesto de isocianato no se encuentra limitado y puede incluir isocianatos aromáticos, alifáticos o mixtos aromáticos/alifáticos e isocianatos poliméricos. Además, otras composiciones de alcohol modificado y de isocianato modificado encuentran utilidad en la divulgación. Preferentemente, los multi-isocianatos presenta de aproximadamente 2-4 grupos isocianato por molécula para su uso en la composición de revestimiento y en la composición de adhesivo de la presente divulgación. Multi-isocianatos apropiados para su uso en la presente divulgación incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), poli(isocianato de fenilo y metilo) (MDI polimérico o PAPI), diisocianatos de m- y p-fenileno, diisocianato de bitolileno, triisocianato de trifenilmetano, tiosulfato de tris-(4-isocianatofenilo), diisocianato de ciclohexano (CHDI), bis-(isocianatometilo)ciclohexano (H6XDI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), diisocianato de trimetilhexano, diisocianato ácido dímero (DDI), diisocianato de dicitlohexilmetano y sus derivados de dimetilo; diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y su éster metílico, diisocianato de isoforona, diisocianato de metil ciclohexano, diisocianato de 1,5-naftaleno, triisocianato de trifenil metano, diisocianato de xilileno y sus derivados de metilo e hidrogenados, poli(isocianatos de fenilo y metileno), 2,4-diisocianato de clorofenileno y sus mezclas. Con frecuencia, los dímeros de poliisocianatos aromáticos y alifáticos, trímeros, oligómeros, polímeros (incluyendo biuret y derivados de isocianurato) y prepolímeros funcionales de isocianato se encuentran disponibles como envases pre-conformados y tales envases resultan apropiados para su uso en la presente divulgación. La proporción de equivalentes de isocianato de los agentes de reticulación de poliisocianato con respecto a los grupos hidroxilo a partir de materiales hidroxil resinosos puede variar de 1:2 hasta 2:1. La aplicación pretendida concreta de la composición de revestimiento o de la composición de adhesivo con frecuencia marca esta proporción o el índice de isocianato.

65 El uretano susceptible de curado por radiación se puede usar como composición de revestimiento o como composición de adhesivo para revestir y/o para unirse a sustratos. La composición de uretano susceptible de

curado por radiación puede contener disolventes, rellenos, extensores y otros aditivos funcionales dependiendo de la aplicación específica. Los disolventes incluyen cetonas tales como MEK y M1BK, disolventes aromáticos tales como tolueno y xileno, disolventes alifáticos tales como hexano y ciclohexano, ésteres tales como acetato de etilo y otros disolventes tales como THF. Los disolventes se pueden usar en una cantidad de 20 % a 80 % en peso de la composición final. De manera adicional, la composición de uretano susceptible de curado por radiación puede contener agentes de opacidad y extensores inertes tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, arcillas tales como arcillas de caolinita, sílice, talco, carbono o grafito (por ejemplo, para revestimientos conductores). De manera adicional, las composiciones pueden contener pigmentos de tinte, pigmentos que inhiben la corrosión y una variedad de agentes típicamente encontrados en las composiciones de revestimiento. Dichos aditivos adicionales incluyen, por ejemplo, tensioactivos, agentes de flujo o niveladores, dispersantes de pigmentos.

El procedimiento de revestimiento implica aplicar una composición de revestimiento que comprende el uretano susceptible de curado por radiación divulgado sobre la superficie de un sustrato o un producto, a continuación irradiar el sustrato revestido o el producto revestido con radiación para curar la composición de revestimiento que contiene el uretano susceptible de curado UV. El tipo o la composición del producto o sustrato no se encuentra limitado. El producto o sustrato puede ser vidrio, madera, metal, plástico, cerámica y piedra.

