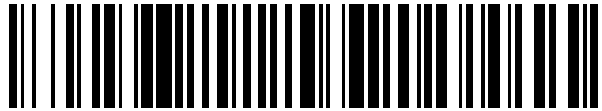


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 972**

51 Int. Cl.:

**C09J 5/00** (2006.01)

**C09J 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2007 E 07844619 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2076574**

54 Título: **Método de producción de laminados flexibles**

30 Prioridad:

**26.10.2006 US 586499**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.04.2013**

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL  
PROPERTY LLC (100.0%)  
5200 BLAZER PARKWAY  
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**BOOTH, GREGORY E.;  
JOHNSON, RANDY A.;  
CARLSON, GARY M.;  
HARVEY, RAYMOND SCOTT y  
MOY, THOMAS M.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 400 972 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

Método de producción de laminados flexibles

5 La presente descripción se relaciona con un método para producir un envase de laminado flexible que consiste en:

(a) aplicar un adhesivo de uretano a al menos uno de al menos dos sustratos flexibles, donde los al menos dos sustratos flexibles pueden ser los mismos o diferentes materiales independientemente seleccionados entre el grupo consistente en láminas de plástico, láminas de metal y láminas de plástico metalizado;

10 (b) laminar los al menos dos sustratos flexibles con el adhesivo de uretano entre los sustratos para formar un laminado flexible, y

15 (c) dejar que cure el adhesivo de uretano, para formar un laminado flexible, donde el adhesivo de uretano comprende

- al menos un poliisocianato;

20 - al menos un agente curante polifuncional seleccionado entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipoliésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 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, quitinol, manitol, sorbitol, metilglucósido 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas;

30 - un catalizador de base metálica seleccionado entre el grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas; y

35 - al menos un agente bloqueante de catalizador consistente en un compuesto mercapto o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o ambos.

El método permite una producción más rápida y más económica de laminados flexibles. La descripción se relaciona también con envases flexibles laminados producidos mediante el método.

40 Se usan laminados flexibles de múltiples capas laminados con adhesivos en una amplia variedad de aplicaciones. La aplicación específica del laminado flexible dirige el tipo y el coste de una tecnología de laminación particular. Los adhesivos de uretano para laminados flexibles ofrecen una excelente adhesión, transparencia, procesamiento y resistencia del producto, así como un 100% de sólidos, como ventajas ambientales. Los laminados flexibles pueden proporcionar gráficos intensos y coloridos que pueden ser enterrados y protegidos dentro de la estructura laminada. Típicamente, se laminan de 2 a 4 películas conjuntamente para producir una estructura que posee las propiedades de cada una de las películas incorporadas. El coste y el rendimiento en producto dictan qué tipos de sustratos de película utilizar. Por ejemplo, las etiquetas de botellas, los productos agrícolas recién cortados y los envases de carnes y quesos utilizan con frecuencia adhesivos de uretano aromático en envases de laminados flexibles.

50 Sin embargo, aplicaciones más exigentes, como el llenado en caliente y la retorta, típicamente utilizan adhesivos de uretano alifático, que con frecuencia curan más lentamente que los adhesivos de uretano aromático. Típicamente, los laminados flexibles producidos a partir de uretano alifático requieren de 5 a 14 días para curar por completo. Con frecuencia se utilizan habitaciones calientes para almacenar el producto laminado a temperaturas de 100-110°F con objeto de acortar el tiempo de curado del uretano a 3-5 días. Son deseables tiempos de curado del uretano para el laminado incluso más cortos con objeto de aumentar los ritmos de producción y reducir los costes. De forma ideal, el adhesivo de uretano no debe curar hasta aplicar el adhesivo de uretano entre las películas de sustrato, y luego debe curar rápidamente después de laminar los sustratos conjuntamente.

60 La Patente DE 19840318 A1 (EE.UU. 6548615 B1) se relaciona con agentes de unión reactivos con un tiempo prolongado de vida útil que consisten en compuestos que contienen isocianato y polioles, caracterizados por contener también una combinación de catalizadores consistente en un compuesto de estaño o de bismuto orgánico, un compuesto que contiene grupos tiol o un polifenol que es capaz de reaccionar con un isocianato en presencia de un activador, y un compuesto halogenado hidrolizable. WO 9508579 A1 describe un sistema adhesivo de poliol/poliisocianato que tiene un componente isocianato y un componente catalizado que forman una composición curada por calor cuando se mezclan y calientan por encima de una temperatura umbral. Un objeto de la Patente

EE.UU. N° 6482523 B1 es proveer de un adhesivo para laminación consistente en una resina que tiene una humectabilidad dinámica específica y un agente curante poliisocianato. Los catalizadores complejos de estaño o de bismuto y la activación del curado de revestimientos con los mismos son conocidos por la patente GB 2188327 A. El catalizador es así efectivo para la reacción de un compuesto hidroxilo y un isocianato.

