

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 197**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/36	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)		
B32B 27/40	(2006.01)		
B32B 15/095	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 27/06	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C09J 175/04	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2005 PCT/US2005/040608**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2006 WO06060129**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2005 E 05851469 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 1809475**

54 Título: **Adhesivos de laminación a base de agentes de curado primordiales que contienen hidroxilo**

30 Prioridad:

12.11.2004 US 986591
24.02.2005 US 65501

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SIMONS, J., BRANDON

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 662 197 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 a base de agentes de curado primordiales que contienen hidroxilo

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona adhesivos de laminación de dos componentes a base de poliuretanos en los que uno de los componentes contiene un grupo hidroxilo primario con soporte curativo y el otro componente contiene un compuesto funcionalizado con isocianato. El agente de curado se prepara mediante un proceso de múltiples pasos que comprende hacer reaccionar un primer poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo secundarios con un exceso estequiométrico de un reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácidos polibásicos, anhídridos de ácido polibásico, ésteres de ácido polibásico y poliisocianatos para formar un intermedio que contiene al menos aproximadamente dos grupos funcionales terminales por molécula seleccionados del grupo que consiste en isocianato, ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico y hacer reaccionar dicho intermedio con un exceso estequiométrico de un segundo poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo primarios. Los agentes de curado resultantes contienen así típicamente al menos cuatro enlaces de éster o uretano por molécula. Los dos componentes se combinan y el adhesivo resultante se usa para laminar una película o lámina polimérica delgada a una o más películas o láminas poliméricas delgadas.

20 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los adhesivos de laminación se usan ampliamente en la fabricación de laminados de película/lámina. Entre muchos de estos sistemas conocidos, se prefiere el uso poliuretano a base de adhesivos de laminación debido a sus muchas propiedades deseables que incluyen una buena adhesión, resistencia al desprendimiento, resistencia al sellado con calor y resistencia a productos de relleno agresivos. Típicamente, se usa un prepolímero de poliuretano que contiene isocianato obtenido mediante la reacción de un exceso de diisocianato con un poliéter y/o poliéster que contiene dos o más grupos de hidrógeno activo por molécula en combinación con un segundo componente. El segundo componente generalmente es un poliéter y/o poliéster funcionalizado con dos o más grupos hidroxilo por molécula. Los dos componentes se combinan en una proporción predeterminada y se aplican sobre uno de los sustratos de película o lámina, que luego se lamina al segundo sustrato. La aplicación puede ser a partir de una solución en un solvente adecuado que usa cilindros de recubrimiento de rodillo suave o huecograbado o desde un estado libre de solventes que usa maquinaria de aplicación especial.

El segundo componente está compuesto normalmente por poliésteres terminados en hidroxilo preparados haciendo reaccionar ácidos o anhídridos polibásicos con un exceso estequiométrico de una mezcla de glicoles que tienen grupos hidroxilo primarios o secundarios y/o glicoles que contienen grupos hidroxilo tanto primarios como secundarios en la misma molécula (tal como glicerol). Se pueden usar ventajosamente muchos polioles que contienen hidroxilo secundarios para obtener polioles de poliéster. En particular, los polipropilen glicoles disponibles comercialmente tales como dipropilen glicol, tripropilen glicol, PPG 425, PPG 1025, PPG 2025 y PPG 3025 tienen todos grupos hidroxilo terminales que son predominantemente (por ejemplo, al menos 90%) secundarios. A menudo será deseable preparar polioles de poliéster que incorporen polipropilen glicoles de mayor peso molecular, ya que tales sustancias tienden a mejorar la flexibilidad y las propiedades de viscosidad de los polioles de poliéster.

Debido a las tasas de reacción más rápidas de grupos hidroxilo primarios con grupos de ácido carboxílico o anhídridos de ácido, si el componente de glicol que va a reaccionar con el componente de ácido polibásico contiene grupos hidroxilo tanto primario como secundario, los ésteres predominantes formados están con los grupos hidroxilo primarios. Los grupos hidroxilo secundarios permanecen predominantemente sin reaccionar. A medida que avanza la polimerización/condensación, se genera un poliol de poliéster que tiene un peso molecular superior al deseado como resultado de la reacción preferencial de los glicoles que contienen grupos hidroxilo primarios. Sin embargo, una gran proporción de los glicoles que contienen grupos hidroxilo secundarios permanecen sin reaccionar. El producto de reacción resultante puede ser así una mezcla de un poliol de poliéster de peso molecular relativamente alto y glicol que contiene hidroxilo secundario sin reaccionar, que puede no proporcionar un rendimiento favorable cuando se usa como un agente de curado en un adhesivo de laminación de dos componentes.

Si los grupos hidroxilo secundarios finalmente reaccionan, el poliéster tenderá estadísticamente a terminarse con grupos hidroxilo secundarios. Esto es una desventaja, ya que a menudo se desea la terminación del poliéster con grupos hidroxilo primarios, de modo que la reacción con prepolímeros funcionalizados con isocianato se producirá a una tasa relativamente rápida, que conduce a un curado rápido del adhesivo. Un poliol de poliéster que tiene grupos hidroxilo secundarios reaccionará mucho más lentamente con prepolímeros funcionalizados con isocianato.

El documento JP 2003 064342 A divulga un adhesivo de laminación de dos componentes que comprende un componente A funcionalizado con poliisocianato y un componente B de poliol. Como poliol B, se describe un poliol de poliuretano de poliéter, que se obtiene como sigue: Polipropilen glicol que representa un poliol que contiene esencialmente solo grupos OH secundarios reacciona con un exceso de TDI como poliisocianato. Como resultado, se obtiene un prepolímero funcionalizado con NCO que se hace reaccionar adicionalmente con dietanolamina, donde este último representa un poliol que contiene solo grupos OH primarios. El adhesivo se usa para fabricar

materiales laminados a partir de materiales tales como películas plásticas hechas de materiales termoplásticos tales como PET, LLDPE. También se mencionan los laminados que comprenden películas de deposición de vapor metálico y láminas de aluminio.

5 El documento DE 199 14 076 A1 divulga una composición que comprende un componente A de poliisocianato y un componente B de polioliol. Como poliisocianato, se usa un prepolímero sobre la base de PPG y MDI. El polioliol se obtiene haciendo reaccionar polioxipropilenglicol que tiene esencialmente solo grupos OH secundarios con TDI que forman de este modo un intermediario funcionalizado con NCO. Dicho intermedio es modificado por grupos terminales adicionales por reacción con 1,4-butanodiol como polioliol que contiene solo grupos OH primarios, que
10 forman de este modo un poliéter de polioliol poliuretano. La composición se usa para hacer espumas de poliuretano.