Ejemplos específicos de sustratos incluyen hierro, acero, aluminio, cobre y acero galvanizado, cinc. De manera adicional, la composición de revestimiento se puede aplicar sobre madera, cartón, RIM (uretanos que se moldean por reacción de inyección), SMC (compuestos de moldeo en lámina), vinilo, acrílicos u otros materiales poliméricos o plásticos, papel, material textil, cuero. Debido a que las composiciones de revestimiento se pueden curar a temperatura ambiente, el daño térmico sobre sustratos térmicamente sensibles no constituye una limitación de uso de las composiciones de revestimiento de la presente divulgación. No obstante, en alguna ocasión, se puede practicar incluso el calentamiento a temperaturas de curado convencionales. Debe entenderse que la presente divulgación se puede aplicar a imprimaciones, revestimientos intermedios o revestimientos finales, considerablemente independiente del espesor de película. De hecho, la presente divulgación puede proporcionar la capacidad de formular un revestimiento sencillo que puede funcionar por un lado como imprimación y por otro, como revestimiento final (sistema de unirevestimiento).

La presente divulgación también incluye cualquier sustrato o producto generado por medio del procedimiento de revestimiento descrito anteriormente.

La divulgación implica composiciones de adhesivo que comprenden un uretano susceptible de curado por radiación. La composición de adhesivo no se encuentra limitada y puede ser cualquier formulación en la que se pueden usar las técnicas de curado por radiación. Se desea el curado rápido que permite la formulación de curado por radiación en muchas aplicaciones de adhesivo de uretano que tradicionalmente requieren tiempos de curado largos. Esto puede conducir a tasas elevadas de producción y a bajos costes de producción.

La composición adhesiva divulgada se puede usar para unir sustratos juntos. El procedimiento implica aplicar la composición adhesiva de uretano susceptible de curado por radiación divulgada sobre al menos uno de al menos dos sustratos, juntar al menos dos sustratos con la composición adhesiva de uretano susceptible de curado por radiación entre los sustratos que forman un laminado, irradiar posteriormente la composición adhesiva con radiación para curar la composición adhesiva, uniendo de este modo los sustratos. De manera alternativa, la composición adhesiva susceptible de curado por radiación se puede aplicar sobre uno de al menos dos sustratos, se puede irradiar posteriormente seguido de unión del segundo sustrato al primer sustrato con la composición irradiada entre medias de ellos. Con esta técnica también se pueden unir sustratos múltiples. Ejemplos incluyen envases laminados flexibles de multi-capa.

Los sustratos pueden ser de material rígido y/o flexible. Si la composición susceptible de curado por radiación se irradia después de unir los dos sustratos, uno de los sustratos debe ser al menos parcialmente transparente a la radiación de manera que la composición adhesiva se pueda curar. Si la composición susceptible de curado por radiación se irradia antes de unir los sustratos, entonces no es necesario que los sustratos sean transparentes a la radiación. Los sustratos pueden ser cualquier material y típicamente incluyen espuma de isocianato, plástico, fibra de vidrio, espuma de poliestireno, plástico flexible, plástico rígido, vidrio para envases de plástico, madera, metal, plástico, cerámica, piedra, papel, materiales textiles, cuero, hierro, acero, aluminio, cobre y sus combinaciones.

Tipos específicos de plástico, tanto rígido como flexible, incluyen polietileno (PE), polipropileno (PP), PE/PP, PE de baja densidad, PE lineal de baja densidad, poliisobuteno PE de alta densidad, poli(cloruro de vinilo), poli(copolímero de vinilacetato) (EVA), nailon, poliéster, Mylar, polímeros estirénicos de poliestireno, policarbonato, polímeros acrílicos, polímeros de acetal, polímeros de PET, polímeros de ABS, fluoropolímeros, PTFE, HIPS, EVOH, PP/EVOH, policetonas, poliimidas, polímeros de sulfona y polímeros de polisulfuro.

Otros ejemplos de sustratos incluyen plástico revestido de óxido de silicio u óxido de aluminio revestido tal como poliéster, nailon y PP.

Para los sustratos flexibles, el espesor del sustrato puede variar de 0,1 milipulgadas a 50 milipulgadas y más típicamente de 1 milipulgada a 20 milipulgadas.

