

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 398**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2005 PCT/US2005/040609**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2006 WO06053051**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2005 E 05851470 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 1809476**

54 Título: **Adhesivos de laminación de baja formación de niebla**

30 Prioridad:

12.11.2004 US 986591

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SIMONS, J., BRANDON y
KENION, GRANT, B.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 629 398 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos de laminación de baja formación de niebla

5 Campo de la invención

La presente invención proporciona adhesivos de laminación de dos componentes basados en poliuretanos en los que un componente comprende un compuesto funcionalizado con isocianato tal como un prepolímero de poliuretano terminado en NCO y un segundo componente comprende una mezcla de polioles, al menos uno de los cuales
10 contiene cuatro o más grupos hidroxilo por molécula y al menos uno de los cuales contiene dos o tres grupos hidroxilo por molécula. Los dos componentes se combinan y el adhesivo resultante se usa para laminar una película o lámina polimérica delgada a otra película o lámina polimérica delgada. Tales adhesivos exhiben una tendencia reducida a generar niebla cuando se usan en una operación de laminación.

15 Antecedentes de la invención

Los adhesivos de laminación se usan ampliamente en la fabricación de laminados de película/lámina delgada. Entre muchos de tales sistemas conocidos, es preferente el uso de adhesivos de laminación basados en poliuretano debido a sus numerosas propiedades deseables que incluyen buena adhesión, resistencia al pelado, resistencia al sellado térmico y resistencia a llenado agresivo de mercancías. Por lo general, un prepolímero de poliuretano que contiene isocianato obtenido a partir de la reacción de diisocianato en exceso con un poliéter y/o poliéster que
20 contiene dos o más grupos hidrógeno activo por molécula se usa en combinación con un segundo componente. El segundo componente es habitualmente un poliéter poliol y/o poliéster poliol. Los dos componentes se combinan en una proporción predeterminada y se aplican sobre uno de los sustratos de película o lámina delgada y se laminan al segundo sustrato. La aplicación puede ser a partir de una solución en un disolvente adecuado que usa cilindros de revestimiento de fotograbado o con rodillo liso o a partir de un estado exento de disolvente usando maquinaria de aplicación especial.

Los adhesivos de laminación sin disolvente (adhesivos que se pueden aplicar con un 100 % de sólidos y que no contienen disolventes orgánicos o agua) tienen una ventaja distintiva en que se pueden aplicar y procesar a velocidades de línea muy elevadas. Esto se debe al hecho de que no se tiene que retirar disolvente orgánico o agua del adhesivo por secado. Los adhesivos de laminación basados en disolvente o agua se limitan a la velocidad de aplicación en que el disolvente o el agua se puedan secar de forma eficaz en un horno.

Las velocidades de línea habituales para adhesivos de laminación basados en disolvente y basados en agua de 91 a 183 metros por minuto (de 300 a 600 pies por minuto) se deben a las restricciones de secado. Por otra parte, los adhesivos sin disolvente se pueden aplicar a 274 o incluso a 457 metros por minuto (de 900 a 500 pies por minuto). De ese modo, los adhesivos de laminación sin disolvente tienen una ventaja distintiva sobre los adhesivos basados en disolvente o basados en agua.

Con el fin de que se aplique el peso de revestimiento apropiado de adhesivo de laminación al sustrato, el adhesivo se debe "dosificar" mediante rodillos de transferencia a la red o sustrato de aplicación. Esto se consigue generalmente por transferencia del adhesivo desde un "charco" entre dos o rodillos a un segundo y en ocasiones tercer o cuarto rodillo antes de la aplicación al sustrato. Los rodillos de transferencia posteriores giran a una
45 velocidad mayor que el rodillo anterior de modo que el adhesivo es menor sobre cada rodillo posterior. Dado que estos rodillos giran a velocidades de hasta 1000 rpm, por lo general se produce la transferencia incompleta del adhesivo con la formación de "gotas pequeñas" de adhesivo que se liberan al aire que rodea a los rodillos de dosificación. Estas "gotas pequeñas" de adhesivo se observan como gotas pequeñas de aerosol que se denominan habitualmente "niebla de adhesivo".

La formación de niebla de adhesivo es indeseable por varias razones. Las gotas pequeñas de adhesivo tienden a juntarse en la maquinaria y otras superficies para formar revestimientos que se necesitan retirar o limpiar de forma periódica. Las gotas pequeñas también pueden obstruir o estrangular respiraderos de aire u otro equipo de escape o ventilación. Si la niebla de adhesivo contiene materiales que son peligrosos para la salud humana debido a toxicidad o sensibilización alérgica, se debe tener cuidado de evitar la exposición del trabajador a tales materiales por inhalación de las gotas pequeñas de adhesivo o deposición de las gotas pequeñas sobre piel o membranas mucosas expuestas. Además, la formación de niebla de adhesivo da como resultado una pérdida del adhesivo, que conduce a un aumento del coste de operación de una línea de laminación.

El documento de Patente de Estados Unidos US 6.617.031 B1 desvela adhesivos de laminación que muestran formación de niebla reducida. Los adhesivos se pueden obtener a partir de una mezcla que comprende un diol polimérico y un poliol polimérico que tiene más de dos grupos hidroxilo. De acuerdo con el documento de Patente de Estados Unidos US 6.617.031, la formación de niebla reducida se atribuye a cadenas alifáticas colgantes en el poliol polimérico.

65

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un adhesivo de laminación de dos componentes que comprende el Componente A y el Componente B, en el que el Componente A comprende un compuesto funcionalizado con isocianato y el Componente B comprende al menos un poliol de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula y al menos un poliol polimérico de funcionalidad inferior. El uso de tales polioles de alta funcionalidad en combinación con polioles poliméricos de funcionalidad inferior da como resultado un Componente B que muestra una tendencia reducida a formar nieblas cuando se usa en un proceso de aplicación de adhesivo de alta velocidad, en comparación con un Componente B que contiene solo poliol polimérico de funcionalidad inferior y ningún poliol de alta funcionalidad. Las mezclas del Componente B y el Componente A de acuerdo con la presente invención presentan, de forma similar, características de formación de niebla reducidas. Tales sistemas de adhesivo de baja formación de niebla se pueden aplicar a sustratos mediante revestimiento con rodillos u otros métodos usados para aplicar adhesivos a altas velocidades de línea (por ejemplo, 1000 fpm o más). Las altas velocidades de línea permiten el uso más eficaz del equipo de la planta en la producción de películas flexibles laminadas y otros productos; tales velocidades de línea altas no se pueden conseguir con adhesivos sin disolvente convencionales que tienen una mayor propensión a formar nieblas que los sistemas de adhesivo de la presente invención.

Se puede formar un laminado por combinación de los Componentes A y B para proporcionar un adhesivo y a continuación usar el adhesivo para adherir una película polimérica o lámina delgada metálica a otra película polimérica o lámina delgada metálica. A continuación, se cura la capa de adhesivo entre las capas de película o lámina delgada del laminado.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra en forma esquemática un aparato útil para medir la propensión de un adhesivo a formar niebla cuando se aplica a una velocidad de línea alta.

