

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 752**

51 Int. Cl.:

C09J 175/04	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)
C09J 11/06	(2006.01)		
C08K 5/3437	(2006.01)		
C08L 75/04	(2006.01)		
B32B 37/12	(2006.01)		
C08G 18/38	(2006.01)		
C08G 18/16	(2006.01)		
C08G 18/80	(2006.01)		
C08G 18/78	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2011 PCT/US2011/035454**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11146252**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011 E 11783951 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2571951**

54 Título: **Adhesivo laminado alifático de curado controlado que usa agentes de bloqueo no migratorios para catalizadores organometálicos**

30 Prioridad:

17.05.2010 US 34529610 P

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

22.12.2016

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**KOLLBACH, GUIDO y
RAMALINGAM, BALASUBRAMANIAM**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 594 752 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo laminado alifático de curado controlado que usa agentes de bloqueo no migratorios para catalizadores organometálicos

5

Campo

La presente divulgación se refiere a una composición adhesiva de poliuretano de dos partes que tiene una vida útil larga y una elevada velocidad de curado. La presente divulgación también se refiere a un material para el envasado de alimentos de multicapa que comprende los productos de reacción curados de la composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que unen capas adyacentes del material.

10

Breve descripción de la tecnología relacionada

El envasado de alimentos ha evolucionado desde los recipientes de vidrio y latas de metal hasta bolsas flexibles usadas para rodear por completo y albergar cualquier cosa desde sopas hasta bebidas, atún y frutos secos. Estas bolsas flexibles comprenden láminas de superposición de material laminado de multicapa que están selladas alrededor de una periferia para albergar un producto de alimento entre las láminas de superposición y dentro de la periferia sellada. Un ejemplo comercial bien conocido de una bolsa flexible para alimentos es la bolsa para zumo CAPRISUN. La bolsa flexible para alimentos se puede formar a partir de una lámina individual y plegada o dos láminas separadas que se superponen.

15

20

25

30

Cada lámina de bolsa flexible es una estructura de multicapa sofisticada formada por capas de superposición de materiales seleccionados, estando cada capa unida a capas adyacentes por medio de un adhesivo. El material de cada capa está seleccionado para tener propiedades adecuadas, por ejemplo propiedades de barrera tales como resistencia frente a oxígeno o agua; propiedades físicas tales como resistencia a la tracción; o capacidad termoplástica para fundir y unirse a una capa de contacto por medio de termosellado. El espesor de corte transversal total de la lámina de bolsa o pared que rodea al alimento es, por ejemplo y sin limitación, de aproximadamente 2 milésimas de pulgada (0,002 pulgadas) (0,05 mm) a aproximadamente 20 milésimas de pulgada (0,020 pulgadas) (0,5 mm).

El material de multicapa para el envasado de alimentos normalmente tiene una capa de sellado apta para fusión térmica que comprende un polímero termoplástico tal como polipropileno, sobre una primera superficie, y una capa resistente al uso indebido sobre una superficie externa opuesta. La capa resistente al uso indebido pueden ser una capa de poliéster o una capa de poli(tereftalato de etileno) (PET), aunque se pueden usar otros materiales, incluyendo otros poliésteres que proporcionan propiedades adecuadas. Una barrera definida por una o más capas, por ejemplo, papel metalizado, óxido de aluminio (AlO_x), óxido de silicio (SiO_x), poli(cloruro de vinilideno), copolímero de alcohol etilénico, puede colocarse opcionalmente entre la capa de sellado y la capa de poliéster externa. Cada capa está unida a capas adyacentes por medio de un adhesivo, normalmente una composición de adhesivo de poliuretano de dos componentes apta para curado.

35

40

45

50

Generalmente, las composiciones adhesivas de poliuretano de dos componentes comprenden componentes que son líquidos o pastas a temperatura ambiente antes de mezclarse. Un componente de la composición comprende un polioliol. El otro componente comprende un isocianato monomérico, polimérico o prepolimérico. Cualquiera o ambos componentes pueden comprender otros ingredientes tales como agentes de prolongación de cadena o catalizadores. Los dos componentes adhesivos se almacenan por separado y se mezclan por completo justo antes de ser utilizados. Tras la mezcla de los componentes comienza una reacción de curado entre los grupos isocianato libres y los hidrógenos activos del polioliol. Si existe un exceso de grupos isocianato libres tras la reacción de curado principal, se curan los grupos isocianato libres en exceso por medio de la humedad ambiental de la atmósfera o la humedad superficial de los sustratos.

55

Tras la mezcla, existe un tiempo en abierto o "vida útil" antes de que los componentes mezclados experimenten curado parcial hasta una viscosidad demasiado espesa para la aplicación al sustrato. Una definición de vida útil es el tiempo que tarda una composición adhesiva mixta en doblar su viscosidad mixta. Tras la aplicación a un sustrato, la composición mixta continúa el curado, desarrollando resistencia a la unión al tiempo que se transforma en una forma sólida. La vida útil y la velocidad de curado están normalmente relacionadas. Una composición que tiene una elevada velocidad de curado reacciona más rápido y tiene una vida útil más corta. Los aditivos para acelerar la velocidad de curado también acortan la vida útil.

De este modo, la formulación de composiciones adhesivas de dos partes requiere un equilibrio entre una velocidad de curado rápida deseada y una vida útil larga también deseada. Una vida útil larga resulta deseable ya que permite que el adhesivo mixto se aplique a los sustratos durante un período de tiempo largo, antes de que el proceso se deba interrumpir para limpiar el equipo y modificar el adhesivo y proporciona un tiempo más prolongado para humectar los sustratos objeto de unión. Una vida útil larga permite el máximo período de vida de trabajo del adhesivo, lo cual, a su vez, simplifica el diseño del equipo de procesado. Un curado rápido permite que el adhesivo

65

se una fuertemente a los sustratos de forma rápida, proporcionando un proceso rápido y minimizando el tiempo de procesado y el almacenamiento de material unido pero no completamente curado.

5 Los procesos para la preparación de bolsas flexibles para alimentos incluyen la impresión de la capa externa con los gráficos deseados y/o otra información y posteriormente el laminado adhesivo de las capas para preparar una lámina de material flexible de envase.