La presente descripción se relaciona con un método de producción de laminados flexibles y con laminados flexibles producidos mediante el método. Los laminados flexibles son útiles en envases de laminados flexibles. El método incluye la laminación de sustratos flexibles con un adhesivo de uretano y dejar que el adhesivo de uretano cure. El adhesivo de uretano comprende al menos un poliisocianato, al menos un agente curante polifuncional seleccionado entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 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; al menos un catalizador de base metálica seleccionado entre el grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas; y al menos un agente bloqueante de catalizador consistente en un compuesto mercapto o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o ambos. El agente bloqueante de catalizador permite un mejor control de la velocidad de curado del adhesivo de uretano en el laminado flexible. En diversos aspectos de la descripción, se puede controlar la velocidad de curado del adhesivo de uretano con calor o radiación, tal como radiación actínica o radiación con haces de electrones, o una combinación de éstos. Son algunos ejemplos de fuente de calor la prensa caliente, las lámparas de infrarrojos y la radiación de microondas.

Aún otros objetos y ventajas de la presente descripción resultarán fácilmente obvios para los expertos en la técnica gracias a la siguiente descripción detallada, donde se muestra y describe sólo en las realizaciones preferidas, simplemente a modo de ilustración del mejor modo. Como podrá verse, la descripción es capaz de otras y diferentes realizaciones, y sus diferentes detalles pueden sufrir modificaciones en diversos sentidos obvios, sin desviarse de la descripción. Por consiguiente, se ha de considerar la descripción como ilustrativa en cuanto a naturaleza y no como restrictiva.

El método descrito para producir laminados flexibles incluye la aplicación de un adhesivo de uretano a al menos un sustrato flexible como revestimiento y la laminación o unión del sustrato flexible revestido de adhesivo a otro sustrato flexible con el adhesivo entre los sustratos para formar un laminado flexible. Se cura entonces el adhesivo para formar un material laminado flexible. El sustrato flexible puede ser cualquier tipo de material flexible adecuado para laminación o para envases. Se utilizan típicamente láminas de plástico. También se pueden utilizar láminas metálicas flexibles, tales como láminas de aluminio y de plástico metalizado. Los laminados flexibles son útiles como materiales de envases.

Como láminas de plástico típicas, se incluyen una lámina de polietileno (PE), una lámina de polipropileno (PP), una lámina de PE/PP, PP orientado, PET metalizado, PP monoaxialmente orientado, una lámina de nilón, una lámina de poliéster, una lámina de Mylar, una lámina estirénica, una lámina de policarbonato, una lámina acrílica, una lámina de acetal, una lámina de Delrine®, una lámina de Lexan®, una lámina de Micarta®, una lámina de Perspec®, una lámina de Acrylite®, láminas de PET, una lámina de ABS, una lámina de PVC, una lámina de PTFE, una lámina de HIPS, una lámina de EVOH y una lámina de PP/EVOH. El espesor de la lámina varía de aproximadamente 2,5 µm (0,1 milipulgadas) a aproximadamente 1.270 µm (50 milipulgadas), más típicamente de aproximadamente 25 µm (1 milipulgadas) a aproximadamente 508 µm (20 milipulgadas).

Otros ejemplos de sustratos flexibles que pueden ser utilizados incluyen plásticos, tales como poliéster, nilón y PP, revestidos con óxido de silicio u óxido de aluminio.

El adhesivo de uretano puede ser cualquier tipo de formulación de adhesivo de uretano que incluya al menos un poliisocianato; al menos un agente curante polifuncional seleccionado entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 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; y un catalizador de base metálica seleccionado entre el grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de

bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas. El adhesivo de uretano también incluye al menos un agente bloqueante de catalizador, que incluye un compuesto mercapto, o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o ambos. Además, el adhesivo de uretano puede eventualmente contener un solvente. Los solventes pueden incluir cetonas, tales como MEC y MIBC, solventes aromáticos, tales como tolueno y xileno, solventes alifáticos, como hexano y ciclohexano, ésteres, como acetato de etilo, y otros solventes, como THF. Los solventes son utilizados en una cantidad de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 80% en peso de la mezcla adhesiva final. El agente bloqueante de catalizador proporciona un mayor control del proceso de curado del uretano. Un mayor control del proceso de curado del uretano da lugar a mejores ritmos de producción del producto y a una mejor calidad del producto. El al menos un agente bloqueante de catalizador es un compuesto mercapto o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o una combinación tanto de un compuesto mercapto como de un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes.

