

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 600**

51 Int. Cl.:

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 7/00 (2008.01)

C09J 7/02 (2013.01)

C09J 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2011** **PCT/US2011/057493**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012** **WO12054922**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011** **E 11835278 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018** **EP 2630212**

54 Título: **Adhesivos robustos para estratificar material de envasado flexible**

30 Prioridad:

22.10.2010 US 405885 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOLLBACH, GUIDO y
RAMALINGAM, BALASUBRAMANIAM

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 600 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 robustos para estratificar material de envasado flexible

5 Campo:

Se desvelan adhesivos de estratificación de dos componentes en los que un componente comprende un compuesto funcionalizado con isocianato tal como prepolímero de poliuretano terminado en NCO y un segundo componente comprende una mezcla específica de polioles, al menos uno de los cuales contiene cuatro o más grupos hidroxilo por molécula. Los dos componentes se combinan y el adhesivo resultante puede usarse para formar un material de envasado flexible.

Antecedentes:

15 El envasado de productos ha cambiado de latas de metal selladas y botellas de vidrio a envases flexibles sellados, tales como bolsas. Como un ejemplo, el atún está ahora disponible tanto en latas de metal tradicionales como en bolsas flexibles. El envase flexible cuando se llena con un alimento u otro producto y se cierra o se sella puede cambiar fácilmente de forma. El envase flexible se prepara normalmente a partir de dos capas de material de envasado flexible que se superponen y se sellan alrededor de la mayor parte de su periferia para formar una cavidad en el interior. Normalmente, las dos capas de material de envasado flexible se sellan térmicamente aplicando calor y presión para fusionar las capas entre sí alrededor de una parte fina de la periferia del envase. Se coloca un alimento u otro producto en la cavidad a través de una abertura y la abertura se cierra sellando térmicamente las capas entre sí. El envase sellado y el producto encerrado pueden calentarse para fines de conservación. En algunas aplicaciones exigentes, el envase sellado y el producto encerrado pueden hervirse en agua a 100 °C.

25 El material de envasado flexible se prepara estratificando dos o más capas de película. Cada película se selecciona para propiedades específicas. Por ejemplo, un material de envasado flexible puede ser una estratificación de tres capas. La capa interna estará en contacto con el producto envasado. El polipropileno tiene propiedades de contacto con el producto deseables así como sellabilidad térmica y puede usarse como una capa interna. La capa media proporcionará una barrera frente a la humedad, el oxígeno y/o la luz. Películas o láminas metálicas tienen propiedades de barrera deseables y pueden usarse películas metálicas, tales como una lámina de aluminio, como una capa media. La capa externa proporcionará protección para el envase y también proporciona una superficie para imprimir información tal como contenido, fecha de envasado, advertencias, etc. Las películas de poliéster son resistentes, pueden recibir tinta de impresión y pueden usarse como una capa externa. El material de envasado flexible puede variar en grosor entre 13 y 75 micrómetros (0,0005 pulgadas y 0,003 pulgadas).

40 Cada capa del material de envasado flexible está adherida a la capa adyacente por un adhesivo. El adhesivo se puede aplicar a la capa desde una solución en un disolvente adecuado usando cilindros de huecogrado o de revestimiento con rodillo liso o desde un estado libre de disolventes usando maquinaria de aplicación especial y esa capa se estratifica sobre otra capa. El material de envasado estratificado se seca si fuera necesario y se acumula en rollos. Los rollos se mantienen en almacenamiento durante una cantidad de tiempo predeterminada para permitir que el adhesivo se endurezca antes del uso en algunas aplicaciones.

45 Aunque hay muchos tipos posibles de adhesivos, se prefieren los adhesivos a base de poliuretano para su uso en materiales de envasado flexibles debido a sus muchas propiedades deseables que incluyen una buena adhesión a los materiales en cada capa, alta resistencia al pelado, resistencia al calor, tal como el sellado térmico o esterilización en retorta y resistencia a productos químicamente agresivos. Normalmente, un prepolímero de poliuretano que contiene isocianato obtenido mediante la reacción del exceso de diisocianato con un poliéter y/o poliéster que contenía dos o más grupos de hidrógeno activos por molécula se usa en combinación con un segundo componente. El segundo componente es habitualmente un poliol de poliéter y/o un poliol de poliéster. Los dos componentes se combinan justo antes del uso y en una relación predeterminada y se aplican sobre una de las superficies de película y la película revestida se estratifica sobre otro sustrato.

55 Se usa disolvente como un diluyente para algunos adhesivos de estratificación de poliuretano dado que la viscosidad de esos adhesivos es demasiado alta para aplicarlos de forma fiable en forma líquida en un rodillo para un proceso de estratificación por rodillo. Los adhesivos de estratificación sin disolvente (adhesivos que pueden aplicarse a sólidos al 100 % y que no contienen disolventes orgánicos o agua) presentan una ventaja distinta, dado que pueden aplicarse y desplazarse a velocidades de línea muy altas. Esto es debido al hecho de que no hay que retirar ningún disolvente orgánico o agua del adhesivo mediante secado. Los adhesivos de estratificación a base de disolvente o de agua están limitados a una velocidad de aplicación a la que el disolvente o el agua pueden secarse eficazmente en un horno. Las velocidades de línea típicas para adhesivos de estratificación a base de disolvente y a base de agua son de 300 a 600 pies por minuto debido a las restricciones de secado. Los adhesivos sin disolvente, por otro lado, pueden aplicarse de 900 a incluso 2000 pies por minuto, una velocidad de línea no posible con adhesivos de estratificación a base de disolvente y a base de agua. Los adhesivos de estratificación sin disolvente tienen, de este modo, una clara ventaja respecto a adhesivos a base de disolvente o portados por agua.

Con el fin de que el peso de revestimiento apropiado de adhesivo de estratificación se aplique al sustrato, el adhesivo debe ser "dosificado a la baja" por rodillos de transferencia a la banda o sustrato de aplicación. Esto se consigue, en general, transfiriendo el adhesivo desde una "charco" entre dos rodillos a un segundo y algunas veces tercer o cuarto rodillo antes de la aplicación al sustrato. Cada uno de los rodillos de transferencia posteriores gira a una velocidad mayor que el rodillo anterior, de modo que hay menos adhesivo sobre cada rodillo posterior. Dado que estos rodillos están girando a velocidades de hasta 1000 rpm, normalmente se produce transferencia incompleta del adhesivo con la formación de "gotitas" de adhesivo que se liberan en el aire alrededor de los rodillos dosificadores. Estas "gotitas" de adhesivo se ven como gotitas de aerosol que se denominan comúnmente "bruma de adhesivo". La formación de bruma de adhesivo es indeseable.

Algunos adhesivos de estratificación de poliuretano sin disolvente tienen que ser calentados a 100 °C para conseguir una viscosidad adecuada para su uso en material de envasado de estratificación. Estas elevadas temperaturas son difíciles de conseguir y controlar y no son eficientes energéticamente. Con el fin de rebajar la temperatura de aplicación, el peso molecular de los prepolímeros de poliuretano se rebajó, pero el peso molecular perdido tenía que recuperarse añadiendo un segundo componente a la mezcla adhesiva, en su mayoría una mezcla de polioles. La temperatura de aplicación para estos adhesivos de estratificación de poliuretano modificados podría reducirse a 40 °C.

Otra preocupación para material de envasado flexible fabricado para el uso como envase de alimentos son las normativas gubernamentales. Las normativas gubernamentales exigen que el envase de alimentos sea seguro cuando está en contacto con el alimento. Los monómeros de isocianato que no reaccionaron pueden migrar al interior del alimento. Esto es problemático especialmente para adhesivos a base de isocianato aromático. La reacción de estos monómeros con humedad en el alimento envasado los convierte en aminas aromáticas primarias, que son cancerígenas y no están permitidas en los alimentos. Una solución es mantener el material de envasado flexible en almacenamiento hasta que los componentes adhesivos reaccionen por completo. Después de que los componentes adhesivos han reaccionado completamente, el material de envasado flexible se forma en bolsas. Desafortunadamente, en el caso de los adhesivos de estratificación que usan prepolímeros y polioles de menor peso molecular, esto podría requerir mucho tiempo, incluso hasta un par de semanas, e implicar el almacenamiento de grandes cantidades de material de estratificación caro antes de que pueda usarse.

Una estrategia usada en adhesivos de estratificación para reducir el tiempo de endurecimiento es reducir el contenido de monómero de isocianato de los prepolímeros de isocianato. Esto puede conseguirse separando monómeros del adhesivo tal como se describe en el documento EP 1 518 874. Pero este proceso es técnicamente un desafío, requiere tiempo y es costoso. Otra estrategia usada en adhesivos de estratificación de poliuretano para reducir el contenido de monómero es utilizar la diferente reactividad de los grupos isocianato de isocianatos multifuncionales asimétricos. Este enfoque se describe en el documento EP 0 150 444. La desventaja de este enfoque es que los prepolímeros monoméricos bajos no se pueden fabricar con isocianatos simétricos siguiendo este procedimiento. En ambas estrategias, separación y uso de diisocianatos asimétricos como materias primas, la viscosidad del prepólmero resultante es alta en comparación con los sistemas de segunda generación. No obstante, los adhesivos de poliuretano basados en estos tipos de prepolímeros reducen drásticamente el tiempo de almacenamiento necesario para cumplir con la FDA. Pero estos sistemas requieren la aplicación a 70 °C, que no es deseable para la fabricación o limpieza de la maquinaria de estratificación.

Otra preocupación de los sistemas de dos componentes es la duración útil. A menos que se especifique lo contrario, la duración útil descrita es el tiempo requerido para que el adhesivo mixto doble su viscosidad en estado mezclado. Por ejemplo, en un sistema que se aplica a 40 °C con una viscosidad en estado mezclado de 1000 mPas (cps), la duración útil sería el tiempo necesario para que ese adhesivo mixto alcance 2000 mPas (cps). Normalmente, los adhesivos de poliuretano de 2 componentes tienen duraciones útiles de 15-20 minutos. En la estratificación de material de envasado flexible, una vez que la viscosidad del adhesivo aumenta hasta cierto punto, la maquinaria debe ser apagada y limpiada, lo que no es deseable. Con el fin de maximizar la duración útil y minimizar el apagado y la limpieza de la maquinaria, se usan unidades de dosificación especiales, llamadas unidades de medida, mezcla y dispensado (MMD) para alimentar adhesivo recién mezclado a la estación de aplicación según sea necesario.

Siempre que estos sistemas estén bien mantenidos, el componente de isocianato y el componente de poliol se mezclarán en una relación de mezcla específica y el adhesivo recién mezclado se alimentará de forma (semi)continua al interior de la estación de aplicación del estratificador. En caso de una interrupción no predicha del proceso de fabricación, por ejemplo debido a una rotura de la banda en el estratificador, el adhesivo mixto en la maquinaria de estratificación acumulará viscosidad y tendrá que ser desechado y los rodillos aplicadores del estratificador tendrán que ser limpiados. Los adhesivos de endurecimiento rápido con duraciones útiles cortas tienden a causar más problemas en estos casos y no son muy deseables. Por lo tanto, una larga duración útil es deseada por operadores de la máquina de estratificación.