10 Tras el laminado, el material de lámina se cura durante un tiempo suficiente para permitir el desarrollo de la resistencia deseada y resistencia térmica. El curado completo también reticula los componentes adhesivos con el material de lámina para reducir la posibilidad de migración del componente adhesivo al interior de los productos alimentarios envasados. Este tiempo de curado puede ser, por ejemplo, de uno a diez días o más.

15 En algunos usos, el envase para alimentos se somete a un "envasado de retorta" o "procesado de retorta". Este se refiere a un proceso de tratamiento térmico que se usa para aportar una condición "comercialmente estéril" al alimento que se encuentra dentro de la bolsa para alimentos sellada. En dicho proceso, el envase para alimentos sellado que encierra el alimento se somete a agua caliente y vapor en atmósfera presurizada de forma que el agua está en estado líquido a temperaturas por encima de la temperatura atmosférica de ebullición de agua. Las temperaturas normales de procesado de retorta son de aproximadamente 240 grados F hasta aproximadamente 275 grados F (115,6 - 135 °C).

20 "Comercialmente estéril" significa que el producto envasado se ha mantenido a una temperatura mínima especificada durante un tiempo mínimo especificado, suficiente para matar todos los organismos sustancial y patológicamente destructivos. Las temperaturas especificadas y los tiempos varían de acuerdo con los contenidos de producto del envase, como es sabido por los expertos en la técnica.

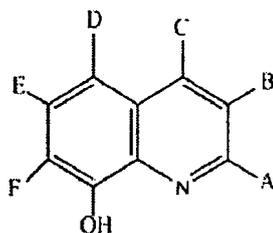
25 El periodo real de tiempo que un envase requiere de exposición a dicho proceso de tratamiento térmico para alcanzar una condición estéril depende de un número de factores tales como la temperatura de procesado, la configuración y función del equipo de procesado, el tamaño de envase y la configuración, y la naturaleza del producto presente en el envase. Mientras que un tiempo de procesado tan corto de 5 minutos a 10 minutos puede resultar apropiado en algunos casos, el tiempo de procesado de retorta es normalmente de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 60 minutos.

35 El envase para alimentos sometido a tratamiento de retorta debería ser, de forma general, físicamente estable en condiciones de retorta de manera que el aspecto del envase sea aceptable para el consumo normal tras el procesado de retorta. Concretamente, el envase no se ve alterado, arrugado o dañado de forma perjudicial, y proporciona un aspecto comercialmente aceptable al usuario. Una definición aceptada de procesado de retorta se explica en el documento 21 CFR 176.170 "Components of Paper and Paperboard in Contact with Aqueous and Fatty Foods", en la Tabla 2, Condición de Uso "A", "High Temperature Heat Sterilized Over 212 degrees F".

40 Como sucede con cualquier material en contacto con el alimento, existe cierta preocupación y normativa, sobre los materiales que podrían pasar o migrar desde el envase hasta el alimento contenido en el envase. Esta preocupación se hace más patente en los envases para alimentos que se han procesado mediante retorta, debido a la exposición del envase a temperaturas y presiones elevadas. La United States Food and Drug Administration ha recomendado métodos de ensayo (*Guidance for Industry: Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations*; disponible en la página web de FDA) para medir la cantidad de materiales que podrían migrar desde el envase para alimentos hasta el propio alimento. Estos y otros métodos de ensayo se conocen bien por parte de los expertos en la técnica. Los materiales para el envasado de alimentos que migran niveles elevados de componentes químicos hasta el producto de alimento generalmente no resultan deseables o aceptables para el uso como envase para alimentos.

50 La patente de Estados Unidos n.º 7.834.123 divulga el uso de agentes de bloqueo de 8-hidroxiquinolina para proporcionar un período de inducción entre la mezcla de una composición adhesiva de poliuretano de dos partes y el inicio del curado de esta composición (por ejemplo, curado retardado). Los agentes de bloqueo divulgados tienen la estructura

55



en la que A, B, C, D, E y F están seleccionados independientemente entre los grupos que consisten hidrógeno, alquilo y halógeno. Se ha encontrado que los agentes de bloqueo divulgados de la presente patente migran en niveles indeseados, cuando se usan como parte de un componente adhesivo en un material laminado flexible y no serían apropiados para su uso en el envasado de alimentos.

5 Sería deseable proporcionar una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que pueda proporcionar un tiempo en abierto o vida útil prolongada tras la mezcla de los componentes así como también un curado rápido.

Sumario

10 Una realización proporciona una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes para uso en materiales de envasado para alimentos de laminado. La composición adhesiva tiene uno o más polioles como primer componente y uno o más isocianatos como segundo componente. La composición también comprende uno o más catalizadores y uno o más agentes de bloqueo para retardar inicialmente la reacción de curado. En una variación, el agente de bloqueo es un derivado de hidroxialquil 8-hidroxiquinolina. A pesar del retardo inicial en el curado la composición adhesiva tiene un tiempo de curado total similar a las composiciones adhesivas que no usan el agente de bloqueo. La composición proporciona un tiempo en abierto largo, humectación mejorada de los sustratos a unir, una velocidad de curado rápida y excelente rendimiento de unión final a temperaturas ambiente y elevada.

20 Una realización proporciona un envase flexible para alimentos que comprenden capas de superposición de material de lámina unidas por medio del producto de reacción curado de una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes preparada a partir de uno o más polioles como primer componente; uno o más isocianatos como segundo componente; un catalizador y un agente de bloqueo. En una variación, el agente de bloqueo es un derivado de hidroxialquil 8-hidroxiquinolina.

25 Una realización proporciona un envase para alimentos apto para tratamiento de retorta que comprende capas de superposición de material de lámina unido por medio del producto de reacción curado de una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes preparada a partir de uno o más polioles como primer componente; uno o más isocianatos como segundo componente; un catalizador y un agente de bloqueo. En una variación, el agente de bloqueo es un derivado de hidroxialquil 8-hidroxiquinolina.

30 Los componentes divulgados incluyen cualquiera y todos los isómeros y estereoisómeros. En general, a menos que se afirme explícitamente lo contrario, los materiales divulgados y los procesos se pueden formular alternativamente para comprender, consistir en, o consistir esencialmente en, cualesquiera componentes apropiados, restos o etapas divulgados en la presente memoria. Los materiales divulgados y los procesos se pueden formular, adicional o alternativamente, para estar desprovistos, o sustancialmente libres, de cualesquiera componentes, materiales, ingredientes, adyuvantes, restos, especies y etapas usados en las composiciones de la técnica anterior o que, de lo contrario, no sean necesarios para lograr la función y/o el objetivo de la presente divulgación.