El compuesto poliisocianato no está limitado y puede incluir isocianatos e isocianatos poliméricos aromáticos, alifáticos o mixtos aromáticos/alifáticos. Además, composiciones de isocianato modificado con alcohol y con otras modificaciones hallan utilidad en la descripción. Los poliisocianatos tienen preferiblemente aproximadamente de 2 a 4 grupos isocianato por molécula. Como multiisocianatos adecuados para uso en la presente descripción, se incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, trímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de 4,4'-tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de polimetilpolifenilo (MDI polimérico o PAPI), diisocianatos de m- y p-fenileno, diisocianato de bitolileno, triisocianato de trifenilmetano, tiofosfato de tris(4-isocianatofenilo), diisocianato de ciclohexano (CHDI), bis(isocianatometil)ciclohexano ( $H_6XDI$ ), diisocianato de dicitlohexilmetano ( $H_{12}MDI$ ), diisocianato de trimetilhexano, diisocianato ácido dimérico (DDI), diisocianato de dicitlohexilmetano y sus derivados dimetilicos, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y su éster metílico, diisocianato de isoforona, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de metilendiciclohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,5-naftaleno, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de xilileno y sus derivados metílicos e hidrogenados, isocianatos de polimetilpolifenilo, clorofenileno-2,4-diisocianato y sus mezclas. Los dímeros, trímeros, oligómeros y polímeros de poliisocianato aromáticos y alifáticos (incluyendo el biuret y los derivados de isocianurato) y los prepolímeros funcionales de isocianato pueden ser con frecuencia adquiridos como envases preformados, y tales envases son adecuados para uso en la presente descripción. El adhesivo del laminado flexible puede tener una razón molar de isocianato a hidroxilo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2,0.

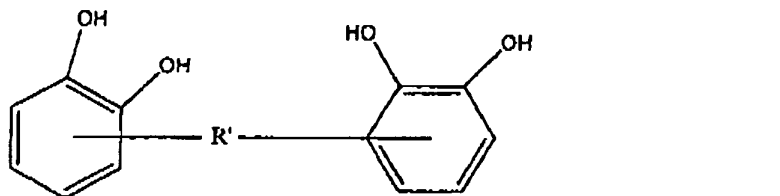
El componente curante polifuncional de la composición de adhesivo de uretano es seleccionado entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidias, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 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, quitinol, manitol, sorbitol, metilglicósido 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas. El adhesivo del laminado flexible puede tener una razón molar de isocianato a hidroxilo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2,0.

El componente catalizador de base metálica de la composición de adhesivo de uretano es seleccionado entre dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas. Típicamente, la concentración de catalizador varía de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 0,5% en peso en base a la cantidad total de adhesivo.

El al menos un componente de agente bloqueante de la composición de adhesivo de uretano incluye compuestos que pueden bloquear reversiblemente la actividad del catalizador del componente catalizador de base metálica. Típicamente, el agente bloqueante de catalizador es un compuesto mercapto o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes o una combinación tanto de un compuesto mercapto como de un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes.

El compuesto mercapto no está limitado y puede incluir cualquier compuesto mercapto capaz de inhibir reversiblemente la actividad catalítica del catalizador de base metálica. Típicamente, el compuesto mercapto es seleccionado entre tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, di(3-mercaptopropionato) de glicol, dimercaptoacetato de glicol, tritioglicolato de trimetilolpropano, éter mercaptodietílico, etanoditiol, ácido tioláctico, ácido mercaptopropiónico y sus ésteres, tiofenol, ácido tioacético, 2-mercaptopetanol, 1,4-butanoditiol, 2,3-dimercaptopropanol, tolueno-3,4-ditiol, alfa, alfa'-dimercapto-para-xileno, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético, dodecanoditiol, didodecanoditiol, ditiofenol, di-para-clorotiofenol, dimercaptobenzotiazol, 3,4-dimercaptotolueno, alilmercaptano, bencilmercaptano, 1,6-hexanoditiol, 1-octanotiol, para-tiocresol, 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol, ciclohexilmercaptano, metiltioglicolato, diversas mercaptopiridinas, ditioeritritol, 6-etoxi-2-mercaptobenzotiazol, d-limonenodimercaptano- $\gamma$ -mercaptosilano y sus mezclas. Típicamente, la razón molar de grupos mercapto en el mercaptano con respecto al metal en el catalizador metálico varía de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 500:1.

El polifenol con grupos hidroxilo adyacentes puede ser cualquier compuesto polifenólico con grupos hidroxilo adyacentes. Como ejemplos típicos, se incluyen catecol (1,2-dihidroxibenceno), pirogalol, 3-metoxicatecol y otros derivados del catecol, incluyendo derivados del catecol con la estructura dada en la fórmula I



donde R' es un grupo orgánico divalente. Típicamente, la razón molar de los grupos hidroxilo del polifenol al metal del catalizador metálico varía de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 500:1.