Descripción detallada de ciertas realizaciones de la invención

Componente A

El Componente A de la presente invención comprende al menos un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato por molécula. Los grupos isocianato pueden ser grupos con NCO libre, pero también pueden ser grupos con NCO bloqueado o enmascarado. Una realización particular de la invención emplea uno o más prepolímeros de poliuretano funcionalizados con isocianato en el Componente A. En el contexto de la presente invención, un prepolímero de poliuretano es un compuesto tal que resulta, por ejemplo, de la reacción de un componente de poliol (u otro compuesto funcionalizado con hidrógeno activo) con al menos un isocianato que tiene una funcionalidad de al menos dos. Esta reacción puede tener lugar sin disolvente o en un disolvente. La expresión "prepolímero de poliuretano" incluye no solo compuestos que tienen un peso molecular relativamente bajo, tales como los formados, por ejemplo, a partir de la reacción de un poliol con un exceso de poliisocianato, sino también compuestos oligoméricos o poliméricos. También se pueden utilizar prepolímeros de poliuretano "perfectos", que contienen un único resto de poliol protegido en cada extremo o terminal con un resto de poliisocianato y muy pocos, si hubiera, compuestos de monómero de poliisocianato libre u oligoméricos o poliméricos (que contienen dos o más restos de poliol por molécula).

Las cantidades numéricas de peso molecular basadas en compuestos poliméricos se refieren, a menos que se indique otra cosa, al peso molecular promedio en número (M_n). Los prepolímeros de poliuretano usados en el contexto de la presente invención pueden tener generalmente un peso molecular de 500 a 27.000, alternativamente de 700 a 15.000, o alternativamente de 700 a 8000 g/mol.

Del mismo modo, se incluyen en la expresión "prepolímeros de poliuretano" compuestos formados, por ejemplo, a partir de la reacción de un poliol trivalente o tetravalente con un exceso molar de diisocianato, con respecto al poliol. En este caso, una molécula del compuesto resultante porta dos o más grupos isocianato.

Los prepolímeros de poliuretano que tienen grupos terminales isocianato se conocen bien en la técnica. Pueden estar reticulados o presentar prolongación de cadena con agentes de curado adecuados - habitualmente alcoholes polifuncionales - de forma simple para formar sustancias de mayor peso molecular.

Para obtener prepolímeros de poliuretano que tengan grupos isocianato terminales es habitual hacer reaccionar alcoholes polifuncionales con un exceso de poliisocianatos, generalmente al menos en su mayoría diisocianatos. En este caso, el peso molecular se puede controlar al menos aproximadamente por medio de la proporción de grupos OH con respecto a grupos isocianato. Aunque una proporción de grupos OH con respecto a grupos isocianato de 1:1 o cerca de 1:1 a menudo conduce a sustancias con pesos moleculares altos, es el caso con una proporción de aproximadamente 1:2, por ejemplo, cuando se usan diisocianatos, que una molécula de diisocianato está unida en promedio a cada grupo OH, de modo que en el transcurso de la reacción, en el caso ideal, no existe ninguna oligomerización o prolongación de cadena.

El exceso de monómero de poliisocianato sin reaccionar se puede retirar del producto de reacción de prepolímero del poliuretano obtenido inicialmente mediante cualquier método conocido tal como, por ejemplo, destilación para proporcionar un prepolímero que tiene un nivel deseablemente bajo de monómero de poliisocianato (por ejemplo, menos de un 1 % en peso).

5 Los prepolímeros de poliuretano se preparan habitualmente por reacción de al menos un poliisocianato, preferentemente un diisocianato, y al menos un componente que tiene grupos funcionales que son reactivos frente a los grupos isocianato, generalmente un componente de polioliol, que está compuesto preferentemente por dioles. El componente de polioliol puede contener solo un polioliol, aunque también es posible usar una mezcla de dos o más polioles como el componente de polioliol. Mediante polioliol se pretende indicar un alcohol polifuncional, es decir, un compuesto que tiene más de un grupo OH en la molécula. Mediante "grupos funcionales que son reactivos frente a grupos isocianato" se pretende indicar, en el contexto del presente texto, grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos isocianato para formar al menos un enlace covalente.

15 Los grupos funcionales reactivos adecuados que contienen hidrógeno activo pueden ser monofuncionales en el sentido de una reacción con isocianatos: grupos OH o grupos mercapto, por ejemplo. Alternativamente, también pueden ser difuncionales con respecto a los isocianatos (por ejemplo, grupos amino primario). Por lo tanto, una molécula que contiene un grupo amino primario también tiene dos grupos funcionales que son reactivos frente a los grupos isocianato. En este contexto, no es necesario que una molécula individual tenga dos grupos funcionales distintos que sean reactivos frente a grupos isocianato. Lo que es crítico es que la molécula sea capaz de conectar con dos grupos isocianato con la formación en cada caso de un enlace covalente.

20 Como el componente de polioliol es posible usar una multiplicidad de polioles. Existen, por ejemplo, alcoholes alifáticos que tienen de 2 a 4 grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden ser primarios o secundarios. Algunos ejemplos de alcoholes alifáticos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol y sus homólogos o isómeros superiores tales como los resultantes en sentido formal de la prolongación por etapas de una cadena de hidrocarburo con un grupo CH₂ en cada caso o con la introducción de ramificaciones en la cadena de carbono. Del mismo modo, son adecuados alcoholes polifuncionales superiores tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y también éteres oligoméricos de dichas sustancias con sí mismas o en una mezcla de dos o más de dichos éteres entre sí.

25 Además, como el componente de polioliol, es posible usar productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, denominados poliéter polioles. Los óxidos de alquileo tienen preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos adecuados son los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos, hexanodiolos isómeros o 4,4'-dihidroxi-difenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o con mezclas de dos o más de los mismos. Además, también son adecuados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerol, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol, azúcares o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de los mismos, con los óxidos de alquileo indicados para formar poliéter polioles. Algunos poliéter polioles particularmente adecuados son los que tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000, preferentemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 5000. Del mismo modo, son adecuados como el componente de polioliol poliéter polioles tales como los formados, por ejemplo, a partir de la polimerización de tetrahidrofurano.

35 Los poliéter polioles se pueden sintetizar usando métodos conocidos por el experto en la materia, por reacción de un compuesto de partida que tiene un átomo de hidrógeno reactivo con óxidos de alquileo: por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano o epoclorohidrina o mezclas de dos o más de los mismos. Algunos ejemplos de compuestos de partida adecuados son agua, etilenglicol, propilenglicol o 1,3-glicol, butilenglicol o 1,3-glicol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, trimetiloletano, pentaeritritol, manitol, sorbitol, metilglucósidos, azúcares, fenol, isononilfenol, resorcinol, hidroquinona, 1,2,2- o 1,1,2-tris(hidroxifenil)etano, amoníaco, metilamina, etilendiamina, tetra o hexametilenamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y polifenilpolimetileno-poliaminas (tales como las que se pueden obtener por condensación de anilina-formaldehído), o mezclas de dos o más de los mismos.

45 Del mismo modo, son adecuados para su uso como el componente de polioliol poliéter polioles que se han modificado con polímeros de vinilo. Los productos de este tipo están disponibles, por ejemplo, mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo, o una mezcla de los mismos, en presencia de poliéter polioles.