35 Cuando se usa el término "aproximadamente" se pretende que la cantidad o condición que modifica pueda variar algo más allá de la cantidad afirmada, con tal de que se consigan la función y/o el objetivo de la divulgación. El artesano experto comprende que resulta raro explorar por completo el alcance de cualquier área y cabe esperar que el resultado divulgado se pueda ampliar, al menos en cierta medida, más allá de uno o más de los límites divulgados. Posteriormente, teniendo la ventaja de la presente divulgación y la comprensión del concepto y las realizaciones divulgadas en la presente memoria, el experto común puede, sin el esfuerzo de la invención, explorar más allá de los límites divulgados y, cuando se encuentra que las realizaciones carecen de cualesquiera de las características inesperadas, esas realizaciones se encuentran dentro del significado del término aproximadamente tal y como se usa en la presente memoria.

50 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la vida útil ampliada para las composiciones del Ejemplo 1.

La Figura 2 ilustra la velocidad de curado para las composiciones del Ejemplo 1.

55 Descripción detallada

La composición adhesiva de poliuretano de dos componentes divulgada comprende uno o más polioles como el primer componente y uno o más isocianatos como el segundo componente. Se usan uno o más agentes de bloqueo junto con uno o más catalizadores para proporcionar un retardo de curado inicial o un período de inducción tras la mezcla de los componentes. A pesar del retardo de curado inicial las composiciones tienen un tiempo para la condición completamente curada similar a los productos que no incluyen un agente de bloqueo.

60 Los adhesivos de dos componentes contienen un componente de polioliol y un componente de isocianato. Para obtener una red completamente curada, la relación equivalente de isocianato con respecto a polioles es de aproximadamente 1:1, por ejemplo, de aproximadamente 0,9 a 1,25, o ventajosamente de aproximadamente 1 a 1,2, y preferentemente de aproximadamente 1,05 a 1,15. Un ligero exceso de isocianato garantiza una reacción

completa del poliol. El isocianato en exceso comúnmente se convierte en parte de la red final a través de la reacción con la humedad atmosférica o del sustrato.

5 Para una mezcla eficaz y eficiente del adhesivo, resulta deseable que tengan viscosidades similares y que los volúmenes de los dos componentes a mezclar sean bastante iguales. Dado que las densidades de las dos partes son normalmente similares, volúmenes iguales corresponden a aproximadamente pesos iguales de las dos partes.

10 El componente de poliol de la composición adhesiva puede comprender uno o más polioles diversos. Preferentemente, los polioles tienen una funcionalidad de hidroxilo de al menos dos y pesos moleculares dentro del intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 e incluyen poli(polioles de éster), poli(polioles de éter), poli(polioles de olefina), poli(polioles de carbonato) y sus mezclas. Los polioles que se pueden utilizar incluyen polihidroxi éteres (poli(glicoles de alquilen éteres) sustituidos o no sustituidos o poli(éteres de hidroxil alquilenos)), poli(hidroxi ésteres), aductos de óxido de etileno o propileno de polioles y ésteres de glicerol monosustituidos, polibutadien diol, poliisobutilen diol, policarbonatos así como también sus mezclas. Los "polioles poliméricos" también son apropiados, es decir, polioles de injerto que contienen una proporción de un monómero vinílico, polimerizado in situ, tal como Niax 34-28, disponible comercialmente en Dow Chemical Company. Los polioles adicionales incluyen poli(dioles de caprolactona) y poli(dioles de carbonato). Normalmente el poliol se usa en una cantidad de entre un 25 por ciento en peso y aproximadamente un 75 por ciento en peso de toda la composición adhesiva.

20 Los ejemplos de poli(polioles de éter) incluyen poliéteres lineales y/o ramificados que tienen grupos hidroxilo, y no contienen sustancialmente grupos funcionales diferentes de los grupos hidroxilo. Los ejemplos de poli(poliol de éter) pueden incluir poli(poliol de oxialquilenos) tal como polietilén glicol, polipropilén glicol, polibutilén glicol y similares. Además, también se puede emplear un homopolímero y un copolímero de los poli(polioles de oxialquilenos). Los copolímeros particularmente preferidos de los poli(polioles de oxialquilenos) pueden incluir un aducto de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en etilén glicol, propilén glicol, dietilén glicol, dipropilén glicol, trietilén glicol, 2-etilhexandiól-1,3-glicerina, 1,2,6-hexano triol, trimetilol propano, trimetilol etano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilendiamina y etanolamina; con al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

30 Los ejemplos de poli(polioles de éster) incluyen poli(polioles de éster) insaturados que tienen al menos un grupo etilénicamente insaturado por molécula y predominantemente grupos terminales hidroxilo y preferentemente un número de ácido menor de cinco. El poli(poliol de éster) se puede preparar a partir de un oligómero de un compuesto de ácido dicarboxílico alfa-, beta-etilénicamente insaturado obtenido por medio de reacción de condensación de uno o más de un ácido di- o policarboxílico saturado o anhídrido con un exceso de glicoles o poli(alcoholes hídricos). El poli(poliol de éster) también se puede preparar a partir de ácido(s) di- o policarboxílico(s) o anhídrido(s) con un exceso de glicoles y/o poli(alcohol(es) hídrico(s)). Los polioles usados en la presente invención preferentemente tienen un número de ácido menor de cinco, y del modo más preferido menor de aproximadamente dos.

40 Los ejemplos de ácidos di- o policarboxílicos saturados apropiados incluyen ácido isoftálico, ortoftálico, tereftálico, adípico, succínico, sebácico y sus mezclas, prefiriéndose ácido adípico. Los ácidos carboxílicos insaturados normales o anhídridos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido citacónico, ácido cloromaleico, ácido alil succínico, ácido itacónico, ácido mesacónico, sus anhídridos y sus mezclas, siendo anhídrido maleico la elección preferida. Los ejemplos de glicoles y poli(alcoholes hídricos) que son útiles en la invención incluyen neopentil glicol, etilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, propilén glicol, dipropilén glicol, 1,4-butanodiól, polietilén glicol, glicerol, manitol, 1-propanodiól, pentaeritritol, 1,6-hexanodiól, 1,3-butanodiól y sus mezclas. Un poliol útil es el poliéster obtenido por medio de reacción de ácido adípico con un exceso de neopentil glicol.