Cuando la composición de adhesivo de uretano contiene el polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, la composición de adhesivo puede eventualmente contener una amina terciaria que tenga substituyentes tales como alquilo, alcanol, arilo, cicloalifáticos y sus mezclas. Adicionalmente, las aminas terciarias heterocíclicas pueden resultar adecuadas también para uso en la invención. Como aminas terciarias representativas, se incluyen, por ejemplo, trietilamina, dimetiletilamina, tetrametiletilendiamina, trimetilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, piridina, 4-fenilpropilpiridina, 2,4,6-colidina, quinolina, tripropilamina, isoquinolina, N-etilmorfolina, trietilendiamina y similares y sus mezclas. Adicionalmente, es concebible utilizar óxidos de aminas y aminas de amonio cuaternario. Se dispone actualmente de una miríada de activadores registrados a base de aminas terciarias, y éstos también deberían funcionar en el proceso.

El efecto de bloqueo del agente bloqueante de catalizador puede ser revertido calentando el laminado flexible. Se elimina el efecto de bloqueo del mercaptano o del polifenol por reacción del mercaptano o del polifenol con isocianato. Con calentamiento, el adhesivo de uretano cura a una velocidad más controlada por rápida reactivación del catalizador. Con el catalizador reactivado, el poliisocianato y el agente curante polifuncional reaccionan para formar el adhesivo de uretano curado y formar el envase flexible acabado. Típicamente, se calienta el laminado flexible a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C, más típicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 60°C e incluso más típicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C.

Cuando se utiliza un agente bloqueante a base de compuesto mercapto, también se puede revertir el efecto bloqueante del catalizador incluyendo un compuesto olefínico en la composición de adhesivo de uretano y exponiendo el laminado flexible a radiación actínica, tal como radiación UV o radiación de haces de electrones. La radiación hace que el compuesto mercapto reaccione con el compuesto olefínico y esto elimina el efecto de bloqueo del compuesto mercapto, reactivando así el catalizador. Con el catalizador reactivado, el uretano del laminado flexible cura para formar el envase flexible acabado.

El compuesto olefínico no está limitado y puede incluir cualquier olefina utilizable en una composición de adhesivo de uretano. Como ejemplos no limitativos, se incluyen ftalato de dialilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, acrilamida y sus mezclas. La razón molar de los grupos olefínicos en la olefina con respecto a los grupos mercapto en el mercaptano varía de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1.

Los siguientes ejemplos tienen únicamente fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones.

En general, el laminado flexible es producido combinando los componentes del adhesivo de uretano con un dispositivo de mezcla, tal como una paleta de mezcla estándar o una mezcladora estática. Típicamente, se aplica el adhesivo de uretano combinado a un cabezal de laminación y se transfiere el adhesivo a un sustrato flexible. Se fija típicamente el cabezal de laminación a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C, más típicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 45°C. El espesor de capa del adhesivo aplicado sobre el sustrato es típicamente de aproximadamente 0,25  $\mu\text{m}$  (0,01 milipulgadas) a aproximadamente 6,35  $\mu\text{m}$  (0,250 milipulgadas), más típicamente de aproximadamente 0,75  $\mu\text{m}$  (0,03 milipulgadas) a aproximadamente 4,45  $\mu\text{m}$  (0,175 milipulgadas) e incluso más típicamente de aproximadamente 1,27  $\mu\text{m}$  (0,05 milipulgadas) a aproximadamente 3,81  $\mu\text{m}$  (0,150 milipulgadas).

Después de aplicar el adhesivo al primer sustrato flexible (película primaria), se lamina o une el primer sustrato flexible a un segundo sustrato flexible (película secundaria) con la capa de adhesivo entre la película primaria y la secundaria. El laminado flexible tiene la estructura de capas película primaria/adhesivo/película secundaria. Este proceso puede ser repetido para formar un laminado de múltiples capas. Por ejemplo, se puede aplicar a la

superficie de la capa secundaria del laminado flexible adhesivo de uretano y se puede unir luego una película terciaria al laminado flexible para formar la estructura laminada película primaria/adhesivo/película secundaria/adhesivo/película terciaria. Se puede repetir este proceso para conseguir cualquier número deseado de capas en cualquier orden deseado de sustratos (películas) flexibles.

5 Una vez laminados o unidos entre sí los al menos dos sustratos flexibles para formar un laminado flexible, se pasa el laminado a través de una prensa entre dos rodillos bajo presión. Se puede calentar uno de los rodillos o ambos. La presión de la prensa es típicamente de aproximadamente 17,51 N/m (0,1 pli) a aproximadamente 17.512,70 N/m (100 pli). Se puede calentar uno de los rodillos o ambos a una temperatura de aproximadamente 25°C a  
10 aproximadamente 100°C, más típicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 60°C e incluso más típicamente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C.