Si la MMD no está bien mantenida, la relación de mezcla puede cambiar y el adhesivo se aplicaría con demasiado componente de poliol o demasiado componente de isocianato. La recomendación típica para una diferencia en la relación de mezcla es solamente el ± 5 % en peso. Si la relación de mezcla cambia y se usa más del 5 % del exceso de componente de poliol en la mezcla, el adhesivo endurecido no mostrará rendimiento completo, por ejemplo

tendrá una resistencia térmica menor, causando fallos durante el calentamiento o la esterilización en retortas del envase de alimentos sellado. Si la relación de mezcla cambia y se usa más del 5 % del exceso de componente de isocianato, el material de envasado flexible puede necesitar un tiempo prolongado para endurecerse y alcanzar cumplimiento con la FDA, algunas veces hasta semanas.

Una preocupación adicional de adhesivos de estratificación es la resistencia a los disolventes externos. La superficie exterior de envases flexibles está cubierta normalmente con impresión o dibujos. Las tintas de impresión flexográfica usadas en envases flexibles se mezclan con monoalcoholes como Dowanol PM para mejorar el depósito de la tinta. Dependiendo de su presión de vapor, estos alcoholes son fáciles o difíciles de retirar de la película impresa. Los alcoholes de mayor peso molecular, como Dowanol PM, que químicamente es mono-metiléter de propilenglicol, se denominan "productos de alto punto de ebullición". Los disolventes actúan como un bloqueador de cadena de poliuretano e interfieren de forma indeseable en la polimerización y la fuerza de adhesión de un adhesivo de poliuretano.

Si los "productos de alto punto de ebullición" no se retiran completamente, pueden interferir de forma no deseable en la reacción del adhesivo de poliuretano de dos componentes en el material de envasado flexible de estratificación. Para evitar efectos indeseables, el límite recomendado para mono-alcoholes en aplicaciones de material de estratificación flexible es muy bajo (< 3.900 mg/resma de material, preferentemente < 1.000 mg/resma de material y algunas aplicaciones requieren < 100 mg/resma de material).

Sería deseable proporcionar un adhesivo de estratificación de poliuretano sin disolvente que no requiera métodos técnicamente difíciles tales como separación de monómeros y que sea útil con equipo de estratificación con rodillo de transferencia y que pueda aplicarse a 100 °C o menos y preferentemente 40 °C o menos.

También sería deseable proporcionar un adhesivo de estratificación de poliuretano que tenga una larga duración útil, por ejemplo mayor de 25 minutos, más preferentemente mayor de 30 minutos o más a temperaturas de aplicación incluso cuando los componentes de isocianato y de polioli se mezclan en la relación incorrecta con más del 5 % de exceso, más preferentemente un 15 % de exceso, más preferentemente un 25 % de exceso, de componente de polioli o con más del 5 % de exceso, más preferentemente un 15 % de exceso, más preferentemente un 25 % de exceso, de componente de isocianato.

Sería deseable proporcionar un adhesivo de estratificación de poliuretano que pueda producir material de envasado flexible con suficiente fuerza de adhesión endurecido para soportar temperaturas hasta 100 °C y un entorno de agua en ebullición incluso cuando los componentes de isocianato y de polioli se mezclan en la relación incorrecta con más del 5 % de exceso, más preferentemente un 15 % de exceso, más preferentemente un 25 % de exceso, de componente de polioli o con más del 5 % de exceso, más preferentemente un 15 % de exceso, más preferentemente un 25 % de exceso, de componente de isocianato.

Sería deseable proporcionar un adhesivo de estratificación de poliuretano que se endurece rápidamente y no reacciona con simuladores o productos alimenticios en un envase flexible para formar aminas primarias incluso cuando los componentes de isocianato y de polioli se mezclan en la relación incorrecta con más del 5 % de exceso, más preferentemente un 15 % de exceso, más preferentemente un 25 % de exceso, de componente de polioli o con más del 5 % de exceso, más preferentemente un 15 % de exceso, más preferentemente un 25 % de exceso, de componente de isocianato.

Sumario:

La presente divulgación proporciona un adhesivo de estratificación de dos componentes que comprende el componente A y el componente B. El componente A comprende un compuesto funcionalizado con isocianato. El componente B comprende una mezcla de un polioli de poliéster de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula con al menos dos grupos OH primarios en la molécula y dos grupos OH secundarios en la molécula y un polioli trifuncional que contiene tres grupos OH en la molécula. El polioli trifuncional puede ser un polioli de poliéter trifuncional.

En una realización, el componente A comprende un compuesto funcionalizado con isocianato. El componente B comprende una mezcla de un polioli de poliéster de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula con al menos dos grupos OH primarios en la molécula y dos grupos OH secundarios en la molécula; y un polioli trifuncional que contiene tres grupos OH en la molécula. El polioli trifuncional puede ser un polioli de poliéter trifuncional.

En una realización, el componente A comprende un compuesto funcionalizado con isocianato. El componente B comprende del 50 % en peso al 90 % en peso de polioli de poliéster de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula con al menos dos grupos OH primarios en la molécula y dos grupos OH secundarios en la molécula; del 5 % en peso al 30 % en peso de polioli trifuncional que contiene tres grupos OH en la molécula; y del 0 % en peso al 20 % en peso de polioli bifuncional que contiene dos grupos OH en la molécula.

Los adhesivos de envasado flexibles preparados usando los componentes desvelados tienen algunas o todas de las siguientes propiedades. Estos son útiles con equipo de producción de material de envasado flexible convencional tal como dispensadores de mezcla medida y equipo de estratificación con rodillo de transferencia; pueden aplicarse a 100 °C o menos y preferentemente 40 °C o menos; tienen una duración útil de 25 minutos o más hasta el doblamiento de la viscosidad inicial, preferentemente 30 minutos o más hasta el doblamiento de la viscosidad inicial; proporcionar al material de envasado flexible suficiente resistencia a altas temperaturas para calentamiento o esterilización en retortas; son resistentes a productos químicos descubiertos en productos alimenticios; y no migran al interior de simuladores o productos alimenticios. Preferentemente, los adhesivos de envasado flexibles preparados usando los componentes desvelados también son resistentes a productos químicos usados en materiales de envasado tales como disolventes y tintas; los adhesivos de estratificación preparados usando los componentes desvelados tendrán una relación predeterminada o "relación correcta" de componente de isocianato respecto a polioli. Los adhesivos de envasado flexibles preparados usando los componentes desvelados son "robustos". Tal como se usa en el presente documento, un adhesivo de envasado flexible robusto es un adhesivo de estratificación que puede conservar sus propiedades deseables cuando se preparan usando un 5 % de exceso de componente de isocianato o componente de polioli; preferentemente un 15 % de exceso de componente de isocianato o componente de polioli y más preferentemente un 25 % de exceso de componente de isocianato o componente de polioli. Un adhesivo de estratificación que no conserve las propiedades durante todo el intervalo desde exceso de componente de isocianato pasando por mezcla "en la relación correcta" hasta exceso de componente de polioli no será un adhesivo de envasado flexible robusto y no forma parte de esta invención.

En una realización, se forma un material de envasado flexible combinando y mezclando los componentes A y B en una relación aproximada de 1,6:1 en peso para formar un adhesivo de estratificación de poliuretano. El adhesivo mixto se dispone sobre películas seleccionadas usando equipo conocido y las películas se estratifican para formar material de envasado flexible. El material de envasado flexible se endurece.

Tal como se usan en el presente documento, los porcentajes son en peso a menos que se describa específicamente lo contrario.

Los componentes desvelados incluyen todos y cada uno de los isómeros y estereoisómeros. En general, las composiciones desveladas pueden formularse de forma alternativa para comprender, consistir en, o consistir esencialmente en, cualesquiera componentes apropiados desvelados en el presente documento. Las composiciones desveladas pueden formularse adicionalmente, o como alternativa, para estar desprovistas, o sustancialmente libres, de cualesquiera componentes, materiales, ingredientes, adyuvantes o especies usadas en las composiciones de la técnica anterior o que, de otro modo, no son necesarios para la consecución de la función y/o los objetivos desvelados.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra la duración útil mejorada del adhesivo robusto desvelado en comparación con un adhesivo convencional.

La figura 2 es un gráfico que muestra la velocidad de endurecimiento a temperatura ambiente del adhesivo robusto desvelado en comparación con un adhesivo convencional.

La figura 3 es un gráfico que muestra la velocidad de endurecimiento y la fuerza de adhesión a temperatura ambiente para el adhesivo robusto desvelado y un adhesivo convencional a relaciones de mezcla variables.

La figura 4 es un gráfico que muestra la velocidad de endurecimiento y la fuerza de adhesión a temperatura elevada para el adhesivo robusto desvelado y un adhesivo convencional a relaciones de mezcla variables.

Descripción detallada:

Los adhesivos de envasado flexibles robustos desvelados comprenden una mezcla sustancialmente homogénea del componente A, un compuesto funcionalizado con isocianato, y el componente B, una mezcla de compuestos de polioli. Los componentes A y B se almacenan por separado y se mezclan en una relación predeterminada justo antes del uso. Los adhesivos de envasado flexibles preparados usando los componentes A y B son "adhesivos de envasado flexibles robustos".

Componente A

El componente A 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 emplea uno o más prepolímeros de poliuretano funcionalizados con isocianato en el componente A. En el contexto de esta divulgación, un prepolímero de poliuretano es un compuesto tal como resulta, por ejemplo, de la reacción de un componente de polioli (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" abarca no solamente compuestos que tienen un peso molecular relativamente bajo, tal como los formados, por ejemplo, a partir de la reacción de un polioli con un exceso de poliisocianato, sino también compuestos oligoméricos o poliméricos. Los prepolímeros de poliuretano "perfectos",

que contienen un único resto polioli rematado en cada extremo o término con un resto poliisocianato y muy pocos, si hay alguno, monómeros o compuestos oligoméricos o poliméricos de poliisocianato libre (que contienen dos o más restos polioli por molécula) también pueden utilizarse.

5 Las cifras de peso molecular usadas en este documento, a menos que se indique lo contrario, se refieren al peso molecular promedio en número (M_n). Los prepolímeros de poliuretano usados en el contexto de la presente divulgación generalmente pueden tener un peso molecular de 500 a 27.000, como alternativa de 700 a 15.000, o como alternativa de 700 a 8.000 g/mol.

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

15 Los prepolímeros de poliuretano que tienen grupos terminales isocianato se conocen bien en la técnica. Pueden estar reticulados o ser de cadena prolongada con agentes de endurecimiento adecuados - habitualmente alcoholes polifuncionales - de manera sencilla para formar sustancias de peso molecular más alto.

20 Para obtener prepolímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato terminales es habitual hacer reaccionar alcoholes polifuncionales con un exceso de poliisocianatos, generalmente al menos de forma predominante diisocianatos. En este caso, el peso molecular puede controlarse al menos aproximadamente por medio de la relación de grupos OH respecto a grupos isocianato. Mientras que una relación de grupos OH respecto a grupos isocianato de 1:1 o cerca de 1:1 a menudo conduce a sustancias con pesos moleculares elevados, se da el caso con una relación de aproximadamente 1:2, por ejemplo, cuando se usan diisocianatos, de que una molécula de diisocianato está unida de promedio a cada grupo OH, de modo que en el transcurso de la reacción, en el caso ideal, no hay oligomerización o prolongación de la cadena.

25 El exceso de monómero de poliisocianato sin reaccionar puede retirarse opcionalmente del producto de reacción de prepolímero de 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 del 1 % en peso).