50 Un número de polioles se encuentra comercialmente disponible. Los ejemplos no limitantes incluyen poliéteres tales como ARCOL PPG 2025 (Bayer), PolyG 20-56 (Arch) y Pluracol P-2010 (BASF), poliésteres tales como Dynacoll 7360 (Degussa), Fomrez 66-32 (Crompton), Rucoflex S-105-30 (Bayer) y Stepanpol PD-56 (Stepan), y polibutadieno tal como PolyBD R-45HTLO (Sartomer). Otros polioles útiles son los polioles Desmophen disponibles en Bayer.

55 El componente de isocianato de la composición adhesiva comprende uno o más de diversos isocianatos poliméricos, monoméricos o prepoliméricos apropiados. Los diisocianatos apropiados incluyen diisocianato de etileno; diisocianato de 1,4-tetrametileno; diisocianato de 1,4- y/o 1,6-hexametileno; diisocianato de 1,12-dodecano; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato y mezclas de estos isómeros; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil ciclohexano; 2,4- y diisocianato de 2,6-hexahidrotolileno y mezclas de estos isómeros; diisocianato de hexahidro-1,3- y/o 1,4-fenileno; diisocianato de perhidro-2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano; diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno; diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y mezclas de estos isómeros; difenil metano-2,4'- y/o 4,4'-diisocianato; naftilén-1,5-diisocianato; diisocianato de 1,3- y 1,4-xilileno, 4,4'-metilén-bis(ciclohexil isocianato), 4,4'-isopropilbis(ciclohexil isocianato), diisocianato de 1,4-ciclohexilo e isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (IPDI); diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno; diisocianato de difenilmetano; diisocianato de hexametileno; diisocianato de dicitlohexilmetano; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno; 1-clorofenil-2,4-diisocianato; isocianato de p-(1-isocianatoetil)-fenilo; isocianato de m-(3-isocianatobutil)-fenilo e

isocianato de 4-(2-isocianato-ciclohexil-metil)-fenilo, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno y sus mezclas. También es posible usar diisocianatos alifáticos o aromáticos del tipo que se obtienen por medio de reacción de diisocianato en exceso con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amina y que, en la química práctica de poliuretano, se denominan bien "isocianatos modificados" o bien "prepolímeros de isocianato". Dichos materiales se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo en Bayer.

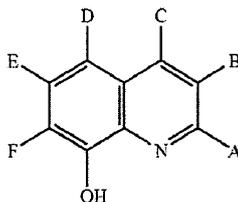
La composición adhesiva comprende al menos un catalizador. Ventajosamente, el catalizador puede ser un catalizador organometálico, por ejemplo, un catalizador de organoestaño. El catalizador puede comprender de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 1 por ciento en peso del adhesivo y preferentemente comprende dentro del intervalo de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 0,1 por ciento en peso del adhesivo. Los compuestos de estaño que pueden comprender parte de las presentes composiciones de catalizador son catalizadores convencionales para la reacción de las moléculas orgánicas que contienen hidroxilo con isocianatos para formar grupos uretano. Los miembros representativos de esta clase de compuestos de estaño incluyen sales de estaño de ácidos carboxílicos, ácidos organoestannicos tales como ácido butilestannoico, ácidos organotioestannoicos, óxidos de diorganoestaño tales como óxido de dibutilestaño, sulfuros de diorganoestaño, haluros de mono- y diorganoestaño tales como dicloruro de dimetilestaño, carboxilatos de mono- y diorganoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño, adipato de dibutilestaño y maleato de dibutilestaño, mercaptidas de mono- y diorganoestaño tales como bis(lauril mercaptida) de dibutilestaño, derivados de mono- y diorganoestaño de ésteres de ácido mercaptocarboxílico y ésteres de mercaptoalcanol tales como dibutilestaño-S,S'-bis(mercaptoacetato de isoocitilo) y S,S'-bis(estearato de mercaptoetilo) de dibutilestaño, óxidos de diorganoestaño tales como óxido de dibutilestaño y derivados de mono- y diorganoestaño de β -dicetonas tales como bis-acetilacetato de dibutilestaño. Un catalizador organometálico útil es dilaurato de dibutilestaño o DBTDL).

Los catalizadores adicionales que se pueden usar incluyen catalizadores organometálicos, entre otros. Algunos ejemplos de catalizadores organometálicos apropiados incluyen compuestos organometálicos de plomo, hierro, bismuto, mercurio, circonio, titanato, cinc, cobalto y similares. El uso de un catalizador de acción retardada tal como una pentadiona de hierro o un carboxilato de bismuto, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.611.044, incorporada en la presente memoria como referencia, también resulta posible.

La composición adhesiva también puede contener un catalizador de amina terciaria. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen N,N-dimetilaminoetanol, tris(dimetil aminopropil)amina, N,N-dimetilciclohexilamina, bis-(2-metil aminoetil)éter, N,N-dimetilbencilamina, diaminobiciclooctano, trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-coco-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilen-diamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetil-amino-etilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietil-aminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametil-dietilentriamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-beta-feniletilamina, 1,2-dimetil-imidazol, 2-metilimidazol y sus mezclas. También son útiles las aminas terciarias comercialmente disponibles tales como Niax A-1, disponible en WITCO; Thancat DD, disponible en Huntsman; y similares. También se pueden usar como catalizadores bases de Mannich obtenidas de por sí a partir de aminas secundarias tales como dimetilamina y aldehídos, preferentemente formaldehído, o cetonas tales como acetona, etil metil cetona o ciclohexanona y fenoles tales como fenol nonilfenol o bisfenol y silaamina que tienen enlaces de carbono-silicio como se describe, por ejemplo, en la patente de Alemania n.º 1.229.290 y la patente de Estados Unidos n.º 3.620.984. Los ejemplos incluyen 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilamino-etiltetrametil-disiloxano. También se pueden usar catalizadores de acción retardada tales como NIAX A-300, NIAX A400, NIAX-107, DABCO 8154, DABCO DC-1 y DABCO DC-2. Un catalizador útil de amina terciaria es 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, disponible como DABCO 33-LV de Air Products Company (33 % de trietilendiamina en dipropilen glicol).