15 Para laminados de múltiples capas (más de 2 sustratos flexibles), se puede pasar el laminado a través de la prensa por cada capa sucesiva de adhesivo y sustrato flexible, o se puede formar primeramente la totalidad del laminado flexible múltiple y luego pasarlo a través de la prensa. Se deja entonces que el adhesivo de uretano cure con el tiempo o por calentamiento o por exposición a radiación, dependiendo de la formulación del adhesivo de uretano y del tipo de envase flexible producido. Se puede aplicar la radiación antes o después del proceso de prensado. Por ejemplo, se puede curar un adhesivo de uretano que contenga un mercaptano o un polifenol con grupos hidroxilo  
20 adyacentes a lo largo del tiempo, ya que el efecto bloqueante de los compuestos mercaptanos o polifenoles se reduce al reaccionar el poliisocianato de la formulación de adhesivo con ellos, lo que a su vez desbloquea el catalizador, que cataliza entonces la reacción entre el poliisocianato y el agente curante polifuncional. El proceso se acelera por calentamiento. Alternativamente, para formulaciones que contienen un mercaptano y un compuesto olefínico, la exposición a la radiación hace que el mercaptano y el compuesto olefínico reaccionen, eliminando así el efecto de bloqueo del mercaptano. El catalizador desbloqueado puede entonces curar rápidamente el adhesivo de  
25 uretano.

Si se aplica calor para acelerar la velocidad de curado del adhesivo de uretano, se puede aplicar el calor calentando uno o ambos de los rodillos de prensa. Si se aplica radiación para acelerar la velocidad de curado del uretano, se somete el adhesivo de uretano depositado sobre el sustrato flexible a radiación antes o después del proceso de  
30 prensado. Por ejemplo, si al menos uno de los dos sustratos flexibles es transparente a la radiación, se puede exponer el adhesivo a radiación después del proceso de prensado. En cualquier caso, se puede aplicar algo de calor para facilitar la impregnación del adhesivo. Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran algunas de las realizaciones de la descripción.

35 Se prepararon cuatro ejemplos de laminados flexibles utilizando los procedimientos generales descritos anteriormente. A continuación, en la Tabla 1, se dan las condiciones de procesado para las laminaciones y los sustratos (películas) flexibles utilizados. En la Tabla 2 se dan las formulaciones de adhesivos de uretano.

Tabla 1 - Condiciones del proceso para producir el envase laminado flexible.

Parámetros del proceso	
Temperatura del rodillo de aplicación	36°C
Temperatura del rodillo de prensa	45°C
Velocidad de la línea	0,2032 m/s (40 fpm)
Espesor de la capa adhesiva	2,79 µm (0,11 milipulgadas)
Sustratos (películas) flexibles	
Película primaria	48 g de PET
Película secundaria	50,8 µm (2,0 milipulgadas) de LDPE

Tabla 2 - Formulaciones de adhesivos de uretano

	1	2	3	4	5	6	7
Formulación de uretano							
Poliisocianato, % en peso							
Trímero de diisocianato de hexametileno	100	100	100	100	100	96,0	50
Catecol	0	0	0	0	0	2,24	0
Dilaurato de dibutilestano (catalizador)	0	0	0	0	0	0,07	0
MEC	0	0	0	0	0	2,02	50
Agente curante polifuncional, % en peso							
Polipropilenglicol	57,75	57,75	57,75	57,75	57,75	57,75	28,9
Aceite de ricino	37,35	37,22	36,9	35,4	35,40	35,4	18,5
Trímero de polipropilenglicol	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	2,46
Dilaurato de dibutilestano (catalizador)	0	0,04	0,04	0,04	0	0	0,02
CosCAT T-83® (catalizador de bismuto)	0	0	0	0	0,04	0	0
Mercaptosilano (agente bloqueante)	0	0	0,32	0,32	0,32	0	0,16
Ftalato de dialilo (compuesto olefínico)	0	0	0	1,50	0	0	0
Trietilamina	0	0	0	0	0	0,10	0
MEC	0	0	0	0	0	0	50

Se prepararon laminados flexibles (dos películas) todos ellos de forma similar a las condiciones anteriormente dadas. Se expuso el ejemplo 4 a radiación antes de pasar a través de la prensa. Se usó un Laminador Nordmeccanica® Super Simplex SL para laminar las películas. Se mezclaron las dos partes de la composición de uretano (poliisocianato y agente curante polifuncional) en la proporción 1:1,9 utilizando un equipo medidor-mezclador antes del revestimiento y de la laminación. El ejemplo 1 no contiene catalizador, el ejemplo 2 contiene un catalizador de estaño y no contiene agente bloqueante, el ejemplo 3 contiene un catalizador de estaño y un agente bloqueante a base de mercaptano, el ejemplo 4 contiene un catalizador de estaño, un agente bloqueante a base de mercaptano y un compuesto olefínico, el ejemplo 5 contiene un catalizador de bismuto y un agente bloqueante a base de mercaptano, el ejemplo 6 contiene un catalizador de estaño y un agente bloqueante a base de polifenol y el ejemplo 7 contiene solvente con un catalizador de estaño y un agente bloqueante a base de mercaptano. Se compararon entonces los siete ejemplos que tenían las diferentes composiciones de uretano con una composición de uretano comercializada (Rohm & Haas C33/1390®). Se determinaron el tiempo de vida útil utilizable y el tiempo necesario para el curado del adhesivo de uretano en la formación del laminado flexible acabado para cada ejemplo. En la Tabla 3 se dan los resultados.