5 La divulgación también implica productos unidos juntos con la composición de adhesivo tal como productos laminados.

El siguiente ejemplo es con fines únicamente ilustrativos y no se pretende que limite al alcance de las reivindicaciones. El ejemplo implica producir un envase flexible laminado que usa la composición divulgada.

10 En general, el envase flexible se produce mediante la formación de un compuesto por parte de los componentes del adhesivo de uretano con un dispositivo de mezcla tal como un dispositivo de mezcla estándar estático o de cuchillas. Típicamente, el adhesivo de uretano sometido a formación de compuestos se aplica sobre una cabeza de laminado y el adhesivo es transferido al sustrato flexible. Típicamente, al cabeza de laminado se ajusta a una temperatura de 25 a 50 °C, más típicamente de 25 °C a 45 °C. El espesor del revestimiento del adhesivo aplicado sobre el sustrato
15 es típicamente de 0,01 milipulgadas a 0,250 milipulgadas, más típicamente de 0,03 milipulgadas a 0,175 milipulgadas e incluso más típicamente de 0,05 a 0,150 milipulgadas.

Una vez aplicado el adhesivo al primer sustrato flexible (película principal), el sustrato flexible se empareja con un
20 segundo sustrato flexible (película secundaria) con la capa de adhesivo que existe entre la película principal y la secundaria. El laminado flexible presenta película principal de estructura en forma de capas / película secundaria. Este proceso se puede repetir para formar un laminado de capa múltiple. Por ejemplo, la capa secundaria del laminado flexible puede presentar un adhesivo de uretano aplicado sobre su superficie y posteriormente se puede emparejar una película terciaria al laminado flexible para formar una película principal con estructura laminada / adhesivo / película secundaria / adhesivo / película terciaria. Este proceso se puede repetir para conseguir el número
25 deseado de capas en cualquier orden de sustratos flexibles (películas).

Una vez que al menos dos sustratos flexibles se han emparejado juntos, para formar el laminado flexible, se hace pasar el laminado a través de un dispositivo de pinzado que existe entre dos rodillos a presión. Se pueden calentar un o ambos rodillos. Típicamente, la presión del dispositivo de pinzado es de 0,1 pli a 100 pli. Se pueden calentar
30 uno o ambos rodillos a 25 °C a 100 °C, más típicamente de 25 °C a 60 °C e incluso más típicamente de 25 °C a 50 °C.

Para los laminados de capas múltiples (más que 2 sustratos flexibles) se hace pasar el laminado a través del dispositivo de pinzado de manera que cada capa sucesiva de sustrato de adhesivo y flexible o el laminado flexible múltiple entero sea conformado en primer lugar y posteriormente se hace pasar a través del dispositivo de pinzado. A continuación, se deja que el adhesivo de uretano experimentalmente curado mediante exposición a la radiación. La exposición a la radiación provoca que el mercaptano y el compuesto olefínico reaccionen, eliminando de este modo el efecto de bloqueo del mercaptano. Posteriormente, el catalizador desbloqueado puede curar de forma rápida el adhesivo de uretano.

40 El sustrato flexible revestido con el adhesivo de uretano se somete a radiación UV antes del proceso de pinzado. Se puede aplicar algo de calor para facilitar que el adhesivo se humedezca.

45 A continuación se aportan realización preferidas.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran una realización de la divulgación.

Se prepara el envasado laminado usando los procedimientos generales descritos anteriormente. Se preparan dos ejemplos de envase laminado e incluyen un ejemplo (Ejemplo 1) que se produce con un adhesivo de uretano disponible comercialmente (Rohm and Haas C33/1390®) y un ejemplo (Ejemplo 2) producido con un adhesivo de uretano que contiene la composición divulgada. A continuación, la Tabla 1 muestra las condiciones de procesado de los laminados y de los sustratos flexibles (películas). La Tabla 2 muestra la formulación de adhesivo de uretano del
50 Ejemplo 2.