30 Los prepolímeros de poliuretano se preparan habitualmente haciendo reaccionar al menos un poliisocianato, preferentemente un diisocianato, y al menos un componente que tiene grupos funcionales que son reactivos hacia grupos isocianato, generalmente un componente de polioli, que está compuesto preferentemente por dioles. El componente de polioli puede contener solamente un polioli, aunque también es posible usar una mezcla de dos o más polioles como componente de polioli. Por un polioli se entiende un alcohol polifuncional, es decir, un compuesto que tiene más de un grupo OH en la molécula.

35 Por "grupos funcionales que son reactivos hacia 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.

40 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. Como alternativa, también pueden ser bifuncionales con respecto a isocianatos (grupos amino primarios, por ejemplo). Una molécula que contiene un grupo amino primario, por consiguiente, tiene también dos grupos funcionales que son reactivos hacia grupos isocianato. En este contexto es innecesario que una sola molécula tenga dos grupos funcionales independientes que son reactivos hacia 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.

45 Como el componente de polioli del componente A 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 primarios o secundarios. Los 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 como resultado, en un sentido formal, de una prolongación gradual de la cadena de hidrocarburo por un grupo CH_2 en cada caso o con la introducción de ramificaciones en la cadena de carbono. Del mismo modo, son adecuados alcoholes superiores polifuncionales tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y también éteres oligoméricos de dichas sustancias consigo mismas o en una mezcla de dos o más de dichos éteres entre sí.

50 Como componente de polioli es adicionalmente posible utilizar productos de reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo, denominados polioles de poliéter. Los óxidos de alquileo tienen preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos adecuados los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, 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, azúcares o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de los mismos, con los óxidos de alquileo establecidos para formar polioles de poliéter. Los polioles de poliéter particularmente adecuados son aquellos que

tienen un peso molecular de 100 a 10.000, preferentemente de 200 a 5.000. Igualmente adecuados como componente de poliol son los polioles de poliéter tales como los que se forman, por ejemplo, a partir de la polimerización de tetrahidrofurano.

Los polioles de poliéter pueden sintetizarse usando métodos conocidos por el experto, mediante 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 epiclorhidrina o mezclas de dos o más de eso. Los ejemplos de compuestos de partida adecuados son agua, etilenglicol, 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, trimetiletano, pentaeritritol, manitol, sorbitol, metilglucósidos, azúcares, fenol, isononilfenol, resorcinol, hidroquinona, 1,2,2- o 1,1,2-tris (hidroxifenil)etano, amoníaco, metilamina, etilendiamina, tetra o hexametenamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y polifenilpolimetilenpoliaminas (tales como las que se pueden obtener mediante condensación de anilina-formaldehído), o mezclas de dos o más de los mismos.

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

Los polioles de poliéster que tienen un peso molecular de 200 a 10.000 son igualmente adecuados como el componente de poliol. De este modo, por ejemplo, es posible usar polioles de poliéster formados mediante 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 la preparación de polioles de poliéster 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butano-1,2,4-triol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropileno glicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

Otros polioles de poliéster adecuados pueden prepararse mediante policondensación. Por ejemplo, los alcoholes bifuncionales y/o trifuncionales se pueden condensar con una cantidad subestequiométrica de ácidos dicarboxílicos y/o ácidos tricarboxílicos, o sus derivados reactivos, para formar polioles de poliéster. Los 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. Los 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. Particularmente adecuados en el contexto de esta divulgación son polioles de poliéster formados a partir de al menos uno de dichos ácidos dicarboxílicos y glicerol que tienen un contenido de grupo OH residual. Los alcoholes particularmente adecuados son hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol o neopentilglicol o mezclas de dos o más de los mismos. Los ácidos particularmente adecuados son ácido isoftálico o ácido adípico o sus mezclas.

Los polioles de poliéster de alto peso molecular incluyen, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, preferentemente alcoholes bifuncionales (junto, donde sea apropiado, con pequeñas cantidades de alcoholes trifuncionales) y ácidos carboxílicos polifuncionales, ácidos carboxílicos bifuncionales. En lugar de ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse (si es posible) los 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. Pueden estar sustituidos, cuando sea apropiado, por grupos alquilo, grupos alqueno, grupos éter o halógenos, por ejemplo. Los 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, cantidades menores de ácidos grasos monofuncionales pueden estar presentes en la mezcla de reacción.

Los polioles de poliéster pueden contener, donde sea apropiado, una pequeña fracción de grupos carboxilo terminales. También se pueden usar polioles de poliéster obtenibles a partir de lactonas, ϵ -caprolactona por ejemplo, o ácidos hidroxicarboxílicos, ácido ω -hidroxicaproico, por ejemplo.

Los poliacetales y éter polioles de poliéster son igualmente adecuados como el componente de poliol. Por poliacetales se entiende compuestos que pueden obtenerse a partir de glicoles que reaccionan con aldehídos, por ejemplo, dietilenglicol o hexanodiol o una mezcla de los mismos condensada con formaldehído. Los poliacetales que pueden usarse en el contexto de la divulgación se pueden obtener asimismo mediante la polimerización de acetales cíclicos.

Polioles adecuados adicionales incluyen policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, butano-1,4-diol o hexan-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol

o tetraetilenglicol, o mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno.

Del mismo modo, son adecuados como componente de polioli los poliácridatos que portan grupos OH. Estos poliácridatos pueden obtenerse, por ejemplo, polimerizando monómeros etilénicamente insaturados que portan un grupo OH. Los monómeros de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, esterificando ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y alcoholes bifuncionales, estando el alcohol generalmente presente en un ligero exceso. Los ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados para este fin son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico o ácido maleico. Los ésteres correspondientes 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 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 pueden usarse en el componente A. Estos incluyen compuestos de la estructura general $O=C=N-X-N=C=O$, donde X es un radical alifático, alicíclico o aromático, como radical alifático o alicíclico que tiene de 4 a 18 átomos de carbono.

Como poliisocianatos adecuados, se pueden mencionar, por ejemplo, el 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, isómeros del diisocianato de tolieno (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, 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, bisisocianatoetil ftalato y también diisocianatos que tienen átomos de halógeno reactivos, tales como 2,4-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 3,3-bisclorometil éter de diisocianato de 4,4'-difenilo.

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 pueden usarse 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-tetrametilxilileno, isoforona, 4,4-dicitlohexilmetano y éster diisocianatos de lisina. En una realización, el diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) se utiliza como poliisocianato.

Los 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, por reacción apropiada de poliisocianatos, preferentemente de diisocianatos. Cuando se usan productos de oligomerización, aquellos particularmente adecuados tienen un grado de oligomerización promedio de 3 a 5.

Los isocianatos adecuados para la preparación de trímeros son los diisocianatos ya mencionados anteriormente, haciéndose referencia particular a los productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI o IPDI.

Del mismo modo, son adecuados para su uso los isocianatos poliméricos, tales como se obtienen, por ejemplo, como un residuo en los fondos de destilación a partir de la destilación de diisocianatos. Es particularmente adecuado en este contexto el MDI polimérico como puede obtenerse como un residuo de destilación de la destilación de MDI.

El componente A se formula para tener una funcionalidad de isocianato de más de 2. No es probable que el uso de un componente A que tiene una funcionalidad de isocianato de 2 o menos proporcione un adhesivo de estratificación robusto.

El componente A preferentemente se formula para tener una viscosidad de no más de 10.000 mPas (cps) (más preferentemente, no más de 5000 mPas (cps); de la forma más preferente, no más de 3500 mPas (cps)) a 25 grados C y una viscosidad de no más de 2500 mPas (cps) (más preferentemente, no más de 2000 mPas (cps)) a 60 grados C.

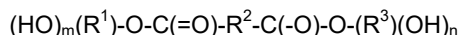
Componente B

El componente B comprende una mezcla de un polioli de poliéster de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula con al menos dos grupos OH primarios en la molécula y dos grupos OH secundarios en la molécula; un polioli trifuncional que contiene tres grupos OH en la molécula; y opcionalmente un polioli bifuncional que contiene dos grupos OH en la molécula.

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

El ensayo limitado indica que el uso de polioles de poliéter de alta funcionalidad solos y polioles de éter de poliéster (algunas veces también denominadas como polioles de éster de poliéter) solos como la mezcla de componente B no da como resultado en general la formación de un adhesivo de envasado flexible robusto.

Los polioles de poliéster de alta funcionalidad ilustrativos adecuados para su uso pueden corresponder a la siguiente estructura general (I):

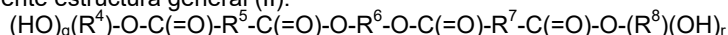


en la que m y n son números enteros que son iguales o diferentes y que tienen, cada uno, un valor de al menos 1, m + n = al menos 4, y R¹, R² y R³ son radicales hidrocarbonados (que preferentemente contienen de 2 a 20 átomos de carbono). R¹ tienen una valencia de m + 1 (con m grupos OH estando unidos a él), R² tiene una valencia de 2, y R³ tiene una valencia de n + 1 (con n grupos OH estando unidos a él). Los radicales hidrocarbonados pueden ser lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralquílicos, 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.

Los polioles de poliéster de alta funcionalidad correspondientes a la estructura general mencionada anteriormente (I) pueden prepararse haciendo reaccionar un exceso molar de uno o más polioles que portan dos (preferentemente tres) o más grupos hidroxilo por molécula con un ácido dicarboxílico o diéster de ácido dicarboxílico, por ejemplo. Polioles adecuados para dicho propósito incluyen glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, azúcares, glucósidos y también éteres oligoméricos de dichas sustancias consigo mismos o en una mezcla de dos o más de dichos éteres entre sí. Como componente de poliol es adicionalmente posible usar productos de reacción de dichos polioles con óxidos de alquileo, denominados polioles de poliéter. Los óxidos de alquileo tienen, preferentemente, de 2 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos adecuados los productos de reacción de polioles tales como glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, azúcares, glucósidos 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 dichos óxidos de alquileo. En algunas realizaciones, los polioles de poliéter de alta funcionalidad tienen un peso molecular de 100 a 5.000, preferentemente de 100 a 1.000.