Tabla 3 - Tiempo de vida útil utilizable y tiempo necesario para el curado del adhesivo para las composiciones de adhesivo de uretano utilizadas en el laminado flexible.

	Tiempo de vida útil, minutos (@ 35°C)	Tiempo necesario para el curado, días
Adhesivo del Ejemplo comparativo 1	>120	7
Adhesivo del Ejemplo comparativo 2	25	1
Adhesivo del Ejemplo 3	80	1
Adhesivo del Ejemplo 4	80	1
Adhesivo del Ejemplo 5	70 @ 40°C, >120 @ 25°C	1
Adhesivo del Ejemplo 8	80 (@ 40°C)	1
Adhesivo del Ejemplo 7	>120	1
Rohm & Haas C33 / 1390®	80	7

La inspección de la Tabla 3 muestra que, sin catalizador (ejemplo 1), se alcanzan tiempos de vida útil muy prolongados; sin embargo, el adhesivo tarda 7 días en curar en el laminado. Este prolongado tiempo de curado afecta de manera adversa a la producción de laminado flexible. El adhesivo comercial (Rohm & Haas C33 /1390®) muestra una buena vida útil, de aproximadamente 80 minutos, pero aún tarda aproximadamente 7 días en curar. Con catalizador (ejemplo 2), se pueden reducir los tiempos de curado a 1 día, pero la vida útil se acorta hasta un tiempo inaceptable de aproximadamente 25 minutos. Con catalizador y agente bloqueante (ejemplo 3), se alcanza un buen equilibrio de vida útil (80 minutos) y tiempo de curado (1 día). Este equilibrio de vida útil y tiempos de curado da lugar a una productividad muy mejorada. El uso de un compuesto olefínico con un catalizador y un agente bloqueante (mercaptano) (ejemplo 4) da lugar a una buena vida útil (80 minutos) y a un corto tiempo de curado (1 día).

El uso de un catalizador de bismuto (ejemplo 5) y de un agente bloqueante mercapto también proporciona una larga vida útil y un corto tiempo de curado. Además, el uso de un agente bloqueante a base de polifenol (ejemplo 6)

proporciona tanto una larga vida útil como un corto tiempo de curado. Finalmente, el uso de un solvente (ejemplo 7) en combinación con un agente bloqueante mercapto proporciona una muy larga vida útil (> 120 minutos a 35°C) y un corto tiempo de curado (1 día).

5 En general, el método descrito de producción de laminados flexibles proporciona una mejor productividad permitiendo buenos tiempos de vida útil del adhesivo y acortando al mismo tiempo considerablemente el tiempo de curado del adhesivo en el laminado flexible,

10 El término "comprende" (y sus variaciones gramaticales), tal como se utiliza aquí, es usado en el sentido incluyente de "tiene" o "incluye" y no en el sentido excluyente de "consiste sólo en". Se entiende que los términos "un/a" y "el/la", tal como se utilizan aquí, abarcan el plural, así como el singular.

15 La descripción que antecede ilustra y describe la presente exposición. Adicionalmente, la exposición muestra y describe sólo las realizaciones preferidas de la exposición, pero, como se ha mencionado con anterioridad, hay que entender que puede sufrir cambios o modificaciones en el alcance del concepto que aquí se expresa, proporcionados con las anteriores enseñanzas y/o capacidad o conocimiento de la técnica relevante. Las realizaciones antes aquí descritas están destinadas además a explicar mejores modos conocidos de práctica de la invención y a permitir que otros expertos en la técnica utilicen la descripción en dichas, u otras, realizaciones y con las diversas modificaciones requeridas por las aplicaciones o usos particulares aquí descritos. Por consiguiente, la descripción no pretende limitar la invención a la forma aquí expuesta. Además, se pretende que las reivindicaciones adjuntas sean consideradas como incluyentes de realizaciones alternativas.

**Leyenda de modificaciones manuscritas:**

25 [V] un método para producir un envase de laminado flexible consistente en:

(a) aplicar un adhesivo de uretano a al menos uno de al menos dos substratos flexibles, donde los al menos dos substratos flexibles pueden ser los mismos o diferentes materiales independientemente seleccionados entre el grupo consistente en láminas de plástico, láminas metálicas y láminas de plástico metalizado;

30 (b) laminar los al menos dos substratos flexibles con el adhesivo de uretano entre los substratos, para formar un laminado flexible, y

35 (c) dejar que el adhesivo de uretano cure, para formar un laminado flexible,

donde el adhesivo de uretano incluye

- al menos un poliisocianato;

40 - al menos un agente curante polifuncional seleccionado entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tríciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerol, trimetilopropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas;

50 - un catalizador de base metálica seleccionado entre el grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estannico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas; y

55 - al menos un agente bloqueante de catalizador, que incluye un compuesto mercapto, o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o ambos.