55 Tabla 1 – Condiciones de proceso para producir el envase laminado flexible

Parámetros del proceso	
Aplicación de temperatura al rodillo	35 °C
Temperatura de rodillo NIP	45 °C
Velocidad lineal	40 fpm
Espesor de revestimiento adhesivo	0,11 milipulgadas
Película principal	48 g de PET
Película secundaria	2,0 milipulgadas LDPE

En las siguientes realizaciones preferidas se resume:

1. Una composición apta para catálisis activada por radiación que comprende:
- (A) un compuesto de metal;
 - (B) un compuesto mercapto; y
 - (C) un compuesto olefínico.
2. La composición divulgada en el punto 1, en la que el compuesto de metal (A) se escoge entre el grupo que consiste en un compuesto de estaño, un compuesto de bismuto, un compuesto de germanio, un compuesto de cobalto, un compuesto de manganeso y sus mezclas.
3. La composición que se divulga en el punto 1, en la que el compuesto mercapto (B) se escoge entre el grupo que consiste en tri-(3-mercapto propionato) de trimetilolpropano, tetra-(3-mercapto propionato) de pentaeritritol, di-(3-mercapto propionato) de glicol, dimercapto acetato de glicol, tritioglucolato de trimetilolpropano, éter mercapto dietílico, etano ditiol, ácido tioláctico, ácido mercapto propiónico y sus ésteres, tiofenol, ácido tioacético, 2-mercaptoetanol, 1,4-butanoditiol, 2,3-dimercapto propanol, toluen-3,4-ditiol, alfa,alfa'-dimercapto-para-xileno, ácido tiosalicílico, ácido mercapto acético, dodecano ditiol, didodecano ditiol, di-tio fenol, di-para-clorotiofenol, dimercapto benzotiazol, 3,4-dimercapto tolueno, alil mercaptano, bencil mercaptano, 1,6-hexano ditiol, 1-octano-tiol, para-tiocresol, 2,3,5,6-tetrafluorotiofeno, ciclohexil mercaptano, metiltioglucolato, varias mercapto piridinas, ditioeritritol, 6-etoxi-2-mercaptobenzotiazol, d-limoneno dimercaptano, gamma-mercapto-silano y sus mezclas.
4. La composición que se divulga en el punto 1, en la que el compuesto olefínico (C) se escoge entre el grupo que consiste en ftalato de dialilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, acrilamida y sus mezclas.
5. La composición que se divulga en el punto 1, en la que el compuesto de metal (A) se escoge entre el grupo que consiste en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estannico, octoato estannoso, dioctotato de dibutilestaño, mercaptidas de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, cloruro estannoso, cloruro estannico, tetra-fenil estaño, tetra-butyl-estaño, acetato de tri-n-butyl estaño, dicarboxilatos de alquil estaño, dicloruro de dimetil estaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, haluros de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos de bismuto básico y sus mezclas.
6. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que comprende la composición que se divulga en el punto 1, un compuesto de hidroxilo y un compuesto de isocianato.
7. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 6, en la que el compuesto de hidroxilo es un poliol.
8. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 7, en la que el poliol es un poliol alifático.
9. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 7, en la que el poliol se escoge entre el grupo que consiste en hidroxipoliéster, hidroxipoliéteres, hidroxipolietioéster, hidroxipoliacetal, hidroxipolicarbonato, alcohol graso dímero, esteramida, poliéterpoliol, poliésterpoliol, policarbonatopoliol, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentil glicol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, bis-(hidroximetil)-(tríciclo-[5,2,1,02,6]-decano o 1,4-bis-(2-hidroxietoxi)-benceno, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, quitol, manitol, sorbitol, metilglucósido, 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas.
10. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 6, en la que el compuesto de isocianato es un poliisocianato.
11. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 10, en la que el poliisocianato es un poliisocianato alifático.
12. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 6, en el que el compuesto de isocianato se escoge entre el grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de polimetilo y polifenilo (MDI polimérico o PAPI), diisocianatos de m- y p-fenileno, diisocianato de bitolileno, triisocianato de trifenilmetano, tiofosfato de tris-(4-isocianatofenilo), diisocianato de ciclohexano (CH-DI), bis-(isocianatometil)ciclohexano (H₆DXI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), diisocianato de trimetilhexano, diisocianato ácido dímero (DDI), diisocianato de dicitlohexilmetano y sus derivados de dimetilo, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y su éster metílico, diisocianato de isoforona, diisocianato de metil ciclohexano, diisocianato de 1,5-naftaleno, triisocianato de trifenil metano, diisocianato de xilileno y sus derivados de metilo e hidrogenados, isocianatos de polimetileno y polifenilo, 2,4-diisocianato de clorofenileno y sus mezclas.