El documento US 3 192 186 A divulga polioles terminados en OH, que se obtienen haciendo reaccionar polipropilenglicol como compuesto que tiene esencialmente solo grupos OH secundarios con un poliisocianato tal como TDI para formar un intermedio funcionalizado con NCO. El intermedio se hace reaccionar posteriormente con trietilen glicol que tiene solo grupos OH primarios formando de ese modo un poliéter de polioliol poliuretano. Dicho polioliol se hace reaccionar con un poliisocianato tal como 1,5-NDI para formar un material de poliuretano elastomérico, que puede usarse adecuadamente para aplicaciones tales como placas, tuberías, cilindros o empaquetaduras.

20 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un adhesivo de laminación de dos componentes que comprende el Componente A y el Componente B, en la que el Componente A comprende al menos un compuesto funcionalizado con isocianato y el Componente B comprende un agente de curado que contiene al menos dos grupos hidroxilo primarios por molécula. El agente de curado se obtiene mediante un proceso que comprende hacer reaccionar un primer polioliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo secundarios con un exceso estequiométrico de un reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácidos polibásicos, anhídridos de ácido polibásico y ésteres de ácido polibásico para formar un intermedio que contiene al menos dos grupos funcionales terminales por molécula seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico. El intermedio se hace
25 reaccionar con un exceso estequiométrico de un segundo polioliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo primarios, seleccionados del grupo que consiste en glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, y mezclas de los mismos, para formar el compuesto de curado.

Se puede formar un laminado combinando los dos componentes para proporcionar un adhesivo y luego usar el adhesivo para adherir una película polimérica o la lámina metálica a otra película polimérica o lámina metálica. La capa adhesiva entre las capas de película o la lámina del laminado se cura después.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE CIERTAS FORMAS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

40 El agente de curado usado como constituyente del adhesivo de laminación de la presente invención se obtiene mediante un proceso de múltiples etapas. En un paso, un primer polioliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo secundarios se hace reaccionar con un exceso estequiométrico de un reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácidos polibásicos, anhídridos de ácido polibásico y ésteres de ácido polibásico para formar un intermedio que contiene al menos aproximadamente dos grupos funcionales terminales por molécula seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico.

En el contexto de esta invención, el término "predominantemente" indica "más de la mitad" (es decir, "más del 50%"). De este modo, el primer polioliol es un compuesto o mezcla de compuestos que contiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula en el que más de la mitad de los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo secundarios. En una realización, más de aproximadamente el 75% de los grupos hidroxilo son secundarios. En otra realización, más de aproximadamente 90% de los grupos hidroxilo son secundarios. Los oligómeros y polímeros de glicol se usan como el primer polioliol en una realización de la presente invención. Por ejemplo, el primer polioliol puede ser un oligómero o polímero de 1,2-propilenglicol. Los oligómeros ilustrativos de 1,2-propilenglicol incluyen dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y similares. Polímeros ilustrativos de 1,2-propilenglicol incluyen los polímeros que se pueden obtener haciendo reaccionar un iniciador funcionalizado con polihidroxilo tal como agua, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerol o trimetilolpropano con óxido de propileno en la presencia de un catalizador tal como como un catalizador de metal alcalino o complejo de cianuro de metal doble. Los polipropilenglicoles que tienen pesos moleculares promedio nominales de aproximadamente 200 a aproximadamente 10,000 o aproximadamente 300 a aproximadamente 5000 son adecuados para uso como el primer polioliol en la presente invención, por ejemplo.
50 También se pueden usar otros polioxialquilen glicoles que tienen grupos hidroxilo predominantemente secundarios.

El reactivo que se hace reaccionar en exceso estequiométrico con el primer polioliol puede ser una o más sustancias seleccionadas entre ácidos polibásicos, anhídridos de ácido polibásico y ésteres de ácido polibásico.

65 Los ácidos polibásicos adecuados incluyen sustancias que contienen al menos aproximadamente dos grupos de ácido carboxílico por molécula. Los ácidos polibásicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o

- heterocíclicos. Pueden estar sustituidos, cuando sea apropiado, por grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos, por ejemplo. Ejemplos de ácidos polibásicos adecuados incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero (es decir, ácidos grasos insaturados dimerizados) o ácido graso trímero o mezclas de dos o más de los mismos. En una realización de la invención, el ácido polibásico es un ácido dicarboxílico alifático lineal que contiene de 4 a 12 átomos de carbono por molécula o una mezcla de tales ácidos dicarboxílicos. El ácido polibásico puede tener, por ejemplo, una estructura correspondiente a la fórmula general $\text{HO}(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, donde n es un número entero de 2 a 10.
- Los anhídridos de ácido polibásico adecuados incluyen los anhídridos de los ácidos polibásicos mencionados o descritos anteriormente. El anhídrido de ácido ortoftálico es un ejemplo de un anhídrido de ácido polibásico que se puede usar en la presente invención.
- Los ésteres de ácido polibásico adecuados incluyen los ésteres de los ácidos polibásicos mencionados o descritos anteriormente, particularmente los ésteres de alquilo inferior (por ejemplo, $\text{C}_1\text{-C}_3$) de dichos ácidos polibásicos.
- Los poliisocianatos adecuados incluyen compuestos orgánicos que contienen dos o más grupos funcionales de isocianato (NCO) por molécula. Estos incluyen compuestos de la estructura general $\text{O}=\text{C}=\text{N-X-N}=\text{C}=\text{O}$, 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. Los poliisocianatos ilustrativos incluyen, por ejemplo, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), 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, isómeros del diisocianato de toliileno (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'-diisocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutano 1,4-diisocianato, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, bisisocianatoetilo ftalato y también diisocianatos que tienen átomos de halógeno reactivos, tales como 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,6-diisocianato y 3,3-bisclorometiléter 4,4'-difenil-diisocianato.
- Los poliisocianatos que contienen azufre se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar 2 moles de diisocianato de hexametileno con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxidiilo. Otros diisocianatos que se pueden usar son, por ejemplo, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dímero. Particularmente adecuados son los siguientes: tetrametileno, hexametileno, undecano, dodecametileno, 2,2,4-trimetilhexano, 1,3-ciclohexano, 1,4-ciclohexano, 1,3- o 1,4-tetrametilxileno, isoforona, 4,4-dicitlohexilmetano y diisocianatos de lisina éster. En una realización de la invención, se usa diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) como el poliisocianato.
- Ejemplos de poliisocianatos 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 reacción apropiada de poliisocianatos, preferiblemente de diisocianatos. Cuando se usan productos de oligomerización, aquellos particularmente adecuados tienen un grado de oligomerización de un promedio de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.
- Los isocianatos adecuados para la preparación de trímeros son los diisocianatos ya mencionados anteriormente, dando particular preferencia a los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI.
- También son adecuados para usar como poliisocianato los isocianatos poliméricos, tales como los que se obtienen, por ejemplo, como un residuo en los fondos de destilación de la destilación de diisocianatos. El MDI polimérico (PMDI), que se puede obtener a partir del residuo de destilación durante la destilación de MDI, es particularmente adecuado.
- Los primeros polioles y reactivos se hacen reaccionar durante un tiempo y a una temperatura efectiva para convertir la mayoría o preferiblemente esencialmente todos los grupos hidroxilo en el primer poliol en grupos éster. Las cantidades de los primeros polioles y los reactivos que se hacen reaccionar se ajustan de manera que el reactivo esté en exceso estequiométrico con respecto al primer poliol. Preferiblemente, la proporción molar de R/OH (donde R representa los grupos funcionales en el reactivo capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo del primer poliol, por ejemplo, $-\text{CO}_2\text{H}$ o $-\text{CO}_2\text{R}'$ donde $\text{R}' = \text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_3$) es al menos aproximadamente 2. Las condiciones efectivas para lograr tal conversión de los primeros grupos hidroxilo de poliol serán evidentes para los expertos en la técnica y variarán algo dependiendo del reactivo y del primer poliol seleccionado.
- Por ejemplo, cuando el reactivo es un ácido polibásico o éster de ácido polibásico tal que los primeros grupos hidroxilo de poliol deben someterse a esterificación, las temperaturas de reacción de aproximadamente 100 grados C a aproximadamente 300 grados C y los tiempos de reacción de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas son típicamente adecuados. La esterificación puede, si se desea, acelerarse (aumentar la rata) y/o realizarse a una