60 [W] La Patente DE 19840318 A1 (EE.UU. 6548615 B1) se relaciona con agentes ligantes reactivos con una prolongada vida útil, que consisten en compuestos que contienen isocianato y polioles, caracterizados por contener también una combinación de catalizadores consistente en un compuesto de estaño o de bismuto orgánico, un compuesto que contiene grupos tiol o un polifenol que es capaz de reaccionar con un isocianato en presencia de un activador, y un compuesto halogenado hidrolizable. WO 9508579 A1 describe un sistema adhesivo de polioliol/poliisocianato que tiene un componente isocianato y un componente catalizado que forman una composición curada por calor cuando se mezclan y calientan por encima de una temperatura umbral. Un objeto de la Patente EE.UU. N° 6482523 B1 es la provisión de un adhesivo para laminación que comprende una resina que tiene una humectabilidad dinámica específica y un agente curante poliisocianato. Se conocen catalizadores complejos de



estaño o de bismuto y la activación del curado de revestimientos con los mismos por la patente GB 2188327 A. De este modo, el catalizador es efectivo para la reacción de un compuesto hidroxilo y un isocianato.

5 [X] seleccionados entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 10 dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas.

15 [Y] seleccionados entre el grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas.

[Z] que incluye un compuesto mercapto, o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o ambos.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un envase de laminado flexible consistente en:

- 5 (a) aplicar un adhesivo de uretano a al menos uno de al menos dos substratos flexibles, donde los al menos dos substratos flexibles pueden ser los mismos o diferentes materiales independientemente seleccionados entre el grupo consistente en láminas de plástico, láminas metálicas y láminas de plástico metalizado;  
 (b) laminar los al menos dos substratos flexibles con el adhesivo de uretano entre los substratos para formar un laminado flexible, y  
 10 (c) dejar que el adhesivo de uretano cure para formar un laminado flexible,

donde el adhesivo de uretano comprende

- 15 - al menos un poliisocianato;  
 - al menos un agente curante polifuncional seleccionado entre el grupo consistente en hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióésteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos, esteramidas, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano, 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, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido 1,4:3,6-dianhidrohexitol y sus mezclas;  
 20 - un catalizador de base metálica seleccionado entre el grupo consistente en dilaurato de dibutilestaño, acetato estannoso, óxido estánnico, octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, mercapturos de estaño, citrato estannoso, oxilato estannoso, tetrafenilestaño, tetrabutilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, dicarboxilatos de dialquilestaño, tricarboxilatos de bismuto, nitrato de bismuto, sulfuro de bismuto, dicarboxilatos básicos de bismuto y sus mezclas; y  
 25 - al menos un agente bloqueante de catalizador consistente en un compuesto mercapto, o un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes, o ambos.

30 2. El método según la reivindicación 1, donde el laminado flexible es calentado para acelerar el curado del adhesivo uretano.

35 3. El método según la reivindicación 1, donde el agente bloqueante de catalizador consiste en un compuesto mercapto o una mezcla de un compuesto mercapto y un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes y donde el adhesivo de uretano incluye además un compuesto olefínico, donde eventualmente el compuesto olefínico es seleccionado entre el grupo consistente en ftalato de dialilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, acrilamida y sus mezclas.

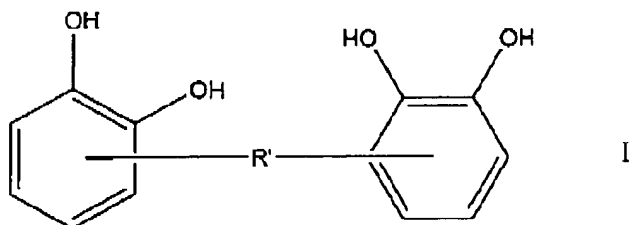
40 4. El método según la reivindicación 3, donde el laminado flexible es expuesto a radiación actínica o radiación con haces de electrones para acelerar el curado del adhesivo de uretano.

45 5. El método según la reivindicación 1, donde los al menos dos substratos flexibles son seleccionados entre el grupo consistente en lámina de polietileno (PE), lámina de polipropileno (PP), lámina de PE/PP, PP orientado, PET metalizado, PP monoaxialmente orientado, lámina de nilón, lámina de poliéster, lámina de Mylar, lámina estirénica, lámina de policarbonato, lámina acrílica, lámina de acetal, láminas de PET, lámina de ABS, lámina de PVC, lámina de PTFE, lámina de HIPS, lámina de EVOH y lámina de PP/EVOH.