13. Una composición de revestimiento que comprende la composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 6.
- 5 14. Un procedimiento para revestir un producto que comprende aplicar la composición de revestimiento que se divulga en el punto 13 sobre la superficie del producto y posteriormente irradiar el producto revestido con radiación para curar la composición de revestimiento.
- 10 15. El procedimiento para revestir el producto que se divulga en el punto 14, en el que el producto se escoge entre el grupo que consiste en vidrio, madera, metal, plástico, cerámica, piedra, hierro, acero, aluminio, cobre, acero galvanizado, cinc, madera, cartón, RIM (uretanos de moldeo por reacción de inyección), SMC (compuesto de moldeo en láminas), vinilo, acrílicos, material polimérico, material plástico, papel, material textil, cuero y sus combinaciones.
- 15 16. Un producto revestido generado por medio del procedimiento divulgado en el punto 14.
17. Una composición de adhesivo que comprende la composición de uretano susceptible de curado por radiación que se divulga en el punto 6.
- 20 18. Un procedimiento para unir al menos dos sustratos que comprende aplicar la composición de adhesivo que se divulga en el punto 17 sobre al menos uno de al menos dos sustratos, unir al menos los dos sustratos con la composición de adhesivo entre al menos los dos sustratos para formar un laminado, irradiar el laminado con radiación y posteriormente permitir el curado de la composición de adhesivo.
- 25 19. El procedimiento de unión de al menos dos sustratos divulgado en el punto 18, en el que al menos los dos sustratos son ambos rígidos, ambos flexibles o uno es flexible y uno es rígido.
- 30 20. El procedimiento de unión de al menos dos sustratos que se divulga en el punto 19, en el que al menos dos sustratos se escogen entre el grupo que consiste en espuma de isocianato, plástico, fibra de vidrio, espuma de poliestireno, plástico flexible, envase de plástico, madera laminada plástica, metal, plástico, cerámica, piedra, papel, material textil, cuero, hierro, acero, aluminio, cobre y sus combinaciones.
- 35 21. Un producto generado por medio del procedimiento de unión de al menos dos sustratos que se divulga en el punto 18.
- 40 22. El procedimiento de unión de al menos dos sustratos que se divulga en el punto 19, en el que al menos los dos sustratos son plásticos y en el que el plástico se escoge entre el grupo que consiste en polietileno (PE), polipropileno (PP), PE/PP, PE de baja densidad, PE lineal de baja densidad, PE de alta densidad, poliisobuteno, poli(cloruro de vinilo), copolímero de poli(acetato de vinilo) (EVA), nailon, poliéster, mylar, polímeros estirénicos de poliestireno, policarbonato, polímeros acrílicos, polímeros de acetal, polímeros de PET, polímeros de ABS, fluoropolímeros, PTFE, HIPS, EVOH, PP/EVOH, policetonas, poliimidaz, polímeros de sulfona, polímeros de polisulfuro y sus combinaciones.
- 45 23. La composición que presenta aptitud para la catálisis activada por radiación que se divulga en el punto 1, en la que la radiación es radiación actínica o radiación de haz de electrones.
- 50 24. La composición que presenta aptitud para la catálisis activada por radiación que se divulga en el punto 1, en la que la radiación es radiación UV.
25. Un procedimiento para unir al menos dos sustratos que comprende aplicar la composición de adhesivo que se ha divulgado en el punto 17 sobre al menos uno de al menos los dos sustratos, irradiar al menos uno de al menos dos sustratos con la composición de adhesivo con radiación, unir al menos los dos sustratos con la composición de adhesivo entre al menos los dos sustratos para formar un laminado y posteriormente permitir el curado de la composición de adhesivo.