temperatura inferior llevando a cabo la reacción en la presencia de un catalizador, que incluye cualquiera de los catalizadores de esterificación convencionales conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, ácidos (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácidos sulfónicos), bases (por ejemplo, óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos tales como hidróxido de potasio, hidróxido de litio), compuestos de organoestaño (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño) y compuestos de titanio (por ejemplo, tetraisopropóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio). Típicamente, el catalizador está presente a una concentración de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 0.1 por ciento en peso del peso combinado de triglicéridos de ácido graso y polialcoholes. Después de la esterificación, el catalizador puede eliminarse del producto de transesterificación funcionalizado con polihidroxilo. La esterificación puede llevarse a cabo al vacío para facilitar la eliminación de agua, alcohol u otros compuestos volátiles que puedan formarse.

El intermedio formado como resultado de la reacción descrita anteriormente del primer poliol y el reactivo contiene al menos aproximadamente dos grupos funcionales terminales por molécula seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico. Este intermedio se hace reaccionar posteriormente con un exceso estequiométrico de un segundo poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo primarios, seleccionados del grupo que consiste en glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol y mezclas de los mismos.

El segundo poliol reaccionó con el intermedio durante un tiempo y a una temperatura efectiva para convertir la mayoría o preferiblemente esencialmente todos los grupos funcionales terminales en el intermedio en grupos éster. En términos generales, tales condiciones serán típicamente similares a las descritas anteriormente en relación con la preparación del intermedio. Las cantidades de los segundos polioles y los intermedios que se hacen reaccionar se ajustan de manera que el segundo poliol se encuentre en exceso estequiométrico con respecto al intermedio. Preferiblemente, la proporción molar de R/OH (donde R es el grupo funcional terminal (por ejemplo, $-\text{CO}_2\text{H}$ o $-\text{CO}_2\text{R}'$ donde $\text{R}' =$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$) en el intermedio capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo del segundo poliol) es al menos aproximadamente 2.

Típicamente, el agente de curado así producido al hacer reaccionar el intermedio con el segundo poliol tendrá un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000. La viscosidad del agente de curado es típicamente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10,000 cps a 25°C .

En una realización de la invención, el compuesto de curado producido tiene la estructura: $\text{Y-O-C(=O)-Z-C(=O)-OCH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-(C}_3\text{H}_6\text{O)}_n\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-C(=O)-Z'-C(=O)-O-Y'}$ en la que Y e Y' son $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-}$, Z y Z' son iguales o diferentes y son seleccionados del grupo que consiste en C_6H_4 (es decir, un radical de benceno divalente) y $-(\text{CH}_2)_o-$, p es 0 o un número entero de 1 a 3, o es un número entero de 2 a 10, y n es 0 o un número entero de 1 a 100.

El agente de curado preparado como se describió anteriormente puede usarse como un constituyente del Componente B del adhesivo de laminación de dos componentes de la presente invención. Por ejemplo, desde aproximadamente 1 hasta 100 por ciento en peso del Componente B puede estar compuesto por uno o más de tales agentes de curado. Otras sustancias reactivas con isocianato, tales como las descritas con más detalle a continuación, así como otras sustancias reactivas con isocianato conocidas o usadas convencionalmente en adhesivos de laminación de dos componentes, también pueden estar presentes en el Componente B, si así se desea.

Las sustancias reactivas con isocianato generalmente incluyen aquellos compuestos que están funcionalizados con hidrógeno activo. "Funcionalizado con hidrógeno activo" como se usa aquí se refiere a un grupo funcional que contiene un átomo de hidrógeno que, debido a su posición en el compuesto, muestra actividad significativa de acuerdo con la prueba de Zerewitnoff descrita por Wohler en el Journal of the American Chemical Society, vol. 49, p. 3181 (1927). Las sustancias reactivas con isocianato adecuadas incluyen aquellas sustancias poliméricas que tienen desde aproximadamente 2 a aproximadamente 4 grupos funcionales que contienen hidrógeno activo que son capaces de reaccionar con isocianato tal como hidroxilo y grupos amino primarios o secundarios. La sustancia reactiva con isocianato puede tener un peso molecular promedio nominal desde aproximadamente 200 a aproximadamente 100,000. En otra realización, el peso molecular es de aproximadamente 500 a aproximadamente 50,000. Se pueden usar poliéster de polioles, poliéter de polioles, poliéter de éster polioles y mezclas de los mismos. Ejemplos de poliéster polioles son los obtenidos haciendo reaccionar ácidos dibásicos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azaelaico y ácido sebáico, ésteres de dialquilo de los mismos y mezclas de los mismos con glicoles tales como etilen glicol, propilen glicol, dietilen glicol, butilen glicol, neopentil glicol, 2-metil-1, 3-propanodiol, 1,6-hexanodiol y mezclas de los mismos. También se pueden usar polioles de policaprolactona. Poliéter de polioles a manera de ejemplo incluyen los obtenidos polimerizando compuestos de oxirano tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, oxirano y tetrahidrofurano que usa agua o polioles de bajo peso molecular tales como etilen glicol, propilen glicol, trimetilol propano o glicerina como un iniciador. Los copolímeros de oxiranos (que incluyen copolímeros al azar, en bloque y con extremos protegidos) también son adecuados para su uso.