50 Del mismo modo, los poliéster polioles que tienen un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000 son adecuados como el componente de polioliol. De ese modo, por ejemplo, es posible usar poliéster polioles formados por reacción de alcoholes de bajo peso molecular, especialmente etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerol o trimetilolpropano, con caprolactona. Del mismo modo, son adecuados como alcoholes polifuncionales para preparar poliéster polioles 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butano-1,2,4-triol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Algunos poliéster polioles adecuados adicionales se preparan mediante policondensación. Por ejemplo, se pueden condensar alcoholes difuncionales y/o trifuncionales con una cantidad subestequiométrica de ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos, o sus derivados reactivos, para formar poliéster polioles. Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido adípico o ácido succínico y sus homólogos superiores que tienen hasta 16 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico o ácido fumárico, y además ácidos dicarboxílicos aromáticos, particularmente los ácidos ftálicos isómeros, tales como ácidos ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Algunos ejemplos de ácidos tricarboxílicos adecuados son ácido cítrico o ácido trimelítico. Estos ácidos se pueden usar individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos. Son particularmente adecuados en el contexto de la invención los poliéster polioles formados a partir de al menos uno de dichos ácidos dicarboxílicos y glicerol que tienen un contenido residual de grupos OH. Los alcoholes particularmente adecuados son hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol o neopentilglicol o las mezclas de dos o más de los mismos. Los ácidos particularmente adecuados son ácido isoftálico o ácido adípico o sus mezclas.

Los poliéster polioles de alto peso molecular incluyen, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente alcoholes difuncionales (junto con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales, cuando sea apropiado) y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente ácidos carboxílicos difuncionales. En lugar de usar ácidos policarboxílicos libres, también se pueden preparar (si fuera posible) los correspondientes anhídridos policarboxílicos correspondientes o ésteres policarboxílicos correspondientes con alcoholes que tienen preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Cuando sea apropiado, pueden estar sustituidos con grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos éter o halógenos, por ejemplo. Algunos ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero o ácido graso trímero o mezclas de dos o más de los mismos. Cuando sea apropiado, pueden estar presentes en la mezcla de reacción cantidades minoritarias de ácidos grasos monofuncionales.

Cuando sea apropiado, los poliéster polioles pueden contener una pequeña fracción de grupos terminales carboxilo. Del mismo modo, se pueden usar poliéster polioles obtenibles a partir de lactona, por ejemplo, ϵ -caprolactona, o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico.

Del mismo modo, son adecuados poliacetales y poliéster éter polioles como el componente de polioli. Mediante poliacetales se pretende indicar compuestos obtenibles a partir de glicoles que se han hecho reaccionar con aldehídos, por ejemplo, dietilenglicol o hexanodiol o una mezcla de los mismos condensado con formaldehído. Del mismo modo, los poliacetales que se pueden usar en el contexto de la invención se obtienen a partir de polimerización de acetales cíclicos.

Además, los polioles adecuados incluyen policarbonatos. Los policarbonatos se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propilenglicol, butano-1,4-diol o hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, o las mezclas de dos o más de los mismos, con carbonato de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo, o fosgeno.

Del mismo modo, como el componente de polioli son adecuados poliacrilatos que portan grupos OH. Estos poliacrilatos se pueden obtener, por ejemplo, mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que portan un grupo OH. Los monómeros de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, por esterificación de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y alcoholes difuncionales, estando presente generalmente el alcohol en un ligero exceso. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados para este fin son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico o ácido maleico. Los correspondientes ésteres que portan grupos OH son, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo o metacrilato de 3-hidroxipropilo o las mezclas de dos o más de los mismos.

Además de los compuestos de polioli descritos anteriormente, los poliisocianatos son bloques constitutivos importantes de los prepolímeros de poliuretano que se pueden usar en el Componente A de los adhesivos de laminación de dos componentes de la presente invención. Estos incluyen compuestos de estructura general $O=C=N-X-N=C=O$, donde X es un radical alifático, alicíclico o aromático, tal como un radical alifático o alicíclico que tiene de 4 a 18 átomos de carbono.

Como poliisocianatos adecuados se puede hacer mención, por ejemplo, de diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado (H_{12} MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de di y tetraalquilendifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros del diisocianato de tolileno (TDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4'-diisocianatofenil-perfluoroetano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de

ciclohexano, diisocianato de etileno, ftalato de bisisocianatoetilo y además diisocianatos que tienen átomos de halógeno reactivos, tales como 2,4-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 4,4'-difenil diisocianato de 3,3-bisclorometil éter.

5 Los poliisocianatos que contienen azufre se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de 2 mol de diisocianato de hexametileno con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidihexilo. Algunos diisocianatos adicionales que se pueden usar son, por ejemplo, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dímero. Son particularmente adecuados los siguientes: los diisocianatos de tetrametileno, hexametileno, undecano, dodecametileno, 2,2,4-trimetilhexano, 1,3-ciclohexano, 1,4-ciclohexano, 1,3 o 1,4-tetrametilileno, isoforona, 4,4-diciclohexilmetano y éster de lisina. En una realización de la invención, se utiliza diisocianato de tetrametililileno (TMXDI) como el poliisocianato.

15 Algunos ejemplos de isocianatos adecuados que tienen una funcionalidad de al menos tres son los productos de trimerización y oligomerización de los poliisocianatos ya mencionados anteriormente, tales como los que se pueden obtener, con la formación de anillos de isocianurato, mediante la reacción apropiada de poliisocianatos, preferentemente de diisocianatos. Cuando se usan productos de oligomerización, los particularmente adecuados tienen un grado de oligomerización en promedio de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

20 Algunos isocianatos adecuados para la preparación de trímeros son los diisocianatos ya mencionados anteriormente, dándose preferencia particular a los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI.

25 Del mismo modo, son adecuados para su uso los isocianatos poliméricos, tales como los obtenibles, por ejemplo, como un residuo en los fondos de destilación de la destilación de diisocianatos. En este contexto, es particularmente adecuado el MDI polimérico que se obtiene como residuo de destilación de la destilación de MDI.

30 El Componente A se formula preferentemente para tener una viscosidad no mayor de aproximadamente 10.000 cps (10 Pa·s) (más preferentemente, no mayor de aproximadamente 5000 cps (5 Pa·s); lo más preferentemente, no mayor de aproximadamente 3500 cps (3,5 Pa·s)) a 25 grados C y una viscosidad no mayor de aproximadamente 2500 cps (2,5 Pa·s) (más preferentemente, no mayor de aproximadamente 2000 cps (2 Pa·s)) a 60 grados C.

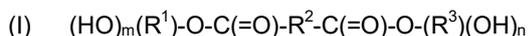
Componente B

35 El componente B del adhesivo de laminación de dos componentes de la presente invención contiene al menos un compuesto que tiene cuatro o más grupos hidroxilo por molécula (un "poliol de alta funcionalidad") y al menos un compuesto polimérico que tiene dos o tres grupos hidroxilo por molécula (un "poliol polimérico de funcionalidad inferior").

40 En una realización de la invención, el poliol de alta funcionalidad contiene dos pares de grupos hidroxilo por molécula, en la que los grupos hidroxilo de cada par están separados mediante dos o tres átomos de carbono y los dos pares de grupos hidroxilo están separados por al menos ocho átomos. Los grupos hidroxilo son preferentemente grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. En una realización de la invención, el poliol de alta funcionalidad contiene grupos hidroxilo tanto primarios como secundarios. En otra realización de la invención, los grupos hidroxilo están unidos a átomos de carbono alifáticos.

45 Algunos polioles de alta funcionalidad adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliéster polioles, poliéter polioles y poliéter éter polioles (también denominados en ocasiones poliéter éter polioles).