Se utilizan uno o más agentes de bloqueo para proporcionar un período de inducción tras la mezcla de las dos partes de la composición de adhesivo. El agente de bloqueo comprende dentro del intervalo de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 10 por ciento en peso del adhesivo, ventajosamente dentro del intervalo de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 5 por ciento en peso del adhesivo y más ventajosamente dentro del intervalo de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 1 por ciento en peso del adhesivo.

Una familia ventajosa de agentes de bloqueo tiene la estructura



en la que al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10 y los otros de A, B, C, D, E y F están seleccionados independientemente entre hidrógeno, $-(CH_2)_n$ y $-(CH_2)_nOH$

donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10. En una variación ventajosa, al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-\text{CH}_2\text{OH}$ y los otros de A, B, C, D, E y F son cada uno hidrógeno. En una variación ventajosa el agente de bloqueo es 5-hidroximetil-8-hidroxi quinolina.

5 La síntesis de derivados de 8-hidroxiquinolina se conoce en la técnica, véase por ejemplo, Li L. Y Xu B.; Syntehsis and characterization of 5-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives and their metal complexes; Tetrahedron 64 (2008) 10986-10995. Algunos derivados de 8-hidroxiquinolina se encuentran disponibles bien como sustancias químicas de reserva o bien a partir formuladores habituales.

10 La adición de derivados de hidroxialquil-8-hidroxiquinolina a una composición adhesiva de poliuretano de dos partes provoca una reducción en la velocidad de curado de la composición inmediatamente antes de la mezcla de los componentes adhesivos. La reducción de la velocidad de curado tiene como resultado una vida útil de la composición adhesiva más larga, de manera deseable, en comparación con la misma composición adhesiva que no contiene un agente de bloqueo. Tras el retardo, la composición adhesiva experimenta curado de forma rápida de manera que la resistencia a la cizalla por tracción, el módulo de almacenamiento y el tiempo total de curado son similares a los producidos por el mismo adhesivo sin el agente de bloqueo. En suma, de manera deseable, el agente de bloqueo aumenta la vida útil de la composición adhesiva de poliuretano de dos partes sin modificar sustancialmente el tiempo total de curado de esa composición adhesiva.

20 Los derivados de 8-hidroxiquinolina sin el grupo $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ migran en niveles elevados desde la composición adhesiva de poliuretano curada y, por tanto, no resultan deseables para su uso en el envasado de alimentos. Sorprendentemente, la adición de uno o más restos de $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ a la estructura de 8-hidroxiquinolina inmoviliza estos derivados de hidroxiquinolona en la composición adhesiva de poliuretano curada y evita la migración de estos derivados de hidroxialquil-8-hidroxiquinolina fuera de la composición curada. Más sorprendentemente, la adición de uno o más grupos $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ a la estructura de 8-hidroxiquinolina no interfiere con la capacidad de estos derivados de hidroxiquinolona para proporcionar un período de inducción tras la mezcla de las dos partes de una composición adhesiva de poliuretano. La sorprendente capacidad de los derivados de hidroxialquil-8-hidroxiquinolina para retardar el curado de una composición adhesiva de poliuretano de dos partes sin migración significativa a partir de la composición curada los convierte en especialmente apropiados para su uso en el envasado de alimentos donde la migración de sustancias químicas a partir del envase del alimento constituye una preocupación.

Los agentes de prolongación de cadena pueden añadirse opcionalmente a la composición adhesiva de dos partes de la presente invención. Estos incluyen dioles de bajo peso molecular y polioles, tales como etilen glicol, propilen glicol, 1,4-butanodiol, dietilen glicol, hexano diol, trimetilol propano, glicerol, poli(óxido de etileno) con terminación de hidroxilo (polietilen glicol), glicerina y sus mezclas. Otros agentes de prolongación de cadena comunes que se pueden usar incluyen diaminas y poliaminas que, cuando se mezclan con el componente de poliol y se hacen reaccionar con el componente de isocianato, no separan las fases de las composiciones. Los ejemplos de dichos compuestos de amina son etilendiamina, polioxipropilen diamina, 1,2- y 1,4-diaminociclohexano en estructura trans-, cis- o sus mezclas, dimetildiaminodiciclohexilmetano y 1,2-propanodiamina. Otros agentes de prolongación de cadena que se pueden usar incluyen alcoholes que contienen amina o polioles de bajo peso molecular. Los ejemplos son monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra(2-hidroxipropil)etilendiamina disponible como Quadrol poliol (BASF Corporation).

45 Dichos agentes de prolongación de cadena proporcionan diversas ventajas a las composiciones adhesivas incluyendo la reacción con el isocianato para mejorar la flexibilidad, la resistencia frente a impactos y la velocidad de reacción. Los agentes de prolongación de cadena comprenden dentro del intervalo de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 20 por ciento en peso de la composición, y preferentemente de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de la composición.

50 Opcionalmente, se pueden añadir, cargas, fibras, plastificantes, pigmentos, colorantes, retardadores de llama, coadyuvantes de procesado tales como agentes tixotrópicos y lubricantes internos, todos ellos bien conocidos por los expertos en la técnica, a la composición adhesiva de dos partes. Se pueden añadir diversas cargas o fibras orgánicas o inorgánicas para reducir la exoterma de la reacción de los dos componentes, proporcionar refuerzo físico y/o reducir su coste. Las cargas incluyen materiales tales como talco, carbonato de calcio, perlas de sílice, sulfato de calcio, aluminio trihidratado, polifosfato de amonio, etc. Las cantidades de la carga u otros aditivos variarán dependiendo de la aplicación deseada. Naturalmente, cualesquiera otros materiales deberían ser apropiados para su uso en el envasado de alimentos.

60 Los ingredientes del Componente A (componentes de isocianato) se combinan fácilmente y se mezclan usando procesos de convención para los adhesivos de poliuretano. Los ingredientes del Componente B (componente de poliol) se combinan fácilmente y se mezclan usando procesos de convención para adhesivos de poliuretano. Los componentes A y B se almacenan por separado y se mezclan en el momento de uso para evitar el curado prematuro.