El ácido dicarboxílico que reaccionó con el poliol mencionado anteriormente para formar el poliol de poliéster de alta funcionalidad puede ser cualquier compuesto orgánico alifático, aromático, alicíclico, saturado o insaturado lineal o ramificado que contenga dos grupos de ácido carboxílico por molécula. En una realización, se emplea un ácido dicarboxílico saturado alifático lineal tal como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido dodecanodicarboxílico. El ácido dicarboxílico puede, por ejemplo, corresponder a la estructura HO-C(=O)-(CH₂)_n-C(=O)-OH, donde n = 2 - 18. Preferentemente, el poliol y el ácido dicarboxílico se hacen reaccionar a una relación molar de 2:1. La reacción puede llevarse 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 polioles de poliéster de alta funcionalidad ejemplares adecuados para su uso en los adhesivos robustos desvelados tienen la siguiente 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, R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ son radicales hidrocarbonados que pueden ser iguales o diferentes (que preferentemente contienen de 2 a 20 átomos de carbono), y R⁶ es un radical divalente seleccionado entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbonados y radicales polioxialquileo. R⁴ tiene una valencia de q + 1 (con q grupos OH estando unidos a él), R⁵ y R⁷ son, cada uno, divalentes, y R⁸ tiene una valencia de r + 1 (con r grupos OH estando unidos a él). Los radicales hidrocarbonados pueden ser lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralquílicos, saturados o insaturados. Por ejemplo, R⁴ y R⁸ pueden ser, cada uno, un grupo -CH₂-CH-CH₂-. R⁵, R⁶ y R⁷ pueden ser, por ejemplo, cada uno un resto -(CH₂)_o-, donde o es un número entero de 2 a 18. R⁶ puede ser, como alternativa, un radical polioxialquileo tal como, por ejemplo, un radical correspondiente a la estructura -[(CH₂)_s-CHR⁹-O]_t-(CH₂)_u-CHR¹⁰-, en la que s y u son números enteros de 1 a 3, t es al menos 1, y R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en H, metilo o etilo (donde R⁹ puede ser igual o diferente en cada resto -(CH₂)_s-CHR⁹-O- cuando t es mayor que 1). Por ejemplo, el radical polioxialquileo puede seleccionarse entre el grupo que consiste en radicales polioxietileno, radicales polioxipropileno y radicales polioxitetrametileno. Polioles de poliéster de alta funcionalidad de estructura general (II) generalmente pueden prepararse haciendo reaccionar un alcohol bifuncional con un ácido dicarboxílico para hacer reaccionar cada grupo hidroxilo del alcohol con una molécula del ácido dicarboxílico. Los grupos ácido sin reaccionar restantes que se 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 ejemplares descritos anteriormente en relación con las polioles de poliéster de alta funcionalidad de estructura general (I). El alcohol bifuncional 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. En una realización, se utiliza un polieterglicol (en particular, un polipropilenglicol) que tiene un peso molecular de 200 a 3000.

También pueden prepararse polioles de alta funcionalidad adecuados mediante 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 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. Los polioles de policaprolactona que contienen cuatro o más grupos hidroxilo por molécula, tales como las policaprolactonas tetrafuncionales comercializadas con la marca registrada CAPA 4101 por Solvay S.A., también pueden usarse como el componente poliol de alta funcionalidad.

El componente B puede contener del 50 % en peso al 90 % en peso de poliol de alta funcionalidad. El uso de cantidades menores o mayores de poliol de alta funcionalidad en el componente B puede no proporcionar el rendimiento robusto ventajoso. En algunas realizaciones, el poliol de alta funcionalidad puede tener un peso molecular promedio en número de 400 a 2.000.

El componente B puede contener del 5 % en peso al 30 % en peso, más preferentemente del 10 % en peso al 19 % en peso de poliol trifuncional. El uso de cantidades menores o mayores de poliol trifuncional en el componente B puede no proporcionar el rendimiento robusto ventajoso. El poliol o polioles trifuncionales pueden ser polioles de poliéter trifuncionales, por ejemplo a base de polipropilenglicol. En algunas realizaciones el poliol trifuncional puede tener un peso molecular promedio en número de 90 a 2.000, más preferentemente de 90 a 1.000.

El componente B puede contener del 0 % en peso al 20 % en peso, por ejemplo del 5 % al 20 % y, ventajosamente, del 13 % en peso al 17 % en peso de poliol bifuncional. El uso de cantidades menores o mayores de poliol bifuncional en el componente B puede no proporcionar el rendimiento robusto ventajoso. El poliol o polioles bifuncionales pueden ser polioles de poliéster bifuncionales. Los polioles de poliéster bifuncionales pueden obtenerse haciendo reaccionar ácidos dibásicos o diéster o anhídridos de los mismos tales como ácido adípico con glicoles tales como neopentilglicol. También pueden usarse polioles de policaprolactona. En algunas realizaciones, el poliol bifuncional puede tener un peso molecular promedio en número de 20 a 2000.

El poliol o polioles de alta funcionalidad, poliol o polioles trifuncionales y poliol o polioles bifuncionales deben seleccionarse para ser compatibles entre sí. Es decir, la mezcla de los diferentes polioles debe ser de aspecto homogéneo y no debe exhibir ninguna tendencia a separarse por fases a temperaturas de almacenamiento y uso normales (por ejemplo, de 15 °C a 100 °C).

Las cantidades de componente A y componente B usadas en los sistemas de adhesivo de estratificación robusto de esta invención se ajustarán, en general, para proporcionar una relación equivalente de NCO/hidrógeno activo en el intervalo de 1:1 a 10:1 en una realización de la invención, de 1,05:1 a 5:1 en otra realización, y de 1,1:1 a 2:1 en aún otra realización. Normalmente, el contenido de isocianato libre (antes de cualquier reacción entre el componente A y el componente B) será del 1 % al 25 % en peso basándose en el peso total del adhesivo de dos componentes. La relación en peso de componente A respecto a componente B puede variar dentro de amplios límites, con la relación óptima dependiendo de la composición de cada uno del componente A y el componente B.

El adhesivo mixto tendrá una relación en peso predeterminada o "relación correcta" de componente A respecto a componente B. La relación en peso en relación correcta de A:B en el adhesivo mixto es de 4:1 a 1:5 (o, en una realización, 1,6:1). Sorprendentemente, el adhesivo es robusto, por ejemplo la cantidad de componente A y componente B en el adhesivo mixto puede modificarse en ± 25 % desde la relación correcta y el adhesivo conservará sus propiedades.

La mezcla de componente A y componente B, cuando se combina en primer lugar, tendrá una viscosidad de 700 mPas (cps) a 5000 mPas (cps) (más preferentemente, de 900 a 2500 mPas (cps) a la temperatura de aplicación. Viscosidades de adhesivo mixto por encima de 5.000 mPas (cps) a temperatura de aplicación son difíciles o imposibles de hacer que se desplacen en el equipo de estratificación convencional. Las temperaturas de aplicación típicas para estratificación de envases flexibles son 35 °C, aunque temperaturas de aplicación más elevadas o más bajas pueden ser útiles en algunas aplicaciones.

Normalmente, el adhesivo mixto tendrá una duración útil de al menos 25 minutos y, más preferentemente, al menos 30 minutos. La viscosidad del adhesivo mixto no aumenta por encima de dos veces la viscosidad inicial durante la

duración útil después de que el componente A y el componente B se mezclen y se mantengan a una temperatura de 40 °C.

5 Cuando sea apropiado, además de componente A y componente B, el adhesivo de estratificación de dos componentes robusto puede comprender uno o más aditivos adicionales que se usan convencionalmente en adhesivos de estratificación de envases flexibles. Los aditivos pueden, por ejemplo, representar hasta el 10 % en peso del adhesivo de dos componentes general. Los aditivos pueden estar en cualquiera de los componentes A y B.

10 Los aditivos opcionales que pueden usarse en el contexto de la presente divulgación incluyen disolventes, agua, catalizadores, agentes de endurecimiento, aceleradores, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes, estabilizantes a la luz, cargas, colorantes, pigmentos, fragancias, conservantes o mezclas de los mismos.

15 En una realización, el componente B contiene adicionalmente hasta el 15 % en peso (en otra realización, hasta el 10 % en peso) de uno o más polioles monoméricos que contienen dos o tres grupos hidroxilo por molécula. Los polioles monoméricos ejemplares incluyen glicerol y trimetilolpropano.

20 La película o películas a aplicarse como un revestimiento y adherirse entre sí usando las formulaciones de adhesivo robusto de dos componentes, pueden estar compuestas por cualquiera de los materiales que se sabe en la técnica que son adecuados para su uso en envases flexibles, incluyendo materiales poliméricos y metálicos así como papel (incluyendo el papel tratado o revestido). Los termoplásticos son particularmente preferidos para su uso como al menos una de las capas. Los materiales seleccionados para capas individuales en un material estratificado se seleccionan para conseguir 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, sellabilidad térmica, adhesividad, 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 a menudo se formulan con auxiliares de procesamiento colorantes, antideslizantes, antiadherentes y antiestáticos, plastificantes, lubricantes, cargas, estabilizantes para mejorar ciertas características de la capa.

30 Los polímeros particularmente preferidos para su uso incluyen, aunque sin limitación, polietileno (incluyendo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HMW-HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMPE), polipropileno (PP), polipropileno orientado, poliésteres tales como poli(etileno tereftalato) (PET) y poli(butileno tereftalato) (PBT), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno y metacrilato de metilo (EMA), sales de etileno y ácido metacrílico (ionómeros), copolímeros de etileno y acetato de vinilo hidrolizados (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 estireno, poliestireno de alto impacto (HIPS), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de acrilonitrilo (AN), poliamida (Nylon), ácido poliláctico (PLA), películas de celulosa regenerada (celofán).

45 La superficie del polímero puede tratarse o revestirse, si así se desea. Por ejemplo, una película de polímero puede metalizarse depositando un vapor metálico fino, tal como el aluminio, sobre la superficie de la película. La metalización puede mejorar las propiedades de barrera del material estratificado terminado. La superficie de la película de polímero también puede revestirse con un aditivo antivaho o someterse a un tratamiento previo con descargas eléctricas o de corona, u ozono u otros agentes químicos para aumentar su receptividad al adhesivo. Un revestimiento de un óxido inorgánico tal como SiOx o AlOx también puede estar presente en la superficie del polímero (por ejemplo, una película de PET revestida con SiOx o AlOx).

50 Una o más capas del material estratificado también pueden comprender una película o lámina metálica, tal como lámina de aluminio. La lámina metálica tendrá, preferentemente, un grosor de 5 a 100 µm.

55 Las películas individuales que comprenden los materiales estratificados pueden prepararse en grosores ampliamente variables, por ejemplo, de 5 a 200 micrómetros. Las películas, láminas y formulación de adhesivo de estratificado pueden ensamblarse en el material estratificado usando uno o más de los diversos procedimientos convencionales conocidos en la técnica para dicho propósito. Por ejemplo, la formulación de adhesivo puede aplicarse a la superficie de una o ambas películas/láminas por medio de extrusión, cepillos, rodillos, cuchillas, pulverización y las superficies de película/lámina que portan la composición adhesiva pueden unirse y se les puede hacer pasar a través de un conjunto de rodillos (a menudo denominados rodillos de presión) que presionan juntos la película/láminas que tienen la composición adhesiva entre las películas/láminas. El material estratificado resultante puede enrollarse o bobinarse en un carrete para envejecimiento. El adhesivo puede aplicarse mediante técnicas convencionales; por ejemplo, mediante una estación de aplicación de múltiples rodillos.

65 Una manera de aplicar la composición de adhesivo robusto a un sustrato tal como una película o lámina es mediante el uso de una serie de rodillos de transferencia de caucho y acero de superficie lisa en un estratificador de adhesivo sin disolvente. Los componentes del adhesivo se mezclan utilizando equipos de medición/mezcla/dispensado (MMD)

capaces de medir y mezclar automáticamente las cantidades correctas de los componentes y suministrar la mezcla resultante al estratificador. El adhesivo mixto se deposita sobre los primeros dos rodillos y se mide mediante los rodillos restantes en la estación de aplicación (normalmente, de 3 a 5 rodillos). Las características de flujo de la composición de adhesivo pueden mejorarse calentando los primeros dos rodillos a una temperatura de 35 a 60 grados C. Normalmente, el rodillo de aplicación final se calienta a una temperatura de 40 a 60 grados C. Las modificaciones de estas temperaturas pueden requerirse dependiendo de la velocidad de la línea, los sustratos y el tamaño del rodillo.

El peso de revestimiento al que la formulación de adhesivo puede aplicarse a la superficie de una capa de película está en el intervalo de 0,12 a 1,4 kg/279 m² (3,1 lbs/3000 pies cuadrados), y más normalmente de 0,8 a 0,64 kg/279 m² (1,4 lbs/3000 pies cuadrados).