Tabla 2 – Formulación de adhesivo de uretano usada para el Ejemplo 2

	2
Formulación de uretano	
Poliisocianato, % en peso	
Trímero de diisocianato de hexametileno	100
Agente curativo polifuncional, % en peso	
Polipropilenglicol	57,75
Aceite de ricino	35,4

Trímero de polipropilenglicol	4,9
Dilaurato de dibutil estaño (catalizador)	0,04
Mercapto silano (agente de bloqueo)	0,32
Ftalato de dialilo (compuesto olefínico)	1,50

Se usó un laminador Nordmeccanica® Super Simplex SL para laminar las películas. Se mezclan las dos partes de la composición de uretano (poliisocianato y agente curativo polifuncional) en la proporción de 1:1,9 usando un equipamiento de mezcla antes del revestimiento y del laminado. Se preparan el envase flexible laminado para los dos ejemplos como se ha descrito anteriormente, exceptuando que el Ejemplo 2 que contenía la composición divulgada se expone a radiación UV justo antes de los dispositivos de pinzado. El adhesivo del Ejemplo 2 (composición divulgada) experimenta curado en menos que un día. Por el contrario, el adhesivo del Ejemplo 1 tarde 7 días en curar. Estos resultados demuestran la capacidad de la composición divulgada para proporcionar el rendimiento según demanda.

A continuación, se usan como revestimientos las composiciones de uretano descritas anteriormente (Ejemplos 1 y 2). Las composiciones de uretano se revisten sobre paneles de aluminio con un espesor de película de 5 milipulgadas. El Ejemplo 2 se cura con radiación UV inmediatamente después del revestimiento. Ambas muestras se someten a ensayo de 24 horas tras el revestimiento. Las muestras se someten a ensayo cruzado usando una cinta Scotch 600® y se clasificó según ASTM D3359. La Tabla 3 muestra los resultados.

Tabla 3 – Resultados de revestimiento para los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 2 (curado con UV)	Ejemplo 1
2B (15-35 %)	0B (100 %)
1B (35-65 %)	0B (100 %)
1B (35-65%)	0B (100 %)
MEK de doble frotado > 200	MEK doble frotado 150-180

Los resultados muestran que la composición objeto de discusión proporciona un buen comportamiento como composición de revestimiento y proporciona buen comportamiento con respecto a la composición curada sin radiación (Ejemplo 1).

A continuación, se usa la composición de uretano divulgada descrita anteriormente (Ejemplo 2) para laminar sustratos de madera (pino) y sustratos de material compuesto moldeados en forma de lámina (SMC) (Ashland Phase Beta). Se aplica la composición de uretano a un lado de los dos sustratos, se irradia con radiación UV, y posteriormente se unen los sustratos con la composición de uretano entre ellos. Se someten a presión los sustratos unidos a 125 psi durante 48 horas. El sustrato de madera mostró una resistencia media a la cizalladura por solapado de 337 psi y los sustratos SMC mostraron una resistencia de 497 psi. Los resultados demuestran que la composición divulgada se puede usar como adhesivo para laminar sustratos rígidos.

El término “comprende” (y sus variaciones gramaticales) según se usa en el presente documento se usa en sentido exclusivo de “tener” o “incluir” y no en el sentido exclusivo de “consistir únicamente en”. Se entiende que los términos “un/una” y “el/la” según se usan en el presente documento abarcan el plural así como también el singular.