65 Durante el uso se mezclan minuciosamente los Componentes A y B y se aplica la mezcla a un sustrato que se pretende unir. En realizaciones de envasado flexible se aplica el adhesivo entre dos o más capas de materiales de

5 laminado para formar una estructura de multicapa para su uso como material de lámina para envase flexible para alimentos. La aplicación del adhesivo y el laminado de las capas de materiales para formar el material de lámina para envase flexible de multicapa para alimentos se conoce bien. La lámina normalmente se mantiene durante un tiempo suficiente para permitir que el adhesivo experimente curado de forma completa. Los adhesivos divulgados tienen una vida útil sustancialmente más larga que los adhesivos que no usan un agente de bloqueo, lo que permite el laminado del material de lámina durante un tiempo más prolongado antes de detener el equipo para limpiar el adhesivo viejo, parcialmente curado. A pesar de la vida útil más larga, el tiempo para curar el adhesivo por completo en la lámina de material resulta aceptable.

10 Tras el curado, se forma el material de lámina en un envase abierto para alimentos, normalmente por medio de calentamiento y fusión poniendo en contacto las superficies termoplásticas. Se dispone el alimento dentro de la bolsa abierta para alimentos y se sella la bolsa. En algunas realizaciones, la bolsa sellada que contiene el alimento se puede someter a un procesado de retorta.

15 Se incluyen los siguientes ejemplos con fines de ilustración de forma que se pueda comprender más fácilmente la divulgación y en modo alguno se pretende que limiten el alcance de la divulgación a menos que se indique específicamente lo contrario.

20 **Ejemplos**

Ejemplo 1

25 Se mezcló una composición adhesiva de poliuretano de dos partes que comprendía aproximadamente un 50 % en peso de Tycel 7998 como componente A y 50 % en peso de LA6094 como componente B (ambos de Henkel Corporation Cary, N.C.). El componente B incluyó aproximadamente un 1 por ciento en peso de 8-hidroxi quinolina. Se permitió que el adhesivo mixto experimentase curado completo.

30 Se sometió a extracción el adhesivo curado con un 95 % de etano/5 % de agua y se analizó el extracto para evaluar la presencia de 8-hidroxi quinolina que hubiera migrado desde el adhesivo curado. El ensayo mostró más de 40.000 partes por billón (ppb) de 8-hidroxi quinolina que había migrado desde el adhesivo curado. Este adhesivo curado no resulta apropiado para su uso como envase para alimentos.

35 Se preparó la composición de adhesivo de poliuretano de dos partes anterior, no obstante, se sustituyó 8-hidroxiquinolina por la misma cantidad de 5-hidroximetil-8-hidroxi quinolina. Se sometió a extracción el adhesivo completamente curado en la misma condición que anteriormente y se analizó el extracto para evaluar la presencia de 5-hidroximetil-8-hidroxi quinolina que hubiera migrado desde el adhesivo curado. El ensayo mostró que 140 partes por billón (ppb) de 5-hidroximetil-8-hidroxi quinolina habían migrado desde el adhesivo curado. Este adhesivo curado es apropiado para su uso como envase para alimentos.

40 La Figura 1 ilustra la vida útil ampliada (aproximadamente 35 minutos hasta doblar la viscosidad inicial) para las composiciones del Ejemplo 1. Parece que 5-hidroximetil-8-hidroxi quinolina es ligeramente más eficaz en el retardo del curado inicial de la composición adhesiva que 8-hidroxi quinolina. La Figura 2 ilustra la velocidad de curado para las composiciones del Ejemplo 1.

45 Ejemplo 2

Se prepararon los siguientes componentes adhesivos. Todos los porcentajes están en peso de ese componente.

Componente A	%
HDI-Biuret ¹	100 %
1 Bayer Corp.	
Componente B	%
Poli(poliol de éster) basado en ácido adípico y Neopentil glicol, número de OH 210 ± 10^2	99,8
catalizador ³	0,06
catalizador ⁴	0,14
2 Henkel Corp	
3 dilaurato de dibutylestaño	
4 DABCO disponible en Air Products	

50 La composición del Ejemplo 2 no incluyó un agente de bloqueo. El Componente A y el Componente B se mezclaron en una relación en peso de 1:1. La composición mixta tuvo aproximadamente una vida útil de 5 minutos.

Ejemplo 3

5 Se preparó la composición del Ejemplo 2, no obstante incluyendo un 0,6 % en peso de 5-hidroximetil-8-hidroxiquinolina como agente de bloqueo en el Componente B. Se mezclaron el Componente A y el Componente B en una relación en peso de 1:1. La composición mixta tuvo una vida útil de aproximadamente 30 minutos.

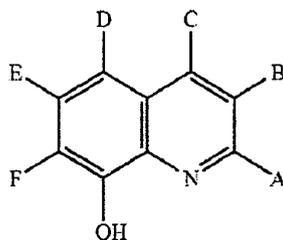
El Ejemplo 3 ilustra que pequeñas cantidades de 5-hidroximetil-8-hidroxiquinolina son útiles para proporcionar un agente de bloqueo que retarda el curado inicial de una composición adhesiva de poliuretano.

10 Se pueden llevar a cabo muchas modificaciones y variaciones de la presente invención sin apartarse de su espíritu y alcance, como resultará evidente para los expertos en la técnica. Las realizaciones específicas descritas en la presente memoria se ofrecen a modo de ejemplo únicamente, y la invención está limitada únicamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo y equivalentes a los cuales dan derecho dichas reivindicaciones.

15

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición adhesiva de poliuretano de dos componentes que comprende un primer componente de uno o más polioles; un segundo componente de uno o más isocianatos; un catalizador y un agente de bloqueo que tiene la estructura



10 en la que al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10 y los otros de A, B, C, D, E y F están seleccionados cada uno independientemente entre hidrógeno, $-(CH_2)_n$ y $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10.

15 2. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-CH_2OH$ y los otros de A, B, C, D, E y F son cada uno hidrógeno, en el que preferentemente el agente de bloqueo es 5-hidroximetil-8-hidroxi quinolina.

3. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que el agente de bloqueo comprende dentro del intervalo de aproximadamente un 0,0001 a aproximadamente un 10 por ciento en peso del adhesivo.

20 4. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que el catalizador está seleccionado entre catalizadores de estaño, catalizadores de organoestaño, catalizadores organometálicos, catalizadores de amina, catalizadores de amina terciaria y sus mezclas, en el que preferentemente el catalizador es dilaurato de dibutilestaño o comprende una mezcla de dilaurato de dibutilestaño y uno o más catalizadores de amina.