Un segundo sustrato de película o lámina se presiona contra el sustrato que tiene el adhesivo aplicado sobre él por medio de uno o más rodillos de presión. Las temperaturas de la línea de contacto pueden ajustarse según sea necesario, dependiendo de la velocidad de la línea, el grosor del material estratificado, la reactividad y otras características del adhesivo, y los sustratos que están siendo estratificados, pero las temperaturas de 45 a 90 °C son normalmente adecuadas.

Puede ser deseable calentar el material estratificado a una temperatura elevada (por ejemplo, de 40 °C a 100 °C) para acelerar el endurecimiento completo de la composición de adhesivo. Como alternativa, la composición de adhesivo puede ser endurecible a aproximadamente temperatura ambiente (por ejemplo, de 20 °C a 25 °C) o superior durante un periodo de 1 a 14 días.

En términos generales, se cree que las composiciones de adhesivo robusto se endurecen químicamente en gran medida a través de la reacción de los constituyentes de la formulación que contienen grupos isocianato y los constituyentes que contienen grupos hidroxilo u otros grupos de hidrógeno activos. Sin embargo, el endurecimiento también puede conseguirse al menos en parte a través de endurecimiento por humedad. Aunque la humedad suficiente puede estar presente de forma inherente en las superficies de la película o la lámina para este propósito, también puede introducirse agua deliberadamente a través de métodos convencionales si así se desea.

Los materiales estratificados preparados de acuerdo con la presente divulgación pueden usarse para propósitos de envasado de la misma manera que las películas de envasado estratificadas flexibles convencionales o conocidas. Los materiales estratificados son particularmente adecuados para formar recipientes de contención en forma de bolsas flexibles que pueden ser llenados con un producto alimenticio y sellados. Por ejemplo, dos láminas rectangulares o cuadradas del material estratificado pueden apilarse en la configuración o disposición deseada; preferentemente, las dos capas de las dos láminas enfrentadas pueden sellarse entre sí. Tres partes periféricas del conjunto apilado se sellan térmicamente para formar la bolsa. El sellado en caliente puede realizarse fácilmente por medio de una barra calefactora, una cuchilla calefactora, un alambre calefactor, un sellador por impulsos, un sellador ultrasónico o un sellador de calentamiento por inducción.

El producto alimenticio se envasa a continuación en la bolsa formada de este modo. Si es necesario, los gases nocivos para el alimento tales como el aire se retiran por medios conocidos tales como desgasificación al vacío, envasado en caliente, desgasificación por ebullición o chorro de vapor o deformación del recipiente. La abertura de la bolsa se sella usando calor. La bolsa envasada puede calentarse en un momento posterior.

Ejemplo 1

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

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

Componente B-1: una mezcla que contiene el 31,8 % en peso de un poliol de poliéster tetrafuncional (TFPP-1), el 51,8 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110) y el 16,4 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido adípico (número de hidroxilos = 210). El TFPP-1 tiene un número de hidroxilos de 740 y se prepara haciendo reaccionar dos moles de glicerina con un mol de ácido adípico.

Componente B-2: una mezcla que contiene el 31,8 % en peso de TFPP-1, el 51,8 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110), y el 16,4 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido adípico (número de hidroxilos = 55).

Componente B-3: una mezcla que contiene el 50 % en peso de TFPP-1, el 20 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110), y el 30 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido adípico (número de hidroxilos = 55).

5 Componente B-4: una mezcla del 50 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110) y el 50 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido adípico (número de hidroxilos = 55).

10 Componente B-5: una mezcla del 20 % en peso de TFPP-1, el 40 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110) y el 40 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido adípico (número de hidroxilos = 55).

15 Componente B-6: una mezcla del 96 % en peso de poliol de poliéster bifuncional obtenido de Bayer Chemical Company que tiene un número de hidroxilos de 210 y el 4 % de trimetilolpropano (un poliol trifuncional).

20 Componente B-7: una mezcla del 33 % en peso de un poliol de poliéster tetrafuncional (TFPP-2), el 61,3 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110), y el 5,7 % en peso de trimetilolpropano. El TFPP-2 tiene un número de hidroxilos de 158 y se prepara haciendo reaccionar 2 moles de glicerina, 1 mol de propilenglicol 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 poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110). El pentaeritritol no se disolvió en los otros componentes de la mezcla incluso después de calentar 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 poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110). El pentaeritritol no se disolvió en los otros componentes de la mezcla incluso después de calentar 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 EO/mol de pentaeritritol, obtenido de Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 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 EO/mol de pentaeritritol, obtenido de Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 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 PO/mol de pentaeritritol, obtenido de Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110).

Componente B-13: una mezcla de 35 partes en peso de propoxilato de pentaeritritol (17 moles de EO/mol de pentaeritritol, obtenido de Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110).

50 Componente B-14: una mezcla de 35 partes en peso de etoxilato/propoxilato de pentaeritritol (obtenido de Aldrich), 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido ortoftálico (número de hidroxilos = 110). Los componentes de la mezcla se separaron; el componente B-14 no se evaluó adicionalmente.

55 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 propilenglicol que tiene un peso molecular de 2000 (n.º de hidroxilos = 55,4).

60 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 poliol de poliéster bifuncional derivado de dietilenglicol y ácido adípico (número de hidroxilos = 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 poliol de poliéster trifuncional preparado a partir de óxido de propileno y una molécula iniciadora trifuncional.

65 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 propilenglicol (n.º de hidroxilos = 264).

Componente B-19: una mezcla de 35 partes en peso de TFPP-2, 6 partes en peso de trimetilolpropano y 65 partes en peso de poliol de poliéster bifuncional obtenido de dietilenglicol y ácido adípico (n.º de hidroxilos = 210).

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 poliol de poliéster bifuncional obtenido de dietilenglicol y ácido adípico (n.º de hidroxilos = 210) y 32,5 partes en peso de poliol de poliéster obtenido de dietilenglicol y ácido adípico (n.º de hidroxilos = 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 poliol de poliéster bifuncional obtenido de dietilenglicol y ácido adípico (n.º de hidroxilos = 210).

Componente A-3: una mezcla que contiene el 97 % en peso de prepolímero a base de MDI (16 % de NCO) y el 3 % en peso de un prepolímero alifático (22 % de NCO) disponible de Henkel Corporation como Tycel 7660.

Componente B-22: una mezcla que contiene el 95 % en peso de poliol de poliéster bifuncional obtenido de Bayer Chemical Company que tiene un número de hidroxilos de 210 y el 5 % en peso de trimetilolpropano (TMP).

Componente B-23: una mezcla que contiene el 72 % en peso de un poliol de poliéster tetrafuncional (TFPP-2); el 15 % en peso de poliol bifuncional basándose en neopentilglicol y ácido adípico; el 11 % en peso de polipropilenglicol trifuncional; y el 2 % en peso de promotor de la adhesión (Silquest A-187).

Duración útil

Los componentes A-3 y B-22 se mezclaron a una relación 1,7:1 en peso para formar un adhesivo de estratificación. Los componentes A-3 y B-23 se mezclaron a una relación 1,6:1 en peso para formar un adhesivo de estratificación robusto. La viscosidad de cada uno de los adhesivos mixtos se comprobó inicialmente y a intervalos de 5 minutos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla a continuación y en la figura 1.

Tabla 1		
Minutos	Adhesivo comparativo A-3 y B-22	Adhesivo robusto A-3 y B-23
0	1000	1375
5	1150	1375
10	1500	1563
15	2100	1813
20	2800	2188
25	3650	2500
30	4650	2813
35	5700	3188
40	7000	3563
45	8500	4000
50	10500	4438
55	12500	4938
60	14700	5500

Tal como se muestra en esta tabla y la figura 1, la duración útil del sistema robusto es casi 30 minutos. El adhesivo comparativo no robusto incluso a la mezcla en relación correcta predeterminada es menor de 15 minutos. Tal como se muestra mediante la figura 1, el adhesivo comparativo parece endurecerse a una velocidad mucho mayor que el adhesivo robusto. El adhesivo comparativo alcanza una viscosidad de 5000 mPas (cps) en menos de 35 minutos. Se necesitan casi 60 minutos para que el adhesivo robusto alcance una viscosidad de 5000 mPas (cps), lo que hace al adhesivo robusto fácil de manipular en operaciones de estratificación y fácil de limpiar del equipo de estratificación.

Velocidad de endurecimiento y fuerza de adhesión

Dada la larga duración útil del adhesivo robusto un experto esperaría que también se endureciera más lentamente y, en consecuencia, desarrollara fuerza más lentamente, que el adhesivo convencional. Una manera de medir la velocidad de endurecimiento es medir la fuerza de adhesión de un material estratificado a lo largo del tiempo.

Los componentes A-3 y B-22 se mezclaron a una relación 1,7:1 en peso para formar un adhesivo de estratificación convencional. Los componentes A-3 y B-23 se mezclaron a una relación 1,6:1 en peso para formar un adhesivo de estratificación robusto.

Una pluralidad de tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de polietilen tereftalato de calibre 48 se adhirieron a una tira de 2,54 cm (1 pulgada) de polietileno usando cada adhesivo. Las muestras se endurecieron a temperatura ambiente. Muestras endurecidas durante 24, 48 y 72 horas se colocaron en un probador de tracción en una configuración de ensayo de pelado en T. En algunos casos el ensayo de tracción se realizó a 70 °C en un entorno a temperatura controlada.

Tal como se muestra mediante la figura 2, el adhesivo robusto desarrolla sorprendentemente fuerza de adhesión tan rápido como el adhesivo comparativo. En ambos casos, los ensayos mostraron que las tiras eran insatisfactorias y no el adhesivo en todos los tiempos.

Velocidad de endurecimiento y fuerza de adhesión a temperatura ambiente a relaciones de mezcla variables

Los componentes A-3 y B-22 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,7:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación comparativos. Los componentes A-3 y B-23 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,6:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación robustos.

Una pluralidad de tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de polietilen tereftalato de calibre 48 se adhirieron a una tira de 2,54 cm (1 pulgada) de polietileno usando cada adhesivo. Las muestras se endurecieron a temperatura ambiente (20 - 25 °C) y la fuerza en gramos requerida para separar la muestra se midió a las 24, 48 y 72 horas. En todos los casos los ensayos mostraron que las tiras eran insatisfactorias y no el adhesivo.

En la figura 3, los resultados para cada tiempo de endurecimiento se disponen de izquierda a derecha en orden de A-3/B22 (no robusto) a relaciones 1,2:1; 1,7:1 y 2:1, a continuación A-3/B-23 (robusto) a relaciones 1,2:1; 1,6:1 y 2:1. Tal como se muestra mediante la figura 3, todas las muestras tenían una fuerza de adhesión a temperatura ambiente aceptable a un endurecimiento de 24 horas. Parece que una variación de la relación de mezcla de $\pm 25\%$ no afecta a la fuerza de adhesión de adhesivos convencionales o robustos a temperatura ambiente.

Velocidad de endurecimiento y fuerza de adhesión a temperatura elevada a relaciones de mezcla variables

Los componentes A-3 y B-22 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,7:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación comparativos. Los componentes A-3 y B-23 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,6:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación robustos.