50 Algunos poliéster polioles de alta funcionalidad ilustrativos para su uso en la presente invención pueden corresponder a la siguiente estructura general (I):

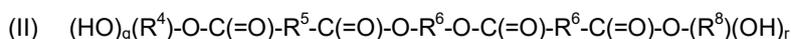


55 en la que m y n son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen cada uno un valor de al menos 1, m + n = al menos 4, y R¹, R² y R³ son radicales hidrocarburo (que contienen preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono). R¹ tiene una valencia de m + 1 (estando unidos m grupos OH al mismo), R² tiene una valencia de 2, y R³ tiene una valencia de n + 1 (estando unidos n grupos OH al mismo). Los radicales hidrocarburo pueden ser lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos, aromáticos o aralquilo, saturados o insaturados. Por ejemplo, R¹ y R³ pueden ser cada uno un grupo -CH₂-CH-CH₂-. R² puede ser, por ejemplo, un resto -(CH₂)_o-, donde o es un número entero de 2 a 18.

60 Los poliéster polioles de alta funcionalidad que corresponden a la estructura general (I) mencionada anteriormente se pueden preparar por reacción de un exceso molar de uno o más polioles que portan dos (preferentemente tres) o más grupos hidroxilo por molécula con un ácido dicarboxílico o un diéster de ácido dicarboxílico, por ejemplo. Algunos polioles adecuados para tal fin incluyen glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, azúcares, glicósidos y además éteres oligoméricos de dichas sustancias con sí mismas o en una mezcla de dos o más de dichos éteres entre sí. Como el componente de poliol, es posible usar además productos de

reacción de tales polioles con óxidos de alquileo, denominados poliéter polioles. Los óxidos de alquileo tienen preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos adecuados son los productos de reacción de polioles tales como glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, azúcares, glicósidos o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de los mismos con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o con mezclas de dos o más de tales óxidos de alquileo. Los poliéter polioles particularmente adecuados son los que tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000, preferentemente de aproximadamente 100 aproximadamente 1000. El ácido dicarboxílico que se hace reaccionar con el poliol mencionado anteriormente para formar el poliéster poliol de alta funcionalidad puede ser un compuesto orgánico lineal o ramificado, alifático, aromático, alicíclico, saturado o insaturado, que contiene dos grupos ácido carboxílico por molécula. En una realización de la invención, se emplea un ácido dicarboxílico saturado alifático lineal tal como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, y similar. El ácido dicarboxílico puede corresponder, por ejemplo, a la estructura $\text{HO-C(=O)-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(=O)-OH}$, donde $n = 2-18$. Preferentemente, el poliol y el ácido dicarboxílico se hacen reaccionar con una proporción molar de aproximadamente 2:1. La reacción se puede llevar a cabo en condiciones eficaces para retirar el agua formada como resultado de la condensación entre los grupos hidroxilo del poliol y los grupos ácido del ácido dicarboxílico. Se pueden emplear catalizadores para acelerar la velocidad de condensación.

Otros poliéster polioles de alta funcionalidad a modo de ejemplo adecuados para su uso en los adhesivos de la presente invención tienen la estructura general (II):



en la que q y r son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen cada uno un valor de al menos 1, $q + r =$ al menos 4, R^4 , R^5 , R^7 y R^8 son radicales hidrocarburo que pueden ser iguales o diferentes (que contienen preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono), y R^6 es un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en radicales hidrocarburo y radicales polioxialquileo. R^4 tiene una valencia de $q + 1$ (estando unidos q grupos OH al mismo), R^5 y R^7 son cada uno divalentes, y R^8 tiene una valencia de $r + 1$ (estando unidos r grupos OH al mismo). Los radicales hidrocarburo pueden ser lineales o ramificados, alifáticos cicloalifáticos, aromáticos o aralquilo, saturados o insaturados. Por ejemplo, R^4 y R^8 pueden ser cada uno un grupo $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2-$. R^5 , R^6 y R^7 pueden ser cada uno, por ejemplo, un resto $-(\text{CH}_2)_o-$, donde o es un número entero de 2 a 18. R^6 puede ser alternativamente un radical polioxialquileo tal como, por ejemplo, un radical que corresponde a la estructura $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-CHR}^9\text{-O]}_t\text{-(CH}_2\text{)}_u\text{-CHR}^{10}$, en la que s y u son números enteros de 1 a 3, t es al menos 1, y R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H, metilo o etilo (donde R^9 puede ser igual o diferente en cada resto $-(\text{CH}_2)_s\text{-CHR}^9\text{-O-}$ cuando t es mayor que 1). Por ejemplo, el radical polioxialquileo se puede seleccionar entre el grupo que consiste en radicales polioxietileno, radicales polioxipropileno y radicales polioxitetrametileno. Los poliéster polioles de alta funcionalidad de estructura general (II) se pueden preparar generalmente por reacción de un alcohol difuncional con un ácido dicarboxílico de modo que reaccione cada grupo hidroxilo del alcohol con una molécula del ácido dicarboxílico. Los grupos ácido remanentes sin reaccionar que derivan del ácido dicarboxílico se hacen reaccionar a continuación con uno o más polioles que contienen tres o más grupos hidroxilo por molécula. El ácido dicarboxílico y el poliol pueden ser, por ejemplo, cualquiera de los compuestos mostrados a modo de ejemplo discutidos anteriormente en el presente documento con respecto a los poliéster polioles de alta funcionalidad de estructura general (I). El alcohol difuncional puede ser cualquier compuesto monomérico, oligomérico, o polimérico que contenga dos grupos hidroxilo por molécula tal como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, politetrahidrofuranodiol, bisfenol A, bisfenol F, y similar. En una realización de la invención, se utiliza un poliéter glicol (en particular, un polipropilenglicol) que tiene un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 3000.

También se pueden preparar polioles de alta funcionalidad adecuados por esterificación de un compuesto que contiene cuatro o más grupos ácido carboxílico por molécula con un compuesto que contiene dos grupos hidroxilo por molécula (tal como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol y las mezclas de los mismos) en condiciones tales que cada uno de los grupos ácido carboxílico se hace reaccionar con una molécula del compuesto que contiene dos grupos hidroxilo por molécula. También se pueden usar como el componente del poliol de alta funcionalidad de la presente invención los policaprolactona polioles que contienen cuatro o más grupos hidroxilo por molécula, tales como las policaprolactonas tetrafuncionales comercializadas con el nombre comercial CAPA 4101 por Solvay S.A.

El poliol de alta funcionalidad también puede ser un poliéter poliol que contiene cuatro o más grupos hidroxilo por molécula. Algunos poliéter polioles adecuados incluyen los productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo tienen preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos adecuados son los productos de reacción de alcoholes polifuncionales que contienen cuatro o más grupos hidroxilo por molécula tales como pentaeritritol, azúcares, glicósidos o alcoholes de azúcar, o las mezclas de dos o más de los mismos con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o con mezclas de dos o más de tales óxidos de alquileo. En una realización deseable de la invención, el óxido de alquileo empleado es óxido de propileno y/o un óxido de alquileo superior, ya que los poliéter polioles preparados usando óxido de etileno solo o una mezcla de óxidos de alquileo que contienen una proporción considerable de óxido de

etileno (por ejemplo, más de un 25 % en moles) tienden a tener una mala compatibilidad con los polioles poliméricos de funcionalidad inferior generalmente preferentes para su uso en el Componente B de la presente invención. Los poliéter polioles particularmente adecuados son los que tienen un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 5000, preferentemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 2000.