Los ejemplos de poliéter de éster polioles incluyen los obtenidos haciendo reaccionar poliéter de polioles con ácidos dibásicos tales como los mencionados anteriormente en relación con poliéster de polioles.

Los compuestos polihidroxilados de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio nominal de menos de 200 también se pueden usar en el Componente B conjuntamente con el agente de curado primario que contiene hidroxilo preparado mediante el proceso de múltiples etapas descrito previamente aquí. Compuestos polihidroxilados adecuados de este tipo incluyen etilen glicol, propilen glicol, butilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, hexilen glicol, neopentil glicol, ciclohexeno dimetanol, glicerina y trimetilolpropano.

Se pueden mencionar específicamente las siguientes sustancias reactivas con isocianato adecuadas para su uso en Componente B además del agente de curado producido por el proceso de etapas múltiples descrito aquí:

10 - glicoles saturados e insaturados como etilen glicol o condensados de etilen glicol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, 2-buteno-1,4-diol, 2-butino-1,4-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, neopentil glicol, hexanodiol, bishidroximetilciclohexano, dioxietoxihidroquinona, tereftalato de bis-glicol, N,N'-di(2-hidroxi-etil)succinamida, N,N'-dimetil-N,N'-di(2-hidroxi-etil)succinamida, 1,4-di(2-hidroximetil-mercapto)-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 2-metilenpropano-1,3-diol, 2-metilpropano-1,3-diol, 3-pirrolidino-1,2-propanodiol, 2-metilenpentano-2,4-diol, 3-alcoxi-1,2-propanodiol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 1,5-pentanediol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 3-fenoxi-1,2-propanodiol, 3-benciloxi-1,2-propanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 3-(4-metoxifenoxi)-1,2-propanodiol, e hidroximetilbencil alcohol;

20 - diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas tales como etilendiamina, hexametilendiamina, 1,4-ciclohexilendiamina, piperazina, N-metilpropilendiamina, diaminodifenilsulfona, diaminodifenil éter, diaminodifenildimetil-metano, 2,4-diamino-6-feniltriazina, isofoforonadiamina, diamina de ácido graso dímero, diaminodifenilmetano, aminodifenilamina o los isómeros de fenilenediamina;

- carbohidrazidas o hidrazidas de ácidos dicarboxílicos;

25 - aminoalcoholes tales como etanolamina, propanolamina, butanolamina, N-metiletanolamina, N-metilisopropanolamina, dietanolamina, trietanolamina y di- o tri(alcanolaminas) superiores;

30 - ácidos mono- y diaminocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos como la glicina, 1- y 2-alanina, ácido 6-aminocaproico, ácido 4-aminobutírico, los ácidos isoméricos mono- y diaminobenzoicos, y los ácidos isoméricos mono- y diaminonaftoicos .

El componente B también puede comprender un aceite o grasa hidroxifuncional tal como, por ejemplo, aceite de ricino, y/o un aceite o grasa natural epoxidado que se ha abierto en un anillo con uno o más alcoholes.

35 El componente A de la presente invención contiene al menos un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato por molécula. Los grupos isocianato pueden ser grupos NCO libres, pero también pueden ser grupos NCO bloqueados o enmascarados. 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 como resulta, por ejemplo, de la reacción de un componente de poliol con al menos un isocianato que tiene una funcionalidad de al menos dos. Esta reacción puede tener lugar sin solvente o en un solvente, acetato de etilo, acetona o metil etil cetona, por ejemplo. El término "prepolímero de poliuretano" abarca no solo compuestos que tienen un peso molecular relativamente bajo, tales como los que se forman, por ejemplo, a partir de la reacción de un poliol con un exceso de poliisocianato, sino también compuestos oligoméricos o poliméricos. Los prepolímeros de poliuretano "perfectos", que contienen una sola parte de poliol cubierto en cada extremo o término con una parte de poliisocianato y muy poco, si hay alguno, monómero de poliisocianato libre o también pueden usarse compuestos oligoméricos o poliméricos (que contienen dos o más partes de poliol por molécula).

50 Las cifras de peso molecular a base de compuestos poliméricos se refieren, a menos que se indique lo contrario, al promedio nominal del peso molecular (M_n). Los prepolímeros de poliuretano usados en el contexto de la presente invención generalmente pueden tener un peso molecular de 500 a 27,000, alternativamente de 700 a 15,000, o alternativamente de 700 a 8,000 g/mol.

55 Del mismo modo abarcado por el término "prepolímeros de poliuretano" se encuentran compuestos formados, por ejemplo, a partir de la reacción de un poliol trivalente o tetravalente con un exceso molar de diisocianatos, en base al poliol. En este caso, una molécula del compuesto resultante contiene dos o más grupos isocianato.

60 Los prepolímeros de poliuretano que tienen grupos terminales isocianato son bien conocidos en la técnica. Pueden reticularse o extenderse en cadena con agentes de curado adecuados -generalmente alcoholes polifuncionales- de una manera simple para formar sustancias de mayor peso molecular. Para obtener prepolímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato terminales, es habitual hacer reaccionar alcoholes polifuncionales con un exceso de poliisocianatos, generalmente al menos predominantemente diisocianatos. En este caso, el peso molecular puede controlarse al menos aproximadamente por medio de la proporción de grupos OH a grupos isocianato. Mientras que una proporción de grupos OH a grupos isocianato de 1:1 o cerca de 1:1 a menudo conduce a sustancias con alto peso molecular, es el caso con una proporción de aproximadamente 2:1, por ejemplo, cuando se usan diisocianatos,

aquella molécula de diisocianato se une en promedio a cada grupo OH, de modo que en el curso de la reacción, en el caso ideal, no hay oligomerización o extensión de la cadena.

5 El exceso de monómero de poliisocianato sin reaccionar puede eliminarse del producto de reacción de prepolímero de poliuretano obtenido inicialmente por 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 1% en peso).