Una pluralidad de tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de polietilen tereftalato de calibre 48 se adhirieron a una tira de 2,54 cm (1 pulgada) de polietileno usando cada adhesivo. Las muestras se endurecieron y la fuerza en g/pulgada requerida para separar la muestra a 70 °C (158 °F) se midió a las 24, 48 y 72 horas. En algunos casos, los ensayos mostraron que las tiras eran insatisfactorias y en otros casos los ensayos mostraron que el adhesivo era insatisfactorio.

Un experto esperaría que un exceso de polioli reduzca la resistencia al calor y la fuerza de adhesión a temperatura elevada de adhesivos de poliuretano.

En la figura 4, los resultados para cada tiempo de endurecimiento se disponen de izquierda a derecha en orden de A-3/B22 (no robusto) a relaciones 1,2:1; 1,7:1 y 2:1, a continuación A-3/B-23 (robusto) a relaciones 1,2:1; 1,6:1 y 2:1. La figura 4 ilustra esta expectativa, mostrando la mucho menor fuerza de adhesión a temperatura elevada para el adhesivo comparativo que tiene un exceso de polioli (relación de mezcla de 1,2:1) en el adhesivo. De forma muy sorprendente, la figura 4 muestra que los materiales estratificados fabricados con un adhesivo robusto no resultaron afectados cambiando la relación de mezcla añadiendo un 25 % en peso adicional de polioli.

Ensayo de ebullición de fuerza de adhesión a relaciones de mezcla variables

Un ensayo de resistencia al calor aún más severo para adhesivos de estratificación de poliuretano es el llamado ensayo de ebullición.

Los componentes A-3 y B-22 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,7:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación comparativos. Los componentes A-3 y B-23 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,6:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación robustos.

Se fabrica material de envasado flexible estratificando múltiples capas de película con un adhesivo de ensayo. Las bolsas se fabrican a partir del material de envasado flexible. Después de un periodo de endurecimiento predeterminado, las bolsas se llenan con agua, se sellan y se hierven durante 30 minutos. Este ensayo somete al adhesivo de estratificación tanto a temperaturas elevadas como presión elevadas para simular las condiciones que un envase flexible podría encontrarse durante el uso. Los resultados del ensayo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2 resultados del ensayo de ebullición			
	24 h de endurecimiento	48 h de endurecimiento	72 h de endurecimiento
A-3 y B-22 comparativo (1,2:1)	Insatisfactorio	Insatisfactorio	Insatisfactorio
A-3 y B-22 comparativo (1,7:1)	Satisfactorio	ND ¹	ND ¹
A-3 y B-22 comparativo (2:1)	Satisfactorio	ND ¹	ND ¹
A-3 y B-23 robusto (1,2:1)	Satisfactorio	ND ¹	ND ¹
A-3 y B-23 robusto (1,6:1)	Satisfactorio	ND ¹	ND ¹
A-3 y B-23 robusto (2:1)	Satisfactorio	ND ¹	ND ¹
ND ¹ > No ensayado, pero se espera satisfactorio.			

Tal como se ha descrito anteriormente se espera que un exceso de polioli rebaje la resistencia al calor y la fuerza de adhesión a temperatura elevada de adhesivos de poliuretano. Los resultados del ensayo de ebullición muestran que esto es cierto para adhesivos comparativos no robustos que tienen un exceso de polioli (relación de mezcla de 1,2:1). De forma muy sorprendente, los resultados de ensayo de ebullición muestran que bolsas fabricadas a partir de material de envasado flexible adheridas con adhesivo robusto tienen suficiente fuerza en caliente para ser satisfactorias en el ensayo de ebullición a todas las relaciones de mezcla, incluso cuando el adhesivo presentaba un exceso de componente de polioli (relación de mezcla de 1,2:1). Aún más sorprendente es la capacidad del adhesivo robusto a esta relación de mezcla para ser satisfactorio en el ensayo de ebullición después de solamente 24 horas de endurecimiento.

Aminas aromáticas primarias migratorias

El cumplimiento con la FDA requiere que la concentración de aminas aromáticas primarias en un material de envasado flexible utilizado para contacto con alimentos esté por debajo del límite de detección (2 partes por mil millones (ppb) cuando se ensaya mediante el ensayo de migración, también conocido como método de ensayo BfR). El exceso de isocianatos en un adhesivo de estratificación puede reaccionar con la humedad en productos envasados para formar aminas aromáticas primarias. Por lo tanto, aunque el uso de exceso de isocianatos puede aumentar la fuerza de adhesión, también puede conducir a aminas aromáticas primarias excesivas y a un tiempo de endurecimiento prolongado para que el material de envasado terminado evite ser insatisfactorio en el ensayo de migración fotométrica.

Los componentes A-3 y B-22 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,7:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación comparativos no robustos. Los componentes A-3 y B-23 se mezclaron a relaciones 1,2:1; 1,6:1 y 2:1 en peso para formar una serie de adhesivos de estratificación robustos.

El material de envasado flexible se fabrica estratificando múltiples capas de película con un adhesivo de ensayo. Las bolsas se fabrican a partir del material de envasado flexible. Después de un periodo de endurecimiento predeterminado las bolsas se ensayaron usando el método de ensayo BfR. Los resultados del ensayo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3 resultados del método de ensayo BfR (< 2 ppb para ser satisfactorio)			
	24 h de endurecimiento	48 h de endurecimiento	72 h de endurecimiento
A-3 y B-22 comparativo (1,2:1)	ND ¹		
A-3 y B-22 comparativo (1,7:1)	ND ¹	Insatisfactorio	Satisfactorio
A-3 y B-22 comparativo (2:1)	ND ¹	ND ¹	ND ¹
A-3 y B-23 robusto (1,2:1)		Satisfactorio	Satisfactorio
A-3 y B-23 robusto (1,6:1)		Satisfactorio	Satisfactorio
A-3 y B-23 robusto (2:1)	ND ¹	Insatisfactorio	Satisfactorio
ND ¹ No ensayado, pero se espera insatisfactorio.			

Los resultados confirman que un exceso de isocianato conduce a la presencia de aminas aromáticas primarias durante periodos de tiempo más largos. El adhesivo de estratificación comparativo producido mezclando A-3 y B-22 a relaciones de mezcla estándar (1,7:1) requería endurecimiento durante 72 horas para que los isocianatos reaccionen completamente y proporcionar resultados del ensayo aceptables. Otros adhesivos de estratificación de poliuretano comparativos normalmente requieren endurecimiento durante más de 72 horas para que los isocianatos reaccionen completamente y proporcionar resultados del ensayo aceptables. El adhesivo de estratificación robusto

se endurece más rápidamente a una relación de mezcla correcta estándar (1,6:1) es satisfactorio en el ensayo de migración fotométrica en solamente 48 horas, una reducción de 24 horas en comparación con el adhesivo de estratificación comparativo. Incluso con un exceso de isocianato (relación de mezcla 2:1 del 25 % en peso de exceso), el adhesivo robusto produce materiales estratificados que son satisfactorios en el ensayo de migración BfR en solamente 72 horas, un resultado que no es posible con el adhesivo comparativo que tiene un exceso de isocianato (relación de mezcla 2:1 o 25 % en peso de exceso).

Resistencia contra disolventes

Tal como se ha mencionado anteriormente, para evitar la pérdida de fuerza de adhesión, el límite recomendado para los monoalcoholes en una aplicación de material de envasado flexible es muy bajo (<3.900 mg/resma o menos). Los inventores añadieron diferentes cantidades de Dowanol PM en un intervalo de 4.000 mg/resma hasta 16.000 mg/resma a mezclas adhesivas de los componentes A-3 y B-23. Sorprendentemente, no hubo efectos negativos sobre la resistencia al calor del adhesivo robusto incluso a las cantidades más altas. Todas las bolsas fabricadas con el adhesivo robusto proporcionaron una fuerza de adhesión aceptable usando el ensayo de ebullición después del endurecimiento durante 24 horas.

Ejemplo 2

Se prepararon las siguientes composiciones.

Componente A-4: prepolímero a base de MDI (NCO = 12 %) preparado haciendo reaccionar 4,4'-MDI con una mezcla de un poliol de poliéster a base de ácido adípico, ácido isoftálico y dietilenglicol, y un polipropilenglicol con un peso molecular promedio de 1025.

Componente B-24: un poliol de poliéster tetrafuncional con un número de hidroxilos de 158, que se prepara haciendo reaccionar 2 moles de glicerina, 1 mol de propilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 1025 y 2 moles de ácido adípico.

Componente B-25: una mezcla que contiene el 82,7 % en peso de TFPP-2 y el 17,3 % en peso de un polipropilenglicol bifuncional con un peso molecular promedio de 1025. La mezcla tiene un número de hidroxilos de 160.

Componente B-26: una mezcla que contiene el 86,3 % en peso de TFPP-2 y el 13,7 % en peso de un polipropilenglicol trifuncional con un peso molecular promedio de 260. La mezcla tiene un número de hidroxilos de 216.

Componente B-27: una mezcla que contiene el 82,7 % en peso de TFPP-2 y el 17,3 % en peso de un poliol bifuncional a base de neopentilglicol y ácido adípico. La mezcla tiene un número de hidroxilos de 150.

Componente B-28: una mezcla del 43,1 % de un polipropilenglicol trifuncional con un peso molecular promedio de 260 y el 56,9 % de un etoxilato de bisfenol A. La mezcla tiene un número de hidroxilos de 440.

Se mezclaron componentes seleccionados para formar un adhesivo de estratificación. Las mezclas se ensayaron para duración útil. Las mezclas se usaron tal como se ha descrito anteriormente para formar un material de envasado flexible. El material de envasado flexible preparado se ensayó tal como se ha descrito anteriormente para fuerza de adhesión a alta temperatura después de 24 horas y 96 horas de endurecimiento; y para migración, por ejemplo ensayo BfR, después de 3 días de endurecimiento. Los resultados se resumen en las siguientes tablas.

Tabla 4 adhesivos de estratificación no robustos						
Material de isocianato	A-2	A-2	A-2	A-3	A-3	A-3
Material de poliol	B-7	B-7	B-7	B-22	B-22	B-22
Relación molar	25 %	relación correcta 1,6:1	25 %	25 %	relación correcta 1,6:1	25 %
Duración útil						
0 minutos	250	100	000	119	70	60
5	489	269	269	089	69	69
10	969	639	629	319	279	249
15	539	999	019	779	709	609
20	189	489	479	389	219	049
25	879	049	989	109	839	549

ES 2 664 600 T3

30	659	639	539	969	549	3119
35	518	269	099	958	359	3779
40	508	968	718	128	288	4539
45	588	748	428	478	6368	5418
50	858	648	198	058	7618	6408
55	0000	628	018	-	9038	7508
60	-	648	918	-	-	8788
Duración útil (doblamiento)	5	7	5	8	15	16
Duración útil (>5000 cP)	2	0	2	35	38	42
Fuerza de adhesión 70 °C (g)						
24 h de endurecimiento	225	910	815	390	860	815
4 días de endurecimiento	525	970	835	615	865	865
Aminas aromáticas primarias detectadas después de 3 días						
	No	No	No	No	No	No

Todos los adhesivos de estratificación anteriores doblaban de forma inaceptable la viscosidad en de 15 a 18 minutos a todas las relaciones. Cada uno de los adhesivos de estratificación anteriores también tenía una muy corta duración útil a 5.000 cP a todas las relaciones. Ninguno de los adhesivos de estratificación anteriores es robusto.