La descripción anterior ilustra y describe la presente divulgación. De manera alternativa, la divulgación muestra y describe únicamente las realizaciones preferidas de la divulgación, pero, como se ha mencionado anteriormente, debe entenderse que es susceptible de cambios o modificaciones dentro del alcance del concepto que se expresa en el presente documento, y que corresponde con los aspectos divulgados anteriores y/o con el conocimiento o la experiencia del arte relevante. Se pretende que las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento expliquen los mejores modos conocidos de poner en práctica la invención y permitan a otros expertos en la técnica usar la divulgación en las citadas, u otras, realizaciones y con las diferentes modificaciones que se requieren por parte de las aplicaciones particulares o usos divulgados en el presente documento. Por consiguiente, no se pretende que la memoria descriptiva limite la invención a la forma divulgada en el presente documento. De igual forma, se pretende que las reivindicaciones adjuntas incluyan realizaciones alternativas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición capaz de experimentar catálisis activada por radiación que comprende:
- (A) un compuesto de metal;
 - (B) un compuesto mercapto; y
 - (C) un compuesto olefínico.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de metal (A) se escoge entre el grupo que consiste en un compuesto de estaño, un compuesto de bismuto, un compuesto de germanio, un compuesto de cobalto, un compuesto de manganeso y sus mezclas.
- 15 3. La composición que se divulga en la reivindicación 1, en la que el compuesto mercapto (B) se escoge entre el grupo que consiste en tri-(3-mercapto propionato) de trimetilol propano, tetra-(3-mercapto propionato) de pentaeritritol, di-(3-mercapto propionato) de glicol, dimercapto acetato de glicol, tritioglucolato de trimetilolpropano, éter mercapto dietílico, etano ditiol, ácido tioláctico, ácido mercapto propiónico y sus ésteres, tiofenol, ácido tioacético, 2-mercaptoetanol, 1,4-butanoditiol, 2,3-dimercapto propanol, toluen-3,4-ditiol, alfa,alfa'-dimercapto-para-xileno, alil mercaptano, bencil mercaptano, 1,6-hexano ditiol, 1-octano-tiol, para-tiocresol, 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol, ciclohexil mercaptano, metiltioglucolato, mercapto piridinas, ditioeritritol, 6-etoxi-2-mercaptobenzotiazol, d-limoneno dimercapto, gamma-mercapto-silano y sus mezclas.
- 20 4. La composición que se reivindica en la reivindicación 1, en la que el compuesto olefínico (C) se escoge entre el grupo que consiste en ftalato de dialilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, acrilamida y sus mezclas.
- 25 5. La composición capaz de experimentar catálisis activada por radiación que se reivindica en la reivindicación 1, en la que la radiación es radiación actínica o radiación de haz de electrones o radiación UV.
- 30 6. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que comprende la composición que se reivindica en la reivindicación 1, un compuesto de hidroxilo y un compuesto de isocianato.
- 35 7. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se reivindica en la reivindicación 6, en la que el compuesto de isocianato es un poliisocianato.
- 40 8. La composición de uretano susceptible de curado por radiación que se reivindica en la reivindicación 7, en la que el poliisocianato es un poliisocianato alifático.
- 45 9. Una composición de revestimiento que comprende la composición de uretano susceptible de curado por radiación que se reivindica en la reivindicación 6.
- 50 10. Un procedimiento para revestir un producto que comprende aplicar la composición de revestimiento que se divulga en la reivindicación 9 sobre la superficie del producto y posteriormente irradiar el producto revestido con radiación para curar la composición de revestimiento.
- 55 11. Una composición de adhesivo que comprende la composición de uretano susceptible de curado por radiación que se reivindica en la reivindicación 6.
12. Un procedimiento para unir al menos dos sustratos que comprende aplicar la composición de adhesivo que se reivindica en la reivindicación 11 sobre al menos uno de al menos dos sustratos, unir al menos los dos sustratos con la composición de adhesivo entre al menos los dos sustratos para formar un laminado, irradiar el laminado con radiación y posteriormente permitir el curado de la composición de adhesivo.
13. Un procedimiento para unir al menos dos sustratos que comprende aplicar la composición de adhesivo que se reivindica en la reivindicación 11 sobre al menos uno de al menos dos sustratos, irradiar al menos uno de al menos dos sustratos con la composición adhesiva con radiación, unir al menos los dos sustratos con la composición de adhesivo entre al menos los dos sustratos para formar un laminado y posteriormente permitir el curado de la composición de adhesivo.