10 Los prepolímeros de poliuretano se preparan habitualmente haciendo reaccionar al menos un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato, y al menos un componente que tiene grupos funcionales que son reactivos frente a grupos isocianato, generalmente un componente de poliol, que está compuesto preferiblemente de dioles. El componente de poliol puede contener solo un poliol, aunque también es posible usar una mezcla de dos o más polioles como componente de poliol. Por un poliol se entiende un alcohol polifuncional, es decir, un compuesto que tiene más de un grupo OH en la molécula. Por "grupos funcionales que son reactivos frente a grupos isocianato" se entiende, 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 isocianatos: grupos amino, por ejemplo. Una molécula que contiene un grupo amino primario, por consiguiente, también tiene dos grupos funcionales que son reactivos hacia grupos isocianato. En este contexto, no es necesario que una sola molécula tenga dos grupos funcionales separados que sean reactivos hacia los grupos isocianato. Lo que es crítico es que la molécula sea capaz de conectarse con dos grupos isocianato con la formación en cada caso de un enlace covalente.

20 Como el componente de poliol es posible usar una multiplicidad de polioles. Estos son, por ejemplo, alcoholes alifáticos que tienen de 2 a 4 grupos OH por molécula. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios. Los ejemplos de alcoholes alifáticos adecuados incluyen etilen glicol, propilen glicol, 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 tal como resulta en un sentido formal de una extensión paso a paso de la cadena de hidrocarburo por un grupo CH₂ en cada caso o con la introducción de ramificaciones en la cadena carbonada. También son adecuados alcoholes polifuncionales superiores tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y también éteres oligoméricos de dichas sustancias consigo mismos o en una mezcla de dos o más de dichos éteres entre sí.

25 Como componente de poliol es adicionalmente posible usar productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, denominados poliéter de polioles. Los óxidos de alquileo tienen preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono. Ejemplos adecuados son los productos de reacción de etilen glicol, propilen glicol, butanodioles isoméricos, hexanodioles 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. También son adecuados, además, los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerol, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de los mismos, con los óxidos de alquileo establecidos para formar poliéter de polioles. Poliéter polioles particularmente adecuados son aquellos que tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 10,000, preferiblemente desde aproximadamente 200 a aproximadamente 5,000. Igualmente adecuados como componente de poliol son los poliéter de polioles tales como los que se forman, por ejemplo, a partir de la polimerización de tetrahidrofurano.

30 Los poliéteres se pueden sintetizar usando métodos conocidos por los expertos en la técnica, mediante la reacción del 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 epíclorohidrina o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de compuestos de partida adecuados son agua, etilen glicol, propilen 1,2-glicol o 1,3-glicol, butilen 1,4-glicol 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, metilglicosidos, azúcares, fenol, isononilfenol, resorcinol, hidroquinona, 1,2,2- o 1,1,2-tris(hidroxifenil)etano, amoniaco, metilamina, etilenediamina, tetra- o hexametilenamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y polifenilpolimetilen-poliaminas, tales como los que se pueden obtener mediante condensación de anilina-formaldehído, o mezclas de dos o más de los mismos.

35 Del mismo modo, son adecuados para usar como componente de poliol los poliéteres que han sido modificados por polímeros de vinilo. Los productos de este tipo están disponibles, por ejemplo, polimerizando estireno o acrilonitrilo, o una mezcla de los mismos, en la presencia de poliéteres.

40 Los poliésteres de polioles que tienen un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 10,000 son igualmente adecuados como componente de poliol. Así, por ejemplo, es posible usar poliéster de polioles formados haciendo reaccionar alcoholes de bajo peso molecular, especialmente etilen glicol, dietilen glicol, neopentil glicol, hexanodiol, butanodiol, propilen glicol, glicerol o trimetilolpropano, con caprolactona. También son adecuados como alcoholes polifuncionales para preparar poliéster polioles 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol,

butano-1,2,4-triol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, polietilen glicol, dipropilen glicol, polipropilen glicol, dibutilen glicol y polibutilen glicol.

5 Otros poliésteres de polioles adecuados se pueden preparar mediante policondensación. Por ejemplo, los alcoholes difuncionales y/o trifuncionales se pueden condensar con una cantidad subestequiométrica de ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos, o sus derivados reactivos (por ejemplo, anhídridos, ésteres), para formar poliéster de polioles. 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 también ácidos dicarboxílicos aromáticos, particularmente los ácidos ftálicos isoméricos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Ejemplos de ácidos tricarboxílicos adecuados son ácido cítrico o ácido trimelítico. Estos ácidos pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos. Los alcoholes particularmente adecuados son hexanodiol, etilen glicol, 1,4-butanodiol, dietilen glicol, glicerol o neopentilglicol o mezclas de dos o más de los mismos. Típicamente, las condiciones usadas en tales reacciones de policondensación para formar el poliéster funcionalizado con polihidroxilo serán similares a las descritas previamente en relación con la reacción de polioles con ácidos polibásicos, ésteres de ácido polibásico o anhídridos de ácido polibásico para formar el intermedio usado en la preparación de los agentes de curado de la presente invención. Para obtener grupos terminales de hidroxilo, se emplea un exceso de equivalentes de hidroxilo en relación con los equivalentes de carboxilo. Típicamente, las proporciones equivalentes de hidroxilo:carboxilo varían de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:14. Cuanto más cerca esté esta proporción a la unidad, mayor será el peso molecular del poliéster funcionalizado con polihidroxilo. El grado de conversión de grupos ácido carboxílico (o equivalentes de los mismos) a grupos éster (como parte del poliéster formado) es típicamente al menos 99%, más preferiblemente al menos aproximadamente 99.9%. Los ácidos particularmente adecuados incluyen ácido isoftálico, anhídrido del ácido ortoftálico y ácido adípico y sus mezclas. Los alcoholes di- y trifuncionales particularmente adecuados que se pueden usar en combinación con el producto de transesterificación funcionalizado con hidroxilo incluyen etilen glicol, oligómeros de etilen glicol (por ejemplo, dietilen glicol), polipropilen glicol, glicerina y mezclas de los mismos.

Los poliésteres de alto peso molecular incluyen, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferiblemente alcoholes difuncionales (juntos cuando sea apropiado con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales) y ácidos carboxílicos polifuncionales, preferiblemente ácidos carboxílicos difuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres también se puede usar (si es posible) los anhídridos policarboxílicos correspondientes o ésteres policarboxílicos correspondientes con alcoholes que tienen preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos o ambos. Pueden estar sustituidos, cuando sea apropiado, por grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos, por ejemplo. 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 tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilotetrahydroftálico, 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, cantidades menores de ácidos grasos monofuncionales pueden estar presentes en la mezcla de reacción.

Los poliésteres pueden contener, cuando corresponda, una pequeña fracción de grupos carboxilo terminales. Los poliésteres que pueden obtenerse a partir de lactonas, ϵ -caprolactona por ejemplo, o ácidos hidroxicarboxílicos, ácido cohidroxicaproico por ejemplo, también pueden usarse.