25 5. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende dentro del intervalo de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 1 por ciento en peso del adhesivo, preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 0,3 por ciento en peso del adhesivo.

30 6. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que uno o más polioles tienen una funcionalidad de hidroxilo de al menos dos y pesos moleculares dentro del intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000.

7. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que uno o más polioles están seleccionados entre el grupo que consiste en poli(polioles de éter), poli(polioles de éster), poli(polioles de carbonato), poli(polioles de olefina) y sus mezclas.

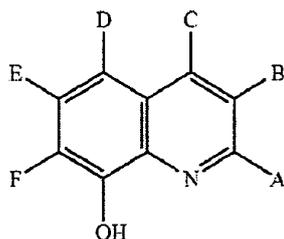
35 8. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que uno o más polioles comprenden dentro del intervalo de aproximadamente un 25 por ciento en peso a aproximadamente un 75 por ciento en peso del adhesivo.

40 9. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que uno o más isocianatos están seleccionados entre el grupo de isocianato prepolimérico, isocianato polimérico, isocianato monomérico y sus mezclas.

45 10. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que el adhesivo además comprende uno o más agentes de prolongación de cadena seleccionados entre dioles de bajo peso molecular, alcoholes que contienen amina y diaminas, polioles de bajo peso molecular, polioles que contienen amina y poliaminas, etilen glicol, propilen glicol, 1,4-butanodiol, dietilen glicol, dipropilen glicol, hexano diol, trimetilol propano, glicerol, poli(óxido de etileno) con terminación de hidroxilo (polietilen glicol), etilen diamina, polioxipropilen diamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra(2-hidroxipropil)etilendiamina y sus mezclas, en el que preferentemente el adhesivo comprende uno o más agentes de prolongación de cadena dentro del intervalo de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 20 por ciento en peso del adhesivo.

50 11. Una lámina laminada para el envasado de alimentos que comprende una primera parte de lámina laminada que comprende una capa termoplástica unida a una capa de barrera por medio de productos de reacción curados de la composición adhesiva de la reivindicación 1.

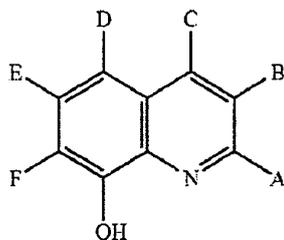
55 12. Una lámina laminada para el envasado de alimentos que comprende una capa polimérica termoplástica unida a una capa de barrera por medio de los productos de reacción curados de una composición adhesiva, preparándose la composición adhesiva a partir de un primer componente que comprende uno o más polioles; un segundo componente que comprende uno o más isocianatos; un catalizador y un agente de bloqueo que tiene la estructura



5 en la que al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10 y los otros de A, B, C, D, E y F están seleccionados cada uno independientemente entre hidrógeno y $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10.

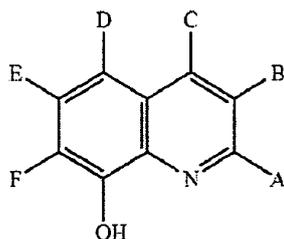
13. Un envase para alimentos que comprende:

10 una primera parte de lámina laminada que comprende una capa termoplástica unida a una capa de barrera por medio de los productos de reacción curados de una composición adhesiva, preparándose la composición adhesiva a partir de un primer componente que comprende uno o más polioles; un segundo componente que comprende uno o más isocianatos; un catalizador y un agente de bloqueo que tiene la estructura



15 en la que al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-(CW_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10 y los otros de A, B, C, D, E y F están seleccionados cada uno independientemente entre hidrógeno y $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10;

20 una segunda parte de lámina laminada que comprende una capa termoplástica unida a una capa de barrera por medio de los productos de reacción curados de una composición adhesiva, preparándose la composición adhesiva a partir de un primer componente que comprende uno o más polioles; un segundo componente que comprende uno o más isocianatos; un catalizador y un agente de bloqueo que tiene la estructura



25 en la que al menos uno de A, B, C, D, E y F es $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10 y los otros de A, B, C, D, E y F están seleccionados cada uno independientemente entre hidrógeno y $-(CH_2)_nOH$ donde n es un número entero de 0 a aproximadamente 10; estando las capas termoplásticas de las partes primera y segunda térmicamente fundidas en posición adyacente a la periferia del envase para alimentos y estando el producto de alimento sellado entre las capas termoplásticas fundidas.

30 14. El envase para alimentos de la reivindicación 13 que se procesa en retorta.

35 15. El envase para alimentos de la reivindicación 13 en el que la primera y segunda partes de lámina son parte de una lámina plegada individual.

Adhesivos Alifáticos de Curado a Temperatura Ambiente
 (Vida Útil Medida a la Temperatura de Aplicación de 40 °C)