5

Tabla 5 adhesivos de estratificación no robustos y robustos						
Material de isocianato	A-4	A-4	A-4	A-1	A-1	A-1
Material de polioli	B-23	B-23	B-23	B-23	B-23	B-23
	no robusto			robusto		
Relación molar	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %
Duración útil						
0 minutos	1500	1625	1750	1039	1189	1209
5	1250	1125	1313	889	1059	1019
10	1500	1250	1438	999	1119	1039
15	1938	1500	1750	1199	1309	1129
20	2625	1938	2188	1449	1519	1299
25	3250	2375	2688	1669	1739	1469
30	4063	2875	3188	1859	1969	1649
35	4938	3438	3875	2069	2139	1839
40	5938	4063	4500	2299	2389	2059
45	7125	4813	5250	2539	2679	2289
50	8375	5625	6000	2839	2969	2539
55	9750	6563	700	3109	3309	2819
60	11380	7625	8000	3469	3659	3109
Duración útil (doblamiento)	25	35	33	25	30	35
Duración útil (>5000 cP)	36	46	43	78	77	87
Fuerza de adhesión 70 °C (g)						
24 h de endurecimiento	140	820	975	550	730	785
4 días de endurecimiento	95	740	870	710	720	700
Aminas aromáticas primarias detectadas después de 3 días						
	No	No	No	No	No	No

El sistema A-1/B-23 mantenía las propiedades durante todo el intervalo de relación de mezcla baja, correcta y alta, lo que ilustra que el adhesivo de estratificación A-1/B-23 es robusto.

- 5 El sistema A-4/B-23 tenía una fuerza de adhesión inaceptable para un adhesivo de estratificación para envases flexibles a la relación más baja pero una fuerza de adhesión aceptable a relación correcta y a la relación más alta. Esta falta de fuerza de adhesión aceptable en todo el intervalo de relación de mezcla de baja a alta ilustra un sistema de adhesivo de estratificación no robusto.

Tabla 6 adhesivos de estratificación y robustos						
Material de polioliol	B-23	B-23	B-23	B-23	B-23	B-23
Relación molar	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %
Duración útil						
0 minutos	875	1000	938	1059	949	849
5	813	875	750	1039	959	869
10	937	938	875	1089	1029	979
15	1125	1125	1063	1289	1209	1129
20	1250	1438	1250	1509	1419	1299
25	1500	1688	1438	1749	1629	1489
30	1688	2000	1688	1999	1849	1699
35	1938	2313	1938	2259	2089	1899
40	2188	2688	2125	2519	2319	2129
45	3413	3063	2438	2809	2569	2329
50	2750	3500	2750	3119	2839	2579
55	3063	3938	3063	3359	3129	2839
60	3375	4438	3375	3749	3459	3129
Duración útil (doblamiento)	31	30	33	34	30	30
Duración útil (>5000 cP)	80	65	80	75	81	87
Fuerza de adhesión 70 °C (g)						
24 h de endurecimiento	285	890	840	275	915	905
4 días de endurecimiento	360	875	830	660	910	710
Aminas aromáticas primarias detectadas después de 3 días	No	No	No	No	No	No

- 10 Las composiciones de adhesivo de estratificación tanto A-3/B-23 como A-2/B-23 tenían una duración útil (tiempo hasta el doblamiento de la viscosidad inicial) de 30 minutos o más a relaciones de mezcla baja, normal y alta. Las composiciones de adhesivo de estratificación tanto A-3/B-23 y A-2/B-23 tenían una fuerza de adhesión en caliente (70 °C) aceptable para uso en estratificación de envases flexibles después de endurecimiento tanto durante 24 como 96 horas. Ninguna de las composiciones de adhesivo de estratificación A-3/B-23 y A-2/B-23 presentaba ninguna filtración detectable de aminas primarias. Las composiciones de adhesivo de estratificación tanto A-3/B-23 como A-2/B-23 fueron robustas.

Tabla 7 adhesivos de estratificación no robustos						
Material de isocianato	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
Material de polioliol	B-24	B-24	B-24	B-25	B-25	B-25
Relación molar	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %
Duración útil						
0 minutos	1500	1250	1250	1019	929	879
5	1188	1063	1000	939	899	839
10	1125	1125	1000	939	919	909
15	1250	1250	1125	1029	1029	1019
20	1375	1438	1250	1139	1159	1129
25	1563	1625	1375	1249	1309	1249

30	1688	1750	1500	1339	1419	1369
35	1875	1938	1625	1449	1519	1509
40	2000	2125	1750	1569	1639	1889
45	2250	2375	1875	1689	1769	2009
50	2375	2563	2000	1809	1909	2149
55	2625	2813	2188	1949	2049	-
60	2813	3000	2375	2079	2199	-
Duración útil (doblamiento)	>60	49	>60	57	47	38
Duración útil (>5000 cP)	>60	>60	>60	>60	>60	>60
Fuerza de adhesión 70 °C (g)						
24 h de endurecimiento	70	810	750	0	280	860
4 días de endurecimiento	250	825	840	105	740	810
Aminas aromáticas primarias detectadas después de 3 días						
	No	No	No	No	No	No

Las composiciones de adhesivo de estratificación A-2/B-24 y A-2/B-25 tenían ambas una duración útil aceptable a todas las relaciones. Ninguna de las composiciones de adhesivo de estratificación presentaba ninguna filtración detectable de aminas primarias a cualquier relación. Las composiciones de adhesivo de estratificación A-2/B-24 y A-2/B-25 presentaban ambas una fuerza en caliente (70 °C) inaceptable a la relación de isocianato baja. Esta falta de fuerza de adhesión del adhesivo en todo el intervalo de relación de mezcla de baja a alta ilustra un sistema de adhesivo de estratificación no robusto.

5

Tabla 8 adhesivos de estratificación no robustos						
Material de isocianato	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
Material de polioli	B-27	B-27	B-27	B-28	B-28	B-28
Relación molar	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %
Duración útil						
0 minutos	1312	1125	1125	839	779	709
5	1125	1000	938	979	859	739
10	1250	1125	1063	1539	1159	949
15	1438	1313	1188	2479	1649	1269
20	1688	1500	1375	3789	2319	1699
25	1938	1688	1563	5448	3159	2209
30	2188	1938	1750	7668	4199	2809
35	2438	2125	2000	>10K	5458	3489
40	2688	2375	2188	-	028	4299
45	3000	2688	2438	-	8988	5038
50	3313	2938	2688	-	>10K	6108
55	3625	3188	2938	-	-	7378
60	4000	3500	3250	-	-	8848
Duración útil (doblamiento)	39	36	41	11	14	17
Duración útil (>5000 cP)	74	64	>60	22	32	44
Fuerza de adhesión 70 °C (g)						
24 h de endurecimiento	90	890	835	420	1000	760
4 días de endurecimiento	255	810	745	650	910	750
Aminas aromáticas primarias detectadas después de 3 días						
	No	No	No	Sí	No	No

La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-27 presentaba duración útil aceptable en todos los intervalos. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-28 presentaba duración útil inaceptable a cualquier relación. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-27 presentaba fuerza de adhesión en caliente (70 °C) del adhesivo inaceptable en el intervalo bajo pero fuerza de adhesión en caliente aceptable en los intervalos a relación correcta y alta. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-28 presentaba fuerza de adhesión en caliente (70 °C) del adhesivo aceptable en todos los intervalos. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-27 no presentaba filtración detectable de aminas primarias a cualquier relación. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-28 presentaba filtración detectable de aminas primarias a la relación baja. La falta de duración útil en cualquier intervalo es inaceptable para un adhesivo de estratificación. La fuerza del adhesivo inaceptable en todo el intervalo de relación de mezcla de baja a alta ilustra que la composición de adhesivo de estratificación A-2/B-27 no es robusta. La filtración de aminas primarias a la relación baja ilustra que la composición de adhesivo de estratificación A-2/B-28 no es robusta.

Tabla 9 adhesivo de estratificación robusto			
Material de isocianato	A-2	A-2	A-2
Material de polioli	B-26	B-26	B-26
Relación molar	-25 %	relación correcta 1,6:1	+25 %
Duración útil			
0 minutos	1375	1375	1063
5	1000	1000	813
10	1063	938	875
15	1250	1063	1000
20	1500	1250	1188
25	1750	1437	1313
30	2000	1688	1500
35	2313	1938	1688
40	2688	2188	1938
45	3000	2438	2188
50	3375	2750	2438
55	3813	3063	2688
60	4250	3375	2938
Duración útil (doblamiento)	41	50	44
Duración útil (>5000 cP)	67	80	89
Fuerza de adhesión 70 °C (g)			
24 h de endurecimiento	315	850	700
4 días de endurecimiento	690	810	820
Aminas aromáticas primarias detectadas después de 3 días			
	No	No	No

La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-26 presentaba una duración útil aceptable en todos los intervalos de relación de mezcla baja, correcta y alta. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-26 presentaba una fuerza de adhesión en caliente (70 °C) aceptable en todo el intervalo de relación de mezcla baja, correcta y alta. La composición de adhesivo de estratificación A-2/B-26 no filtraba aminas primarias a cualquier relación en el intervalo bajo, correcto y alto. La conservación de las propiedades en todo el intervalo de relación de mezcla baja, correcta y alta ilustra que el adhesivo de estratificación A-2/B-26 es robusto.

No todo adhesivo de poliuretano de dos partes es adecuado para su uso como adhesivo de estratificación para envases flexibles. Muchos adhesivos de poliuretano de dos partes no son aptos para su aplicación usando equipos de estratificación usados convencionalmente para producir material de envasado flexible o no tienen propiedades de endurecimiento tales como duración útil o fuerza de adhesión del adhesivo adecuada para su uso en envases flexibles o para migrar componentes indeseables al alimento contenido en el envase flexible.

Además, los resultados muestran que no todo adhesivo de estratificación para envases flexibles es robusto, por ejemplo no retiene propiedades en todo un intervalo de relaciones de mezcla de exceso de isocianato a exceso de polioli. Los adhesivos de estratificación robustos descritos en el presente documento son una selección de componentes que sorprendentemente conservan propiedades en todo un intervalo de relaciones de mezcla de exceso de isocianato a exceso de polioli.

5

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo robusto de dos componentes para estratificar material de envasado flexible que comprende un componente A y un componente B, en el que:

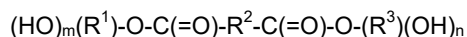
el componente A comprende un compuesto funcionalizado con isocianato, y está formulado para tener una funcionalidad de isocianato de más de 2; y,
el componente B comprende del 50 % en peso al 90 % en peso de poliol de alta funcionalidad que contiene al menos cuatro grupos hidroxilo por molécula con al menos dos grupos OH primarios en la molécula y dos grupos OH secundarios en la molécula; del 5 % en peso al 30 % en peso de poliol trifuncional que contiene tres grupos OH en la molécula; y del 0 % en peso al 20 % en peso de un poliol bifuncional que contiene dos grupos OH en la molécula.

2. El adhesivo de estratificación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el un poliol de alta funcionalidad es un poliol de poliéster.

3. El adhesivo de estratificación de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el poliol trifuncional es un poliol de poliéter.

4. El adhesivo de estratificación de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente B comprende del 5 % en peso al 20 % en peso de un poliol de poliéster bifuncional que contiene dos grupos OH en la molécula.

5. El adhesivo de estratificación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliol de alta funcionalidad tiene la siguiente estructura:



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 hidrocarbonados.