Aunque no se cree que la cantidad del poliol de alta funcionalidad en el Componente B sea crítica, hablando en términos generales, se incluye una cantidad de tal poliol que es eficaz para causar una disminución en la tendencia del adhesivo de laminación a formar niebla (es decir, gotitas pequeñas finas) cuando se aplica a un sustrato con una velocidad de línea relativamente alta (por ejemplo, 1000 fpm o mayor). Por lo general, el Componente B comprende al menos un 15 % en peso pero no más de aproximadamente un 75 % en peso de poliol o polioles de alta funcionalidad.

El poliol o polioles poliméricos de funcionalidad inferior usados en combinación con el poliol o polioles de alta funcionalidad pueden ser, por ejemplo, cualquiera de tales compuestos conocidos en la técnica, incluyendo poliéster polioles, poliéter polioles y poliéster éter polioles difuncionales y trifuncionales usados habitualmente como ingredientes en la formulación de adhesivos de laminación de dos partes basados en química de poliuretano. Los poliéster polioles descritos anteriormente con respecto a la síntesis de prepolímeros de poliuretano funcionalizados con isocianato también se pueden usar generalmente como el poliol polimérico de funcionalidad inferior, por ejemplo.

El poliol polimérico de funcionalidad inferior puede tener, por ejemplo, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 200 a aproximadamente 10.000. En otra realización, el peso molecular es de aproximadamente 200 a aproximadamente 5000.

Algunos ejemplos de poliéster polioles difuncionales adecuados son los obtenidos por reacción de ácidos dibásicos o diésteres o anhídridos de los mismos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebáico, ésteres de dialquilo y anhídridos de los mismos y las mezclas de los mismos con glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol y las mezclas de los mismos. También se pueden usar policaprolactona polioles.

Como el poliol polimérico de funcionalidad inferior, es posible además usar los productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular que contienen dos o tres grupos hidroxilo por molécula con óxidos de alquileo, denominados poliéter polioles. También se puede usar agua como molécula de partida para proporcionar poliéter polioles difuncionales. Los óxidos de alquileo tienen preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos adecuados son los productos de reacción de alcoholes polifuncionales tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetiloopropano, o las mezclas de dos o más de los mismos con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o con mezclas de dos o más de tales óxidos de alquileo. Los poliéter polioles particularmente adecuados son los que tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000, preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 3000.

El poliol o polioles de alta funcionalidad y el poliol o polioles poliméricos de funcionalidad inferior se deberían seleccionar de un modo tal que sean compatibles entre sí. Es decir, la mezcla de los diferentes polioles debería ser de aspecto homogéneo y no debería exhibir ninguna tendencia a la separación de fase en almacenamiento y temperaturas de uso normales (por ejemplo, de aproximadamente 15 grados C a aproximadamente 100 grados C).

La composición del Componente B en realizaciones preferentes de la invención se ajusta de un modo tal que proporcione una viscosidad para el Componente B que no exceda de aproximadamente 5000 cps (5 Pa·s) (más preferentemente, aproximadamente 4000 cps (4 Pa·s)) a 25 grados C y/o una viscosidad que no exceda de aproximadamente 3000 cps (3 Pa·s) (más preferentemente, aproximadamente 2000 cps (2 Pa·s)) a 40 grados C.

Las cantidades del Componente A y el Componente B usadas en los sistemas de adhesivo de laminación de la presente invención se ajustarán generalmente de un modo tal que proporcionen una proporción equivalente de NCO/hidrógeno activo en el intervalo de aproximadamente 1:1 a 10:1 en una realización de la invención, de aproximadamente 1,05:1 a aproximadamente 5:1 en otra realización, y de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 2:1 en otra realización más. Por lo general, el contenido de isocianato libre (antes de cualquier reacción entre el Componente A y el Componente B) será de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 25 % en peso basado en el peso total del adhesivo de dos componentes. La proporción en peso del Componente A con respecto al Componente B puede variar dentro de amplios límites, dependiendo la proporción óptima de la composición de cada uno del Componente A y el Componente B. Sin embargo, por conveniencia, a menudo será deseable ajustar las composiciones del Componente A y el Componente B de modo tal que la proporción en peso de A:B sea de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:5 (o, en una realización, aproximadamente 1:1). En realizaciones preferentes de la invención, la viscosidad de la mezcla del Componente A y el Componente B cuando se combinan en primer lugar no excede de aproximadamente 6000 cps (6 Pa·s) (más preferentemente, aproximadamente 3000 cps (3 Pa·s)); más preferentemente, aproximadamente 2000 (2 Pa·s)) a 40 grados C. Por lo general, el adhesivo mezclado tendrá un tiempo de trabajo de aproximadamente 15 a 20 minutos. Preferentemente, la viscosidad del adhesivo no aumenta por encima de aproximadamente 6000 cps (6 Pa·s) (más preferentemente,

aproximadamente 4500 cps (4,5 Pa·s) durante los primeros 30 minutos después de que se mezclen el Componente A y el Componente B y se mantengan a una temperatura de 40 grados C. El adhesivo se utiliza por lo general a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 60 grados C.

5 Cuando sea apropiado, además del compuesto o compuestos funcionalizados con isocianato y los poliéster polioles descritos anteriormente, el adhesivo de laminación de dos componentes de la invención puede comprender uno o más aditivos adicionales. Los aditivos pueden suponer, por ejemplo, hasta aproximadamente un 10 % en peso del adhesivo de dos componentes en general.

10 Los aditivos opcionales que se pueden usar en el contexto de la presente invención incluyen disolventes, agua, catalizadores, agentes de curado, aceleradores, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, estabilizantes de luz, cargas, colorantes, pigmentos, fragancias, conservantes o las mezclas de los mismos. En una realización de la invención, el Componente B contiene además hasta aproximadamente un 15 % en peso (en otra realización, hasta aproximadamente un 10 % en peso) de uno o más polioles monoméricos que contienen dos o tres grupos hidroxilo por molécula. Algunos polioles monoméricos a modo de ejemplo incluyen glicerol y trimetilolpropano.

15 La película o películas que se revisten o adhieren entre sí usando las formulaciones de dos componentes de la presente invención pueden estar comprendidas por cualquiera de los materiales conocidos en la técnica por ser adecuados para su uso en envasado flexible, incluyendo materiales tanto poliméricos como metálicos así como papel (incluyendo papel tratado o revestido). Los materiales termoplásticos son particularmente preferentes para su uso como al menos una de las capas. Los materiales seleccionados para capas individuales en un laminado se seleccionan para conseguir combinaciones deseadas específicas de propiedades, por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia al rasgado, elongación, resistencia a la perforación, flexibilidad/rigidez, permeabilidad frente a gas y vapor de agua, permeabilidad frente a aceite y grasa, capacidad de sellado térmico, capacidad de adherencia, propiedades ópticas (por ejemplo, transparente, translúcido, opaco), conformabilidad, comerciabilidad y coste relativo. Las capas individuales pueden ser polímeros puros o mezclas de diferentes polímeros. Las capas poliméricas se formulan a menudo con colorantes, adyuvantes de procesamiento antideslizante, antibloqueo, y antiestático, plastificantes, lubricantes, cargas, estabilizantes y similares para mejorar ciertas características de la capa.