50 6. El método según la reivindicación 1, donde el al menos un poliisocianato es seleccionado entre el grupo consistente en diisocianato de hexametileno, trímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de 4,4'-tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de polimetilpolifenilo (MDI o PAPI polimérico), diisocianatos de m- y p-fenileno, diisocianato de bitolileno, triisocianato de trifenilmetano, tiofosfato de tris(4-isocianatofenilo), diisocianato de ciclohexano (CHDI), bis(isocianatometil)ciclohexano (H<sub>6</sub>XDI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI), diisocianato de trimetilhexano, diisocianato ácido dimérico (DDI), diisocianato de dicitlohexilmetano y sus derivados dimetilílicos, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y su éster metílico, diisocianato de isoforona, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de metilendiciclohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,5-naftaleno, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de xilileno y sus derivados metílicos e hidrogenados, isocianatos de polimetilpolifenilo, clorofenilen-2,4-diisocianato y sus mezclas.

60 7. El método según la reivindicación 1, donde, cuando el adhesivo de uretano incluye un compuesto mercapto como agente bloqueante de catalizador, el compuesto mercapto es seleccionado entre el grupo consistente en tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, di(3-mercaptopropionato) de glicol, dimercaptoacetato de glicol, tritiglicolato de trimetilolpropano, éter mercaptodietílico, etanoditiol, ácido tioláctico, ácido mercaptopropiónico y sus ésteres, tiofenal, ácido tioacético, 2-mercaptoetanol, 1,4-butanoditiol, 2,3-dimercaptopropanol, tolueno-3,4-ditiol, alfa,alfa'-dimercapto-para-xileno, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético,

5 dodecanoditiol, didodecanoditiol, ditiófenol, di-para-clorotiofenol, dimercaptobenzotiazol, 3,4-dimercaptotolueno, alilmercaptano, bencilmercaptano, 1,6-hexanoditiol, 1-octanotiol, para-tiocresol, 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol, ciclohexilmercaptano, tioglicolato de metilo, diversas mercaptopiridinas, ditioeritritol, 6-etoxi-2-mercaptobenzotiazol, d-limoneno dimercaptano [gamma]mercaptosilano y sus mezclas: o donde, cuando el adhesivo de uretano incluye un polifenol con grupos hidroxilo adyacentes como agente bloqueante de catalizador, el polifenol con grupos hidroxilo adyacentes es seleccionado entre el grupo consistente en catecol, pirogalol, 3-metoxicatecol, un derivado de catecol como se muestra en la fórmula I



10 donde R' es un grupo orgánico divalente, y sus mezclas.

8. El método según la reivindicación 1, donde se unen los al menos dos substratos flexibles con el adhesivo de uretano entre los substratos pasando a través de un punto de prensa entre dos rodillos, donde se aplica presión y donde se calientan eventualmente uno o ambos de los dos rodillos.

9. El método según la reivindicación 4, donde se unen los al menos dos substratos flexibles con el adhesivo de uretano entre los substratos pasando a través de un punto de prensa entre dos rodillos, donde se aplica presión, donde se calientan eventualmente uno o ambos de los dos rodillos y donde se exponen los al menos dos substratos flexibles con el adhesivo de uretano entre los substratos a radiación actínica antes de pasar a través del punto de prensa.

10. El método según la reivindicación 1, donde al menos uno de los al menos dos substratos flexibles contiene impresión y, eventualmente, donde se imprime la impresión mediante al menos un método de impresión seleccionado entre el grupo consistente en un método basado en agua, un método basado en solvente y un método basado en radiación.

11. El método según la reivindicación 1, donde se aplica el adhesivo de uretano a al menos un cabezal de rodillo de laminación liso y se transfiere después a al menos uno de los al menos dos substratos flexibles.

12. El método según la reivindicación 1, donde el adhesivo de uretano incluye además un solvente, donde, eventualmente, el solvente es seleccionado entre el grupo consistente en una cetona, MEC, MIBC, un solvente aromático, tolueno, xileno, un solvente alifático, hexano, ciclohexano, un éster, acetato de etilo, THF y sus mezclas.

13. El método según la reivindicación 1, donde el adhesivo de uretano incluye además una amina terciaria, donde, eventualmente, la amina terciaria es trietilamina, dimetiletetilamina, tetrametiletetidiamina, trimetilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, piridina, 4-fenilpropilpiridina, 2,4,6-colidina, quinolina, tripropilamina, isoquinolina, N-etilmorfolina, trietilendiamina y sus mezclas.

14. El método según la reivindicación 1, donde el laminado flexible es plástico revestido con óxido de silicio u óxido de aluminio.

15. Un material de envase de laminado flexible fabricado mediante el método según la reivindicación 1.