6. El adhesivo de estratificación de la reivindicación 5, en el que

R¹ es un radical hidrocarbonado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y una valencia de m + 1 con m grupos OH estando unidos a él;

R² es un radical hidrocarbonado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y una valencia de 2; y,

R³ es un radical hidrocarbonado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y una valencia de n + 1 con n grupos OH estando unidos a él.

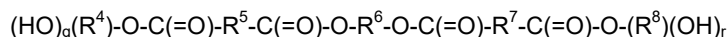
7. El adhesivo de estratificación de la reivindicación 6, en el que

R¹ es un grupo CH₂-CH-CH₂-;

R² es un resto -(CH₂)_o-, donde o es un número entero de 2 a 18; y

R³ es un grupo CH₂-CH-CH₂-.

8. El adhesivo de estratificación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliol de alta funcionalidad tiene la siguiente estructura:



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 hidrocarbonados; y R⁶ es un radical divalente seleccionado entre radicales hidrocarbonados y radicales de polioxialquileño.

9. El adhesivo de estratificación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el componente A comprende un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato.

10. Un material de envasado flexible que comprende dos películas adheridas entre sí mediante productos de reacción endurecidos del adhesivo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. El adhesivo de dos componentes adecuado para uso en equipo de estratificación con rodillo de transferencia para fabricar material de envasado flexible de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una mezcla de componente A y componente B a una relación en peso predeterminada;

en el que el adhesivo tiene una duración útil basándose en el doblamiento de la viscosidad de al menos 25 minutos, una fuerza de adhesión en caliente de al menos 200 g después de 24 horas de endurecimiento y tiene

migración BfR aceptable después de 3 días de endurecimiento, estando cada una de estas propiedades presente en todo el intervalo de relaciones en peso de componente A:componente B del 25 % menos de componente A que la relación en peso predeterminada, respecto a la relación en peso predeterminada, al 25 % en peso más de componente A que la relación en peso predeterminada.

5 12. El adhesivo de la reivindicación 11, en el que el adhesivo tiene una duración útil, basándose en el doblamiento de la viscosidad, de 30 minutos, una fuerza de adhesión en caliente de al menos 200 g después de 24 horas de endurecimiento y tiene una migración BfR aceptable después de 48 horas de endurecimiento, cada una de estas propiedades estando presente en todo el intervalo de relaciones en peso de componente A:componente B del 25 % menos de componente A que la relación en peso predeterminada, respecto a la relación en peso predeterminada, al 25 % en peso más de componente A que la relación en peso predeterminada.

10 13. Un material de envasado flexible que comprende una primera capa compuesta por una primera poliolefina o primer poliéster; una segunda capa compuesta por 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; y productos de reacción endurecidos del adhesivo de la reivindicación 11 que adhieren la primera capa a la segunda capa.

15 14. Un método de fabricación de un material estratificado de película flexible, que comprende:
20 combinar el componente A y el componente B del adhesivo de estratificación de la reivindicación 11 a una relación en peso predeterminada para formar una mezcla adhesiva;
disponer la mezcla adhesiva sobre al menos una parte de una superficie de una primera película flexible;
25 unir la primera película flexible y una segunda película flexible en la que la mezcla adhesiva se interpone entre la primera película flexible y la segunda película flexible; y
endurecer la mezcla adhesiva.

Figura 1

Comparación de la duración útil

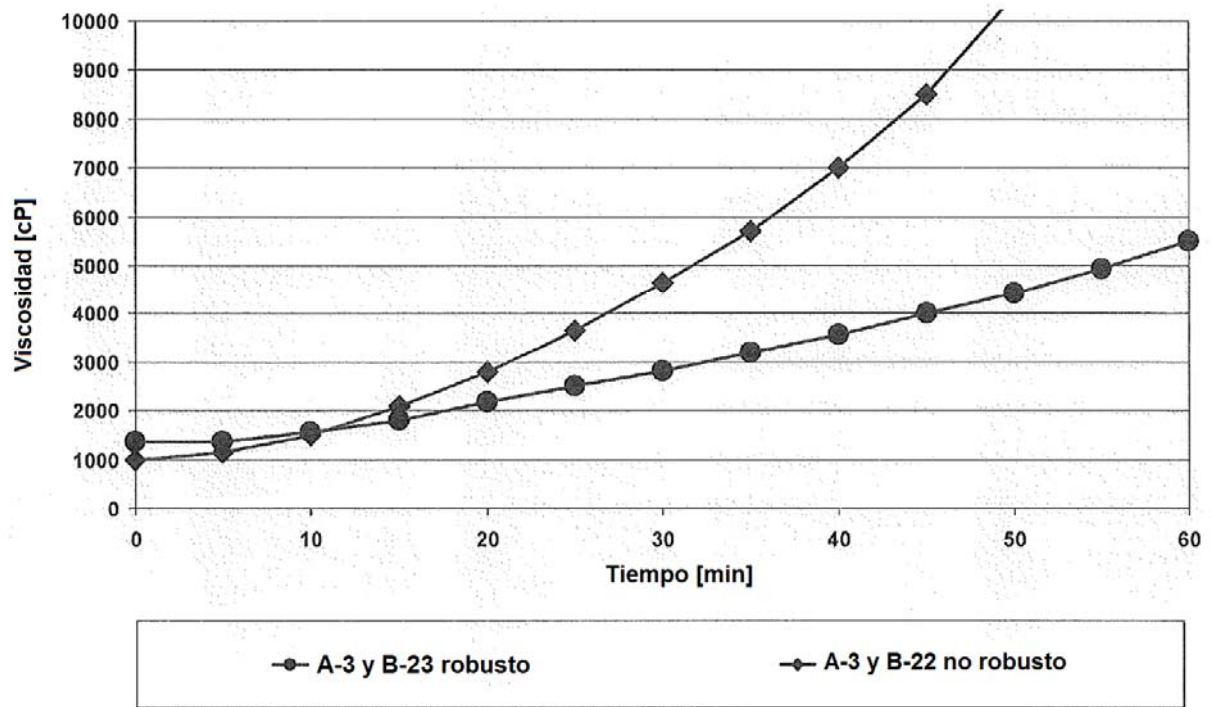


Figura 2

Medición de la velocidad de endurecimiento y la fuerza de adhesión

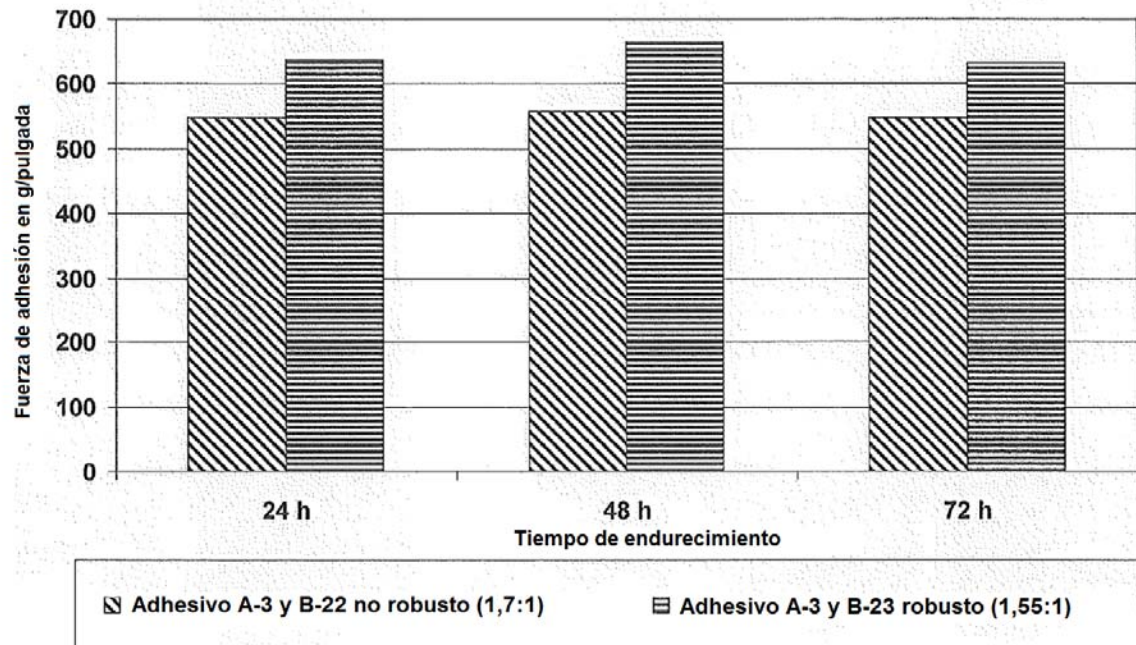


Figura 3

Velocidad de endurecimiento y fuerza de adhesión
a temperatura ambiente a relaciones de mezcla variables

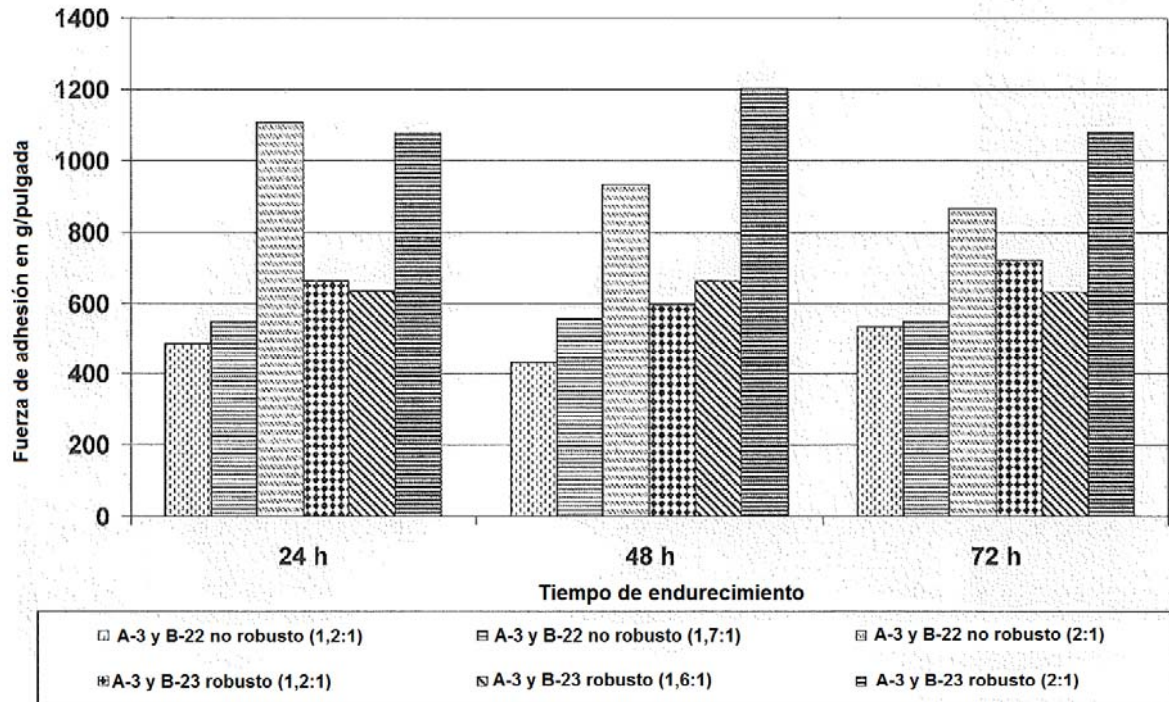


Figura 4

Velocidad de endurecimiento y fuerza de adhesión
a temperatura elevada (158 F) a relaciones de mezcla variables