20 Los polímeros particularmente preferentes para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polietileno (incluyendo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alto peso molecular, alta densidad (HMW-HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMPE)), polipropileno (PP), polipropileno orientado, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno-metacrilato de metilo (EMA), sales de etileno-ácido metacrílico (ionómeros), copolímeros hidrolizados de etileno-acetato de vinilo (EVOH), poliamidas (nylon), cloruro de polivinilo (PVC), copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), polibutileno, copolímeros de etileno-propileno, policarbonatos (PC), poliestireno (PS), copolímeros de poliestireno, poliestireno de alto impacto (HIPS), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y copolímeros de acrilonitrilo (AN).

25 La superficie del polímero se puede tratar o revestir, si así se desea. Por ejemplo, se puede metalizar una película de polímero por deposición de un vapor metálico delgado tal como aluminio sobre la superficie de la película. La metalización puede mejorar las propiedades de barrera del laminado acabado. La superficie de la película del polímero también se puede revestir con un aditivo antivaho o similar o someter a un pretratamiento con descargas eléctricas o de corona, u ozono u otros agentes químicos para aumentar su receptividad al adhesivo. También puede estar presente un revestimiento de un óxido inorgánico tal como SiO_x o AlO_x sobre la superficie del polímero (por ejemplo, una película de PET revestida con SiO_x o AlO_x).

30 Una o más capas del laminado también pueden comprender una lámina delgada metálica, tal como una lámina delgada de aluminio, o similar. La lámina delgada metálica tendrá preferentemente un espesor de aproximadamente 5 a 100 μm .

35 Las películas individuales que comprenden los laminados de la presente invención se pueden preparar en espesores ampliamente variables, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 micrómetros. Las películas, las láminas delgadas, y la formulación de adhesivo de laminación se pueden ensamblar en el laminado usando uno cualquiera o más de diversos procedimientos convencionales conocidos en la técnica para tal fin. Por ejemplo, la formulación de adhesivo se puede aplicar a la superficie de una o ambas películas/láminas delgadas por medio de extrusión, cepillos, rodillos, cuchillas, pulverización o similar y las superficies de la película/lámina delgada que portan la composición de adhesivo se ponen en contacto conjuntamente y se hacen pasar a través de un conjunto de rodillos (también denominados rodillos de compresión) que presionan conjuntamente las películas/láminas delgadas que tienen la composición de adhesivo entre las películas/láminas delgadas. El laminado resultante se puede enrollar o bobinar en un carrete. El adhesivo se puede aplicar mediante técnicas convencionales; por ejemplo, mediante una estación de aplicación de múltiples rodillos.

60 Una forma de aplicar la composición de adhesivo de la presente invención a un sustrato tal como una película o lámina delgada es mediante el uso de una serie de rodillos de caucho de superficie lisa y de transferencia de acero

en un laminador de adhesivo sin disolvente. Los componentes del adhesivo se mezclan usando equipo de dosificación/mezcla/dispensación (M/M/D) capaces de medir y mezclar automáticamente las cantidades correctas de los componentes y suministrar la mezcla resultante al laminador. El adhesivo mezclado se deposita sobre los dos primeros rodillos y se dosifica mediante los rodillos restantes de la estación de aplicación (por lo general, de 3 a 5 rodillos). Las características de flujo de la composición de adhesivo se pueden mejorar por calentamiento de los dos primeros rodillos a una temperatura de aproximadamente 35 a aproximadamente 60 grados C. Por lo general, el rodillo de aplicación final se calienta a una temperatura de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 grados C. Se pueden requerir modificaciones de estas temperaturas dependiendo de la velocidad de línea, sustratos y tamaño del rodillo.

Por lo general, el peso de revestimiento con que se aplica la formulación de adhesivo a la superficie de una película o lámina delgada está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 g/m² (de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 g/m² o de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 3,1 lb/3000 pie², por ejemplo).

Se presiona un segundo sustrato de película o lámina delgada contra el sustrato que tiene el adhesivo aplicado sobre el mismo por medio de uno o más rodillos de compresión. Las temperaturas de compresión se pueden ajustar según sea necesario dependiendo de la velocidad de línea, el espesor del laminado, la reactividad y otras características del adhesivo, y los sustratos que se laminan, pero por lo general son adecuadas temperaturas de aproximadamente 45 a aproximadamente 90 grados C.

Puede ser deseable calentar el laminado a una temperatura elevada (por ejemplo, de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 100 °C) de modo que se acelere el curado completo de la composición de adhesivo. Alternativamente, la composición de adhesivo se puede ajustar de modo que se pueda curar a aproximadamente la temperatura ambiente (por ejemplo, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C) durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 14 días.

Hablando en términos generales, se cree que las composiciones de adhesivo de la presente invención se curan en gran medida químicamente mediante la reacción de los constituyentes de la formulación que contienen grupos isocianato y los constituyentes que contienen hidroxilo u otros grupos con hidrógeno activo. Sin embargo, el curado también se puede conseguir, al menos en parte, mediante curado con humedad. Aunque puede estar presente inherentemente suficiente humedad sobre las superficies de la película o la lámina delgada para este fin, si se desea también se puede introducir agua deliberadamente mediante métodos convencionales.

Los laminados preparados de acuerdo con la presente invención se pueden usar con fines de envasado de la misma forma que las películas de envasado laminadas flexibles convencionales o conocidas. Los laminados son particularmente adecuados para conformarse en recipientes contenedores en forma de bolsa flexible capaces de llenarse con un producto alimenticio y esterilizarse en autoclave. Por ejemplo, se pueden apilar dos láminas rectangulares o cuadradas del laminado en la configuración o disposición deseada; preferentemente, las dos capas de las dos láminas que se enfrentan entre sí son capaces de sellarse térmicamente entre sí. A continuación, se sellan térmicamente tres partes periféricas del montaje apilado para formar una bolsa. El sellado térmico se puede conseguir fácilmente por medio de una barra calentadora, cuchillo calentador, alambre calentador, sellador por impulsos, sellador ultrasónico, o sellador de calentamiento por inducción.

Después de esto, se envasa el producto alimenticio en la bolsa formada de ese modo. Si fuera necesario, se retiran los gases perjudiciales del producto alimenticio tales como aire mediante medios conocidos tales como desgasificación al vacío, envasado en caliente, desgasificación por ebullición, inyección de chorro de vapor o deformación del recipiente. A continuación, se sella la abertura de la bolsa usando calor. La bolsa envasada se puede cargar a un aparato de esterilización en autoclave y esterilizarse por calentamiento a una temperatura mayor de aproximadamente 100 °C.

Ejemplos

Componente A-1: una mezcla que contiene un 70 % en peso de un prepolímero basado en TDI obtenido en Air Products (7,45 % de NCO) y un 30 % en peso de un prepolímero basado en MDI obtenido en Bayer Chemical Co. (22,9 % de NCO). El Componente A-1 tiene un contenido de NCO de un 12 % en peso.

Componente A-2: una mezcla que contiene un 92 % en peso de un prepolímero basado en MDI (16 % de NCO) obtenido en Bayer Chemical Co. y un 8 % en peso de un prepolímero alifático obtenido en Bayer Chemical Co. (22 % de NCO). El Componente A-2 tiene un contenido de NCO de un 17 % en peso.

Componente B-1: una mezcla que contiene un 31,8 % en peso de un poliéster polioliol tetrafuncional (TFPP-1), un 51,8 % en peso de un poliéster polioliol difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110) y un 16,4 % en peso de un poliéster polioliol difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 210). TFPP-1 tiene un índice de hidroxilo de 740 y se prepara por reacción de dos moles de glicerina con un mol de ácido adípico.