Los poliacetales y poliéster de éter polioles son igualmente adecuados como el componente de polioli. Por poliacetales se entienden compuestos que pueden obtenerse a partir de glicoles reaccionados con aldehídos, por ejemplo, dietilen glicol o hexanodiol o una mezcla de los mismos condensada con formaldehído. Los poliacetales que se pueden usar en el contexto de la invención se pueden obtener asimismo mediante la polimerización de acetales cíclicos.

Otros polioles adecuados incluyen policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar dioles, tales como propilen glicol, butano-1,4-diol o hexan-1,6-diol, dietilen glicol, trietilen glicol o tetraetilen glicol, o mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno.

Igualmente adecuados como componente de polioli son poliacrilatos que portan grupos OH. Estos poliacrilatos se pueden obtener, por ejemplo, polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que portan un grupo OH. Los monómeros de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, esterificando ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y alcoholes difuncionales, estando el alcohol generalmente presente en un ligero exceso. Ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados para este fin son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico o ácido maleico. Los ésteres correspondientes que llevan grupos OH son, por ejemplo, 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxipropil metacrilato, 3-hidroxipropil acrilato o 3-hidroxipropilmetacrilato o mezclas de dos o más de los mismos.

Además de los compuestos de polioli antes descritos, los poliisocianatos son bloques de construcción 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 todos los poliisocianatos mencionados o descritos previamente en relación con la preparación de los agentes curativos de la presente invención.

Las cantidades de Componente A y Componente B usadas en los sistemas adhesivos de laminación de esta invención generalmente se ajustarán para proporcionar una proporción de NCO/equivalente de hidrógeno activo en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 en una realización de la invención, desde aproximadamente 1.05 a aproximadamente 5 en otra realización, y desde aproximadamente 1.1 a aproximadamente 2 en aún otra realización. Típicamente, el contenido de isocianato libre (antes de cualquier reacción entre el Componente A y el Componente B) será desde aproximadamente 1% a aproximadamente 25% en peso en base al peso total del adhesivo de dos componentes.

Cuando sea apropiado, además de los compuestos funcionalizados con isocianato y los compuestos funcionalizados con hidrógeno activo previamente descritos, el adhesivo de laminación de dos componentes de la invención puede comprender uno o más aditivos adicionales. Los aditivos pueden, por ejemplo, representar hasta aproximadamente 10% en peso del adhesivo global de dos componentes.

Los aditivos opcionales que se pueden usar en el contexto de la presente invención incluyen solventes (aunque preferiblemente el adhesivo de laminación de dos componentes está esencialmente libre de solvente), agua, promotores de adhesión, catalizadores, plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, estabilizantes frente a la luz, rellenos, colorantes, pigmentos, fragancias, conservantes o mezclas de los mismos.

La película o películas que se van a recubrir o adherirse entre sí usando las dos formulaciones de componentes de la presente invención pueden estar compuestas de cualquiera de los materiales conocidos en la técnica que sean adecuados para su uso en empaques flexibles, incluyendo materiales poliméricos y metálicos, así como como papel (incluyendo el papel tratado o recubierto). Los termoplásticos son particularmente preferidos para usar como al menos una de las capas. Los materiales elegidos para capas individuales en un laminado se seleccionan para lograr combinaciones específicas deseadas de propiedades, por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia al desgarro, alargamiento, resistencia a la perforación, flexibilidad/rigidez, permeabilidad al gas y al vapor de agua, permeabilidad al aceite y a la grasa, capacidad de sellamiento térmica adhesividad, propiedades ópticas (por ejemplo, transparente, translúcido, opaco), conformabilidad, comerciabilidad y costo relativo. Las capas individuales pueden ser polímeros puros o mezclas de diferentes polímeros. Las capas poliméricas a menudo se formulan con colorantes, con adyuvantes de procesamiento antideslizantes, antiadherentes y antiestáticos, plastificantes, lubricantes, cargas, estabilizadores y similares para mejorar ciertas características de capa.

Los polímeros particularmente preferidos para 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 alta densidad, alto peso molecular (HMW- HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media lineal (LMPE)), polipropileno (PP), polipropileno orientado, poliésteres como poli (tereftalato de etileno) (PET) y poli (tereftalato de butileno) (PBT), copolímeros de etilen-acetato vinilo (EVA), copolímeros de etilen-ácido acrílico (EAA), copolímeros de etilen-metil metacrilato (EMA), sales de etilen-ácido metacrílico (ionómeros), copolímeros de etilen-acetato de vinilo hidrolizados (EVOH), poliamidas (nailon), policloruro de vinilo (PVC), copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), polibutileno, copolímeros de etilen-propileno, policarbonatos (PC), poliestireno (PS), copolímeros de estireno, poliestireno de alto impacto (HIPS), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y copolímeros de acrilonitrilo (AN).

La superficie del polímero puede ser tratada o recubierta, si así se desea. Por ejemplo, una película de polímero puede metalizarse depositando un vapor de metal delgado tal como aluminio sobre la superficie de la película. La metalización puede mejorar las propiedades de barrera del laminado terminado. Un recubrimiento de un óxido inorgánico tal como dióxido de silicio u óxido de aluminio también puede estar presente en la superficie de la película polimérica. La superficie de la película de polímero también puede estar recubierta con un aditivo antiniebla o sometida a un tratamiento previo con descargas eléctricas o corona, u ozono u otros agentes químicos para aumentar su receptividad adhesiva.

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

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 micrones. Las películas, las láminas y la formulación de adhesivo de laminación se pueden ensamblar en el laminado usando uno o más de los diversos procedimientos convencionales conocidos en la técnica para tal fin. Por ejemplo, la formulación de adhesivo puede aplicarse a la superficie de una o ambas películas/láminas por medio de extrusión, cepillos, rodillos, cuchillas o atomización y las superficies de película/lámina que llevan la composición adhesiva unida y pasada a través de un conjunto de rodillos (a menudo denominados rodillos de presión) que presionan juntos las películas/láminas que tienen la composición adhesiva entre las películas/láminas. El laminado resultante puede enrollarse o bobinarse en

un carrete. El adhesivo obtenido al combinar los Componentes A y B puede aplicarse mediante técnicas convencionales; por ejemplo, mediante una estación de aplicación de múltiples rodillos.