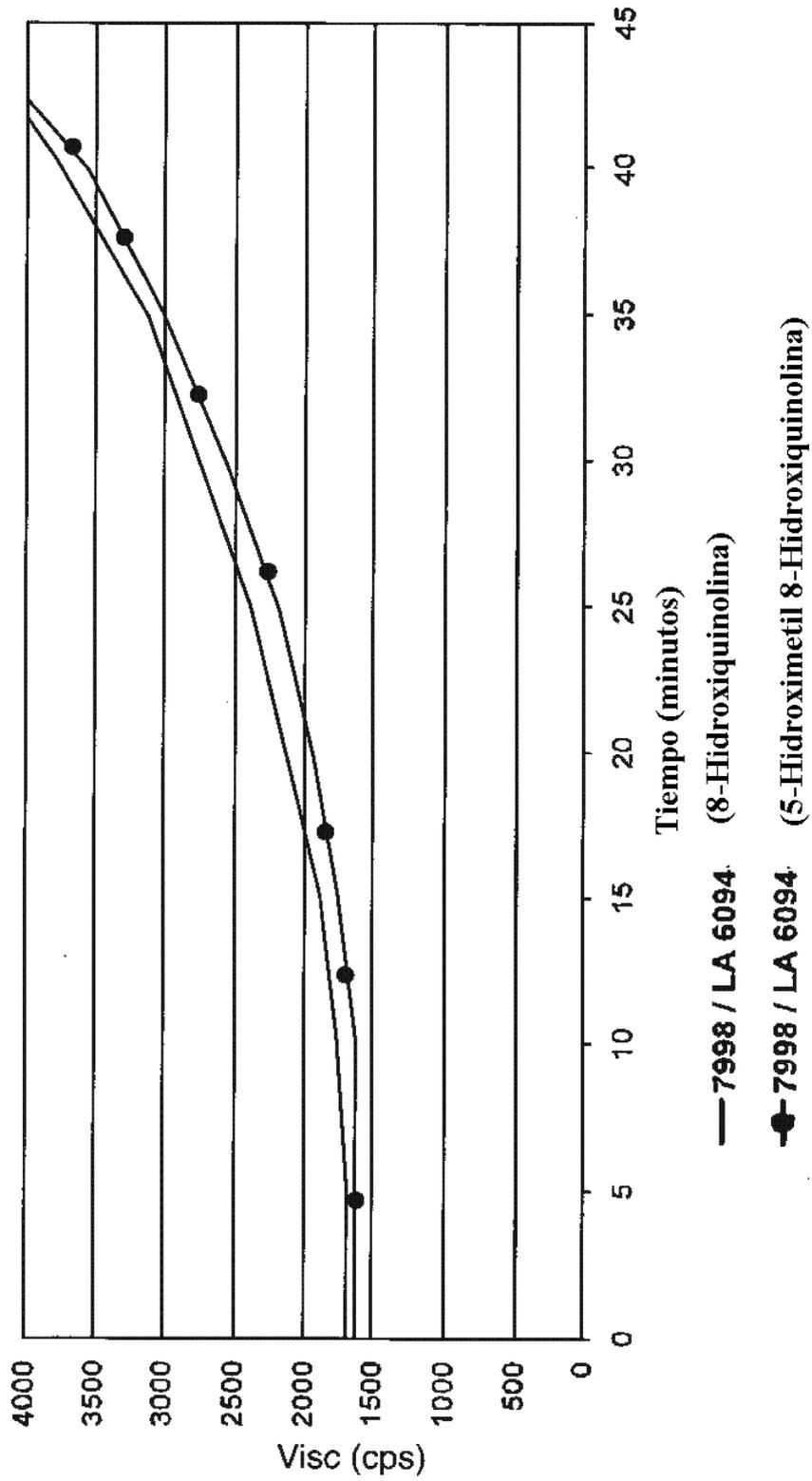


FIG. 1

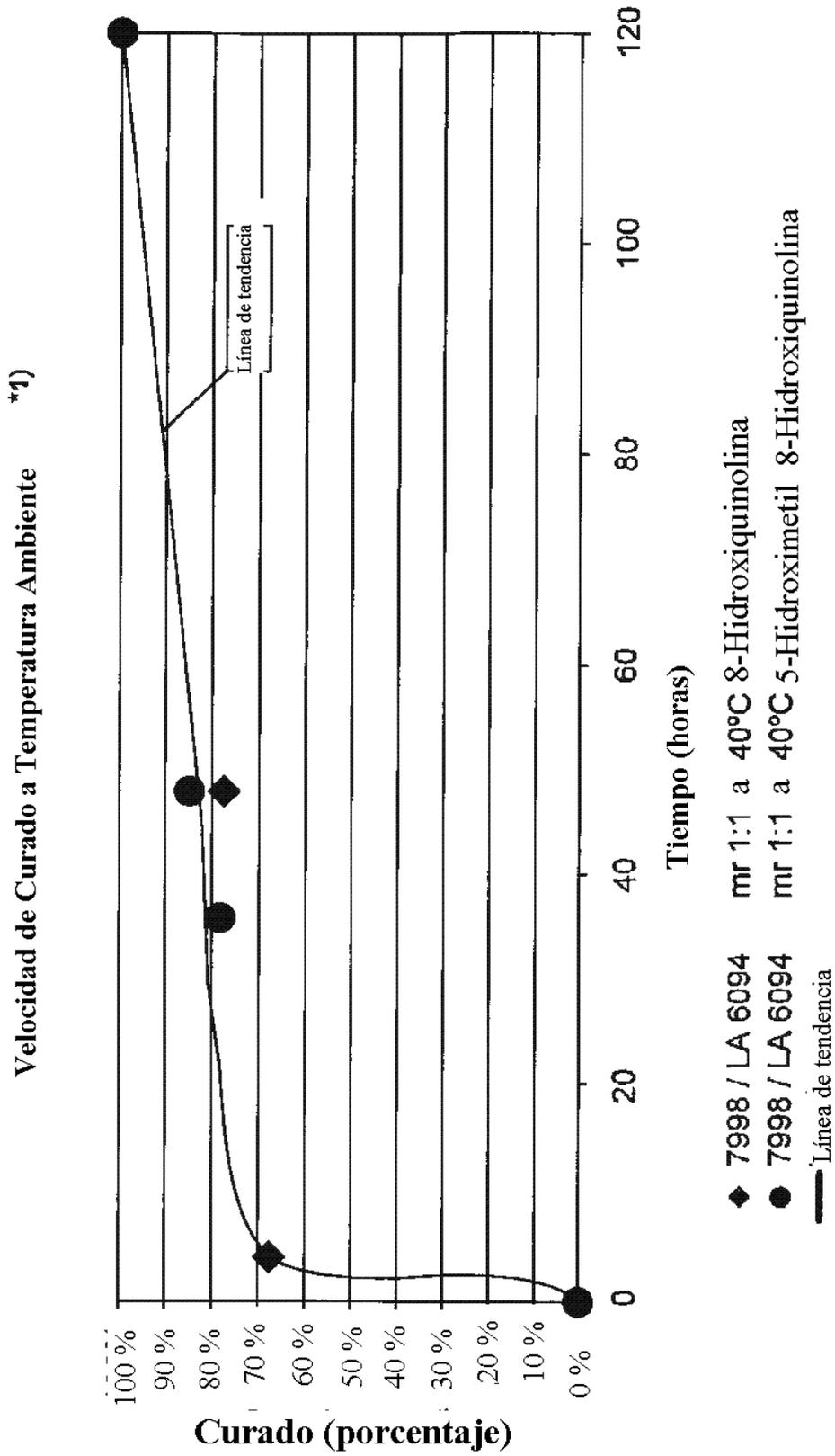


FIG. 2

*1) Velocidad de curado calculada en base a la disminución del pico-NCO en el espectro de IR.