Componente B-2: una mezcla que contiene un 31,8 % en peso TFPP-1, un 51,8 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110), y un 16,4 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 55).

5 Componente B-3: una mezcla que contiene un 50 % en peso TFPP-1, un 20 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110), y un 30 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 55) y un 50 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 55).

10 Componente B-5: una mezcla de un 20 % en peso TFPP-1, un 40 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110) y un 40 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 55).

15 Componente B-6: una mezcla de un 96 % en peso de poliéster polioli difuncional obtenido en Bayer Chemical Company que tiene un índice de hidroxilo de 210 y un 4 % de trimetilolpropano (un polioli trifuncional).

20 Componente B-7: una mezcla de un 33 % en peso de un poliéster polioli tetrafuncional (TFPP-2), un 61,3 % en peso de un poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110), y un 5,7 % en peso de trimetilolpropano. El TFPP-2 tiene un índice de hidroxilo de 158 y se prepara por reacción de 2 moles de glicerina, 1 mol de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 1025 y 2 moles de ácido adípico.

25 Componente B-8: una mezcla de 5 partes en peso de pentaeritritol, 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110). El pentaeritritol no se disolvió en los demás componentes de la mezcla incluso después de calentamiento durante 1 hora a 150 grados C; el Componente B-8 no se evaluó adicionalmente.

30 Componente B-9: una mezcla de 5 partes en peso de pentaeritritol, 6 partes en peso de glicerol, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110). El pentaeritritol no se disolvió en los demás componentes de la mezcla incluso después de calentamiento durante 1 hora a 150 grados C; el Componente B-9 no se evaluó adicionalmente.

35 Componente B-10: una mezcla de 35 partes en peso de etoxilato de pentaeritritol (3 moles de OE/mol de pentaeritritol, obtenido en Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110). Los componentes de la mezcla se separaron; el Componente B-10 no se evaluó adicionalmente.

40 Componente B-11: una mezcla de 35 partes en peso de etoxilato de pentaeritritol (15 moles de OE/mol de pentaeritritol, obtenido en Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110). Los componentes de la mezcla se separaron; el Componente B-11 no se evaluó adicionalmente.

45 Componente B-12: una mezcla de 35 partes en peso de propoxilato de pentaeritritol (5 moles de OP/mol de pentaeritritol, obtenido en Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110).

50 Componente B-13: una mezcla de 35 partes en peso de propoxilato de pentaeritritol (17 moles de OP/mol de pentaeritritol, obtenido en Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110).

55 Componente B-14: una mezcla de 35 partes en peso de etoxilato/propoxilato de pentaeritritol (obtenido en Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido orto-ftálico (índice de hidroxilo = 110). Los componentes de la mezcla se separaron; el Componente B-14 no se evaluó adicionalmente.

60 Componente B-15: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000 (índice de hidroxilo = 55,4).

Componente B-16: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéster polioli difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 55).

Componente B-17: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de poliéter poliol trifuncional preparado a partir de óxido de propileno y una molécula de partida trifuncional.

5 Componente B-18: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso de polipropilenglicol (índice de hidroxilo = 264).

10 Componente B-19: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano, y 65 partes en peso poliéster poliol difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 210).

15 Componente B-20: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano, 32,5 partes en peso de poliéster poliol difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 210), y 32,5 partes en peso de poliéster poliol obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 55).

Componente B-21: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de glicerol, y 65 partes en peso de poliéster poliol difuncional obtenido a partir de dietilenglicol y ácido adípico (índice de hidroxilo = 210).

20 Se ha desarrollado un método de laboratorio que mide la tendencia de los adhesivos o los componentes de adhesivo a la niebla cuando se procesan en un equipo comercial a altas velocidades de aplicación. Este método usa un instrumento Inkometer Modelo 106 fabricado por Thwing-Albert Instrument Co. de Philadelphia, PA 19154. Este instrumento transfiere adhesivo desde un depósito a un rodillo de caucho sobre un rodillo de latón. Cuando se procesa a 1000 revoluciones por minuto (rpm), la cantidad de adhesivo que forma niebla en el aire correlaciona bien con la que se observa usando equipo de laminación sin disolvente comercial.

25 El instrumento Inkometer Modelo 106 está compuesto por tres rodillos y se ilustra en forma esquemática en sección transversal en la Figura 1 (no está dibujado a escala).

30 El rodillo (1) de compresión está construido de caucho con un diámetro de 7,6 cm (3 pulgadas). El rodillo medio (2) es un rodillo de latón de 8,9 cm (3,5 pulgadas) y tiene calentamiento controlado. El rodillo inferior (3) es un rodillo de caucho de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro. El rodillo medio se equilibra a la temperatura de aplicación del adhesivo. A continuación, se aplican 2 mililitros de adhesivo entre el rodillo inferior y medio girando el rodillo medio a 150 revoluciones por minuto. Después de que el adhesivo se equilibre a la temperatura del rodillo medio (por lo general en 15 segundos), la velocidad del rodillo medio se aumenta a 1000 revoluciones por minuto durante exactamente 30 segundos. Se coloca una hoja (4) pesada previamente de lámina delgada de aluminio (16,5 cm por 21,6 cm (6,5 pulgadas por 8,5 pulgadas) y pesada en gramos hasta 4 cifras decimales) debajo del rodillo inferior para recoger la niebla de adhesivo durante exactamente 30 segundos de tiempo a 1000 rpm. La lámina delgada se coloca 8,9 cm (3,5 pulgadas) por debajo del punto más bajo de la circunferencia del rodillo inferior. A continuación, la máquina se desconecta después de 30 segundos y el peso de la lámina delgada más el adhesivo que ha formado niebla se divide por el peso de la lámina antes del ensayo.

40 Los valores de formación de niebla se midieron usando el método descrito anteriormente para los Componentes B-1 a B-6 por sí mismos (Tabla 1).

45

Tabla 1. Valores de formación de niebla a 50° C, 1000 rpm

Componente	Valor de formación de niebla
Componente B-1 (Invención)	1,01
Componente B-2 (Invención)	1,03
Componente B-3 (Invención)	1,02
Componente B-4 (Comparativo)	1,18
Componente B-5 (Invención)	1,02
Componente B-6 (Comparativo)	1,12
Componente B-12 (Invención)	1,05
Componente B-13 (Invención)	1,08
Componente B-15 (Invención)	1,11
Componente B-16 (Invención)	1,04
Componente B-17 (Invención)	1,11

Componente	Valor de formación de niebla
Componente B-18 (Invención)	1,02
Componente B-19 (Invención)	1,04
Componente B-20 (Invención)	1,02
Componente B-21 (Invención)	1,03

5 También se midieron los valores de formación de niebla en un intervalo de temperaturas usando el método descrito anteriormente para la mezcla del Componente A-1 y el Componente B-6 (ejemplo comparativo) en una proporción en peso de 2:1 y la mezcla del Componente A-2 y el Componente B-7 (ejemplo de la invención) en una proporción en peso de 1:1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de formación de niebla a 1000 rpm

Temperatura (grados C)	Componente A-1/Componente B-6 (Comparativo)	Componente A-2/Componente B-7
30	1,40	1,28
40	1,35	1,18
50	1,27	1,13