5 Típicamente, la rata a la que se aplica la formulación adhesiva a la superficie de una película u lámina está en el intervalo de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 5 g/m². Por ejemplo, los dos componentes de la formulación adhesiva pueden bombearse desde tambores o tanques separados a temperatura ambiente desde aproximadamente 40°C, mezclarse en la proporción deseada que usa métodos y equipos estándar (por ejemplo, una unidad de mezcla de medidores) y aplicado usando maquinaria de aplicación sin solvente que tiene la capacidad de ser calentada desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 90°C. La composición adhesiva de la presente invención se usa como un sistema de dos componentes en el que los dos componentes se combinan poco antes del uso. Puede ser deseable calentar el laminado a una temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 100°C) para acelerar el curado completo de la composición adhesiva. Alternativamente, la composición adhesiva puede ajustarse para que sea curable a aproximadamente temperatura ambiente (por ejemplo, aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C) durante un período de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 7 días. La radiación también se puede usar para aumentar la rata de curado del adhesivo.

20 Hablando en general, se cree que las composiciones adhesivas de la presente invención se curan químicamente en gran medida mediante la reacción de los constituyentes de formulación que contienen grupos isocianato y los constituyentes que contienen hidroxilo u otros grupos de hidrógeno activo (por ejemplo, el agente de curado obtenido por el proceso multietapa previamente descrito). Sin embargo, el curado también se puede lograr al menos en parte mediante el curado por humedad. Aunque puede existir humedad suficiente en la película o en la superficie de la lámina para este fin, el agua también puede introducirse deliberadamente a través de métodos convencionales si así se desea

25 Los laminados preparados de acuerdo con la presente invención se pueden usar para fines de empaquetado de la misma manera que las películas de empaquetado laminadas flexibles convencionales o conocidas. Los laminados son particularmente adecuados para formar recipientes contenedores en forma de bolsa flexibles que pueden ser llenados con un producto alimenticio y esterilizados. Por ejemplo, dos láminas rectangulares o cuadradas del laminado pueden apilarse en la configuración o disposición deseada; preferiblemente, las dos capas de las dos láminas que están enfrentadas entre sí son capaces de sellarse térmicamente entre sí. Tres partes periféricas del ensamblaje apilado se sellan térmicamente para formar la bolsa. El sellado en caliente puede realizarse fácilmente por medio de una barra calefactora, un cuchillo calefactor, un cable calefactor, un sellador por impulsos, un sellador por ultrasonidos o un sellador por calentamiento por inducción.

35 El producto alimenticio se empaqueta a continuación en la bolsa así formada. Si es necesario, los gases nocivos para el alimento como el aire se eliminan por medios conocidos tales como eliminación de gases al vacío, empaque en caliente, eliminación de gases por ebullición o chorro de vapor o deformación del recipiente. La abertura de la bolsa se sella con calor. La bolsa empaquetada puede cargarse en un aparato de esterilización y esterilizarse calentando a una temperatura superior a aproximadamente 100°C.

40

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

45 Se combinó glicerol (5.5 equivalentes, a base de hidroxilo; 31% en peso de la mezcla de reacción total) y polipropilén glicol (1025 de peso molecular promedio nominal; 0.5 equivalentes, a base de hidroxilo; 47% en peso de la mezcla de reacción total) y se hicieron reaccionar con ácido adípico (2 equivalentes, a base de carboxilo; 27% en peso de la mezcla de reacción total) a 227 grados C bajo vacío. Después de la esterificación, el producto de reacción se separó debido a la mala reacción de los grupos hidroxilo secundarios del polipropilén glicol.

50

Ejemplo 2

55 Se hizo reaccionar polipropilén glicol en solitario (1025 de peso molecular promedio nominal; 2 equivalentes, a base de hidroxilo; 72% en peso de la mezcla de reacción total) con ácido adípico (4 equivalentes, a base de carboxilo; 27% en peso de la mezcla de reacción total) a 238 grados C hasta un número ácido de 99 para cubrir el extremo carboxilo en la primera etapa y hacer reaccionar los grupos hidroxilo secundarios del polipropilén glicol. La mezcla de reacción se enfrió a 160 grados C y se añadió entonces glicerol (6 equivalentes, a base de hidroxilo; 13% en peso de la mezcla de reacción total). La segunda etapa se esterificó a 230 grados C hasta que el número ácido fue menor de 3.0. El producto de reacción se secó luego al vacío durante una hora a 880 mbar (26 pulgadas de mercurio) a 231 grados C. El agente de curado tenía un peso equivalente (a base de hidroxilo) de 355 y una viscosidad de 4300 cps a 25 grados C y fue estable y no se separó. Cuando 1 parte en peso del agente de curado se hizo reaccionar con 1.35 partes en peso de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato (16 % en peso de NCO), resultó un adhesivo transparente duro.

65

Ejemplo 3

5 Se hizo reaccionar polipropileno glicol en solitario (2025 de peso molecular promedio nominal; 2 equivalentes, a base de hidroxilo; 72% en peso de la mezcla de reacción total) con ácido adípico (4 equivalentes, a base de carboxilo; 27% en peso de la mezcla de reacción total) a 239 grados C durante 2 hora para cubrir el extremo carboxilo en la primera etapa y hacen reaccionar los grupos hidroxilo secundarios del polipropileno glicol. La mezcla de reacción se enfrió y se luego añadió glicerol (6 equivalentes, a base de hidroxilo; 13% en peso de la mezcla de reacción total). La segunda etapa se esterifico a 230 grados C hasta que el número ácido fue menor de 3.0. La mezcla de reacción se secó luego bajo vacío durante una hora a 880 mbar (26 pulgadas de mercurio) and 231 grados C. El agente de curado tenía un peso equivalente en hidroxilo de 611 y una viscosidad de 2700 cps a 25 grados C y fue estable y no se separó. Cuando 1 parte en peso del agente de curado se hizo reaccionar con 1.16 partes en peso de un prepolímero funcionalizado con isocianato (16 % en peso de NCO), resultó un adhesivo transparente duro.

Ejemplo 4

15 Se hizo reaccionar polipropileno glicol en solitario (425 de peso molecular promedio nominal; 1.66 equivalentes, a base de hidroxilo; 72% en peso de la mezcla de reacción total) con ácido adípico (10 equivalentes, a base de carboxilo; 27% en peso de la mezcla de reacción total) a 230 grados C durante 2 horas para cubrir el extremo carboxilo en la primera etapa y hacen reaccionar los grupos hidroxilo secundarios del polipropileno glicol. La mezcla de reacción se enfrió a 160 grados C y luego se añadió glicerol (6 equivalentes, a base de hidroxilo; 13% en peso de la mezcla de reacción total) y dietileno glicol (5.58 equivalentes, a base de hidroxilo). La segunda etapa se esterifico que usa una columna empacada (para contener el dietileno glicol) a 230 grados C hasta que el número ácido fue menor de 10.0. La mezcla de reacción se secó luego bajo vacío durante una hora a 880 mbar (26 pulgadas de mercurio) y 229 grados C. El agente de curado tenía un peso equivalente en hidroxilo de 579 y una viscosidad de 4500 cps a 25 grados C y fue estable y no se separó. Cuando 150 partes en peso del agente de curado se hicieron reaccionar con 100 partes en peso de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato (16 % en peso de NCO), resultó un adhesivo duro.