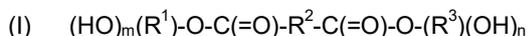
10 Estos resultados demuestran que la tendencia de un sistema de adhesivo a formar niebla con una velocidad de línea alta se puede reducir significativamente usando un polirol de alta funcionalidad en combinación con un polirol polimérico de funcionalidad inferior.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de laminación de dos componentes de baja formación de niebla que comprende el Componente A y el Componente B, en el que:
- 5 el Componente A comprende un compuesto funcionalizado con isocianato;
 el Componente B comprende al menos un poliol de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula y al menos un poliol polimérico de funcionalidad inferior compatible con al menos un poliol de alta funcionalidad y seleccionado entre el grupo que consiste en polioles poliméricos difuncionales y polioles poliméricos trifuncionales;
- 10 y, en el que
 el Componente B contiene al menos un 15 % en peso pero no más de un 75 % en peso de dicho al menos un poliol de alta funcionalidad.
- 15 2. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un poliol de alta funcionalidad es un poliéster poliol.
3. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho al menos un poliol polimérico de funcionalidad inferior es un poliéster poliol.
- 20 4. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho al menos un poliol polimérico de funcionalidad inferior es un poliéter poliol.
5. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 2, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad se obtiene por reacción de un poliol trifuncional y un ácido dicarboxílico o diéster o anhídrido del mismo.
- 25 6. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 5, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad se obtiene por reacción de (a) al menos un poliol trifuncional seleccionado entre el grupo que consiste en glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,2,4-butanotriol y poliéter polioles trifuncionales, y (b) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₁₈ o diéster o anhídrido del mismo, en el que dicho al menos un poliol trifuncional está en exceso molar con respecto al al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₁₈ o diéster o anhídrido del mismo.
- 30 7. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad es un poliéter poliol.
8. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 7, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad es un poliéter poliol obtenido por reacción de una molécula de partida seleccionada entre el grupo que consiste en pentaeritritol, alcoholes de azúcar y azúcares con oxido de propileno.
- 40 9. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad se obtiene por reacción de (a) glicerina con (b) al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado lineal C₄-C₈, en la que la proporción molar (a):(b) es aproximadamente 2:1.
- 45 10. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 9, en el que el Componente A comprende un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato.
- 50 11. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 10, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad se obtiene por reacción de un poliol difuncional y un ácido dicarboxílico para formar un diéster funcionalizado con ácido carboxílico y por reacción del diéster funcionalizado con ácido carboxílico con un poliol trifuncional.
12. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 10, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad se obtiene por reacción de al menos un poliéter poliol difuncional y al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₁₈ para formar un poliéter funcionalizado con ácido carboxílico y por reacción del poliéter funcionalizado con ácido carboxílico con al menos un poliol trifuncional seleccionado entre el grupo que consiste en glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,2,4-butanotriol y poliéter polioles trifuncionales.
- 55 13. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 12, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad se obtiene por reacción de al menos un polipropilenglicol difuncional y al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado C₄-C₈ con una proporción molar de aproximadamente 1:2 para formar un polipropilenglicol funcionalizado con ácido carboxílico y por reacción del polipropilenglicol funcionalizado con ácido carboxílico con glicerina con una proporción molar de aproximadamente 1:2.
- 60 65

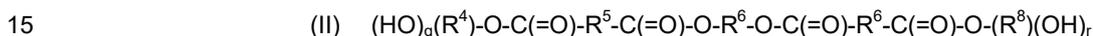
14. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 13, en el que el Componente B comprende además al menos un poliol monomérico que tiene tres grupos hidroxilo por molécula.

5 15. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad tiene la estructura (I) que sigue a continuación:



10 en la que m y n son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen cada uno un valor de al menos 1, m + n = al menos 4, y R¹, R² y R³ son radicales hidrocarburo.

16. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el al menos un poliol de alta funcionalidad tiene la estructura (II) que sigue a continuación:



20 en la que q y r son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen cada uno un valor de al menos 1, q + r = al menos 4, R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ son radicales hidrocarburo, y R⁶ es un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en radicales hidrocarburo y radicales polioxiálquilenos.

17. Un laminado comprendido por al menos una película polimérica y el adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 16 en forma curada.

25 18. El laminado de la reivindicación 17 comprendido por al menos dos películas poliméricas, en el que el adhesivo de laminación de dos componentes se sitúa entre dos de dichas películas poliméricas y adhiere dichas películas poliméricas entre sí.

30 19. El laminado de la reivindicación 17 o la reivindicación 18, en el que al menos una película polimérica está comprendida por un termoplástico seleccionado entre el grupo que consiste en tereftalato de polietileno, polietileno, polipropileno y cloruro de polivinilideno.

20. El laminado de la reivindicación 17 que comprende además una lámina delgada metálica, en el que el adhesivo de laminación se sitúa entre la lámina delgada metálica y al menos una película polimérica.

35 21. Un laminado de película flexible que comprende

- 40 (a) una primera capa comprendida por una primera poliolefina o un primer poliéster;
 (b) una segunda capa comprendida por una segunda poliolefina, que puede ser igual o diferente que la primera poliolefina, un segundo poliéster, que puede ser igual o diferente que el primer poliéster, o una lámina delgada metálica; y
 (c) una capa de adhesivo que une la primera capa a la segunda capa, obteniéndose dicha capa de adhesivo por combinación y curado del Componente A y el Componente B del adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1.

45 22. Un método para preparar un laminado de película flexible, comprendiendo dicho método

- 50 a) combinar el Componente A y el Componente B del adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 para formar una mezcla de adhesivo, b) unir una primera película flexible y una segunda película flexible usando la mezcla de adhesivo interpuesta entre la primera película flexible y la segunda película flexible, y c) curar la mezcla de adhesivo.

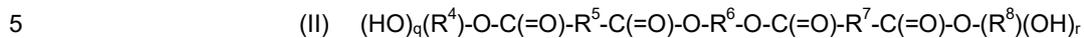
55 23. Un componente útil en adhesivos de laminación, comprendiendo dicho componente al menos un poliéster poliol de alta funcionalidad que contiene cuatro grupos hidroxilo por molécula y al menos un poliol polimérico de funcionalidad inferior seleccionado entre el grupo que consiste en poliéter polioles difuncionales, poliéster éter polioles difuncionales, poliéter polioles trifuncionales, poliéster éter polioles trifuncionales, poliéster polioles difuncionales y poliéster polioles trifuncionales, en el que el al menos un poliéster poliol de alta funcionalidad tiene la estructura (I) que sigue a continuación:



en el que m y n son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen cada uno un valor de al menos 1, m + n = al menos 4, y R¹, R² y R³ son radicales hidrocarburo.

65 24. Un componente útil en adhesivos de laminación, comprendiendo dicho componente al menos un poliéster poliol de alta funcionalidad que contiene cuatro grupos hidroxilo por molécula y al menos un poliol polimérico de funcionalidad inferior seleccionado entre el grupo que consiste en poliéter polioles difuncionales, poliéster éter

polioles difuncionales, poliéter polioles trifuncionales, poliéster éter polioles trifuncionales, poliéster polioles difuncionales y poliéster polioles trifuncionales, en el que el al menos un poliéster poliol de alta funcionalidad tiene la estructura (II) que sigue a continuación:



en el que q y r son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen cada uno un valor de al menos 1, q + r = al menos 4, R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ son radicales hidrocarburo y R⁶ es un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en radicales hidrocarburo y radicales polioxialquileno.