Ejemplo 5

30 Se hizo reaccionar polipropileno glicol en solitario (1025 de peso molecular promedio nominal; 2 equivalentes, a base de hidroxilo; 67.9% en peso de la mezcla de reacción total) con anhídrido ortoftálico (4 equivalentes, a base de carboxilo; 19.0% en peso de la mezcla de reacción total) a 153 grados C durante 2 horas para cubrir el extremo carboxilo en la primera etapa (formando el medio éster de anhídrido ortoftálico) y hace reaccionar los grupos hidroxilo secundarios del polipropileno glicol. La mezcla de reacción se enfrió a 134 grados C y se añadió luego dietileno glicol (4 equivalentes, a base de hidroxilo, 15.1% de la mezcla de reacción total). La segunda etapa se esterifico que usa una columna empacada (para contener el dietileno glicol) a 230 grados C hasta que el número ácido fue menor de 3.0. La mezcla de reacción se secó luego bajo vacío durante media hora a 880 mbar (26 pulgadas de mercurio) y 239 grados C. El agente de curado tenía un peso equivalente en hidroxilo de 760, una viscosidad de 4500 cps a 25 grados C y fue estable y no se separó. Cuando 200 partes en peso del agente de curado reaccionaron con 100 partes en peso de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato (16 % en peso de NCO), resulto un adhesivo flexible.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de laminación de dos componentes que comprende el Componente A y
- 5 el Componente B, en el que el Componente A comprende al menos un compuesto funcionalizado con isocianato y el Componente B comprende un agente de curado que contiene al menos dos grupos hidroxilo primarios por molécula, habiéndose obtenido dicho agente de curado mediante un proceso que comprende hacer reaccionar un primer poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo secundarios con un exceso estequiométrico de un reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácidos polibásicos, anhídridos de ácido polibásico y ésteres de ácido
- 10 polibásico para formar un intermedio que contiene al menos dos grupos funcionales terminales por molécula seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico y hacer reaccionar dicho intermedio con un exceso estequiométrico de un segundo poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo primarios,
- 15 en el que dicho segundo poliol se selecciona del grupo que consiste en glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4 -butanotriol, y mezclas de los mismos.
2. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1, en el dicho primer poliol es un polialquilen glicol que contiene grupos hidroxilo secundarios.
- 20 3. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 2, en el que dicho primer poliol es un polipropileno glicol.
4. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 3, en el que el Componente A comprende un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato.
- 25 5. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a reivindicación 4, en el que dicho reactivo se selecciona del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos saturados lineales alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, ácidos ftálicos, anhídrido de ácido ortoftálico y mezclas de los mismos.
- 30 6. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 5, en el que dicho reactivo se selecciona del grupo que consiste en ácido adípico, anhídrido del ácido ortoftálico y mezclas de los mismos.
- 35 7. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 en el que el Componente B comprende una molécula curativa que tiene la estructura:
- $$Y-O-C(=O)-Z-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_2-O-(C_3H_6O)_n-CH_2-CH(CH_3)-O-C(=O)-Z'-C(=O)-O-Y'$$
- 40 en la que Y e Y' son HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-,
- Z y Z' son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en -C₆H₄-, -(CH₂)_o- y combinaciones de los mismos,
- 45 o es un entero desde 2 a 10, y
- n es 0 o es un entero desde 1 a 100.
8. El adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 7 en el que n es un entero desde 4 a 50.
- 50 9. Un agente de curado que tiene la estructura:
- $$Y-O-C(=O)-Z-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_2-O-(C_3H_6O)_n-CH_2-CH(CH_3)-O-C(=O)-Z'-C(=O)-O-Y'$$
- 55 en la que Y e Y' son HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-,
- Z y Z' son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en -C₆H₄-, -(CH₂)_o- y combinaciones de los mismos,
- 60 o es un entero desde 2 a 10, y
- n es 0 o es un entero desde 1 a 100.
- 65 10. Un proceso para hacer un agente de curado que contiene al menos dos grupos hidroxilo primarios por molécula que comprende hacer reaccionar un primer poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo secundarios con un exceso estequiométrico de un reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácidos polibásicos, anhídridos de

ácido polibásico y ésteres de ácido polibásico para formar un intermedio que contiene al menos dos grupos funcionales por molécula seleccionados del grupo que consiste en ácido carboxílico y éster de ácido carboxílico y hacer reaccionar dicho intermedio con un exceso estequiométrico de un segundo poliol que contiene predominantemente grupos hidroxilo primarios,

5 en el que dicho segundo poliol se selecciona del grupo que consiste en glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol y mezclas de los mismos.

10 11. Un laminado compuesto de al menos una película polimérica y el adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 a la reivindicación 7 en forma curada.

15 12. El laminado de la reivindicación 11 compuesto de al menos dos películas poliméricas, en el que el adhesivo de laminación de dos componentes está situado entre dos de dichas películas poliméricas y se adhiere a dichas películas poliméricas entre sí.

13. El laminado de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que al menos una película polimérica está compuesta de un termoplástico seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, polietileno, polipropileno y cloruro de polivinilideno.

20 14. El laminado de la reivindicación 11 a la reivindicación 13, en el que al menos una película polimérica está metalizada o tiene un recubrimiento compuesto de un óxido inorgánico depositado sobre el mismo.

15. Un laminado de película flexible que comprende

25 (a) una primera capa compuesta de una primera poliolefina o primer poliéster;

(b) una segunda capa que comprende una segunda poliolefina, que puede ser igual o diferente de la primera poliolefina, un segundo poliéster, que puede ser igual o diferente del primer poliéster, o una lámina metálica;

30 (c) una capa adhesiva que une la primera capa con la segunda capa, donde se obtiene dicha capa adhesiva combinando y haciendo reaccionar el Componente A y el Componente B de acuerdo con el adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1.

35 16. Un método para fabricar un laminado de película flexible, donde dicho método comprende a) combinar el Componente A y el Componente B de acuerdo con el adhesivo de laminación de dos componentes de la reivindicación 1 para formar una mezcla adhesiva, b) unir una primera película flexible y una segunda película flexible que usa la mezcla adhesiva interpuesta entre la primera película flexible y la segunda película flexible, y c) curar de la mezcla adhesiva.