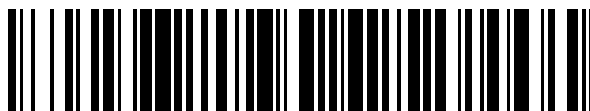


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 914**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2016** **E 16201943 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 3176196**

54 Título: **Adhesivos de laminación de poliuretano de un componente libres de solvente**

30 Prioridad:

04.12.2015 IT UB20156312

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

29.01.2019

73 Titular/es:

**SOCIETA' AZIONARIA PER L'INDUSTRIA
CHIMICA ITALIANA S.A.P.I.C.I. SPA (100.0%)
Via Porlezza, 16
20123 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CHIAPPA, CRISTIAN;
NERI MARI, MATTEO;
BORLENGHI, ATTILIO;
FASANO, FRANCESCA;
PERITI, CORRADO y
FURIOSI, CRISTIAN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 697 914 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos de laminación de poliuretano de un componente libres de solvente

5 La presente invención se relaciona con adhesivos de laminación de poliuretano de un componente libres de solvente, que tienen una baja viscosidad a temperatura ambiente, que pueden ser aplicados en capas delgadas a grandes áreas de sustrato, con características de estabilidad, buena adhesión inicial a los sustratos, y un rápido aumento en la adhesión.

Los adhesivos de poliuretano de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para empaques flexibles, y tienen un bajo contenido de monómero de isocianato, típicamente inferior a 0.1% en peso.

Técnica previa

10 La manufactura de laminados múltiples para la industria de los empaques está tornándose importante de manera creciente, en la medida que es posible crear laminados con características personalizadas usando una combinación de diferentes películas de plástico (diferentes espesores y diferentes características químicas y/o estructurales).

15 Los poliuretanos son los adhesivos preferidos, porque aseguran que los sustratos plásticos se adhieran bien unos a otros, son inodoros y, debido a su transparencia, permite que los alimentos empacados se vean claramente. Los sistemas adhesivos basados en prepolímeros que contienen grupos terminales reactivos son usados por ello comúnmente en la manufactura de materiales compuestos, especialmente laminados múltiples para empaques flexibles diseñados para la industria de empaque de alimentos.

20 Los poliuretanos reactivos tienen grupos reactivos terminales que pueden reaccionar con agua u otros compuestos que tienen átomos de hidrógeno ácidos. Como un resultado de esta característica, el poliuretano reactivo puede ser aplicado en la posición deseada en una forma procesable (generalmente desde líquido hasta líquido altamente viscoso), y puede ser entrecruzado añadiendo agua u otros compuestos que tienen átomos de hidrógeno ácidos (en cuyo último caso son llamados "agentes de curado").

25 En sistemas de dos componentes (2K o paquete de 2), el agente de curado es añadido usualmente antes de la aplicación, normalmente usando un sistema de mezcla o medición; una vez se ha añadido el agente de curado, el tiempo para procesar es limitado.

30 Sin embargo, los poliuretanos pueden ser entrecruzados con grupos reactivos sin el uso de un agente de curado, simplemente por reacción con la humedad de la atmósfera (1K o paquete de 1). Estos sistemas tienen como ventaja para el usuario la eliminación de la mezcla difícil de los ingredientes frecuentemente viscosos antes de la aplicación, la reducción en inversiones en maquinaria, y limitación de errores en las etapas de medición y mezcla.

Los poliuretanos con grupos terminales reactivos usados generalmente en sistemas 1K y 2K incluyen, por ejemplo, poliuretanos con grupos isocianato (NCO) terminales.

35 Los adhesivos de laminación libres de solvente, que comprenden 100% de materia seca, no contienen solventes orgánicos o agua, y tienen como ventaja ser utilizables a velocidades línea mayores que aquellos que contienen solventes. La rata de aplicación de adhesivos de laminación que contienen solvente o agua es limitada, porque los solventes tienen que ser retirados mediante evaporación en un horno a lo largo de la línea de laminación.

La práctica usual es obtener poliuretanos con grupos NCO terminales mediante reacción de alcoholes polifuncionales con un exceso de monómeros de poliisocianato, generalmente diisocianatos.

40 Se sabe que operando de esta forma, una cierta cantidad de monómeros de diisocianato usados en exceso estequiométrico permanece presente en la mezcla de reacción al final de la reacción, independientemente del tiempo de reacción.

45 Incluso a temperatura ambiente, los diisocianatos tales como HDI, IPDI, TDI y MDI tienen una presión de vapor significativa, lo cual da lugar a serios problemas de salud en la etapa de aplicación, en la medida que ellos son tóxicos debido a su acción sensibilizante e irritante. Por ello, la ley requiere que el usuario adopte medidas específicas para la protección personal durante la aplicación, y esto involucra costes significativos adicionales, tales como medidas diseñadas para mantener el aire respirable, o para mantener dichas sustancias por debajo de las máximas concentraciones permitidas en el sitio de trabajo.

50 Algunos de los adhesivos de poliuretanos ya conocidos en la técnica previa contienen más de 0.1% (el umbral prescrito por la regulación CLP, por debajo del cual el producto no es considerado peligroso) en peso de monómero (usualmente diisocianatos volátiles, tales como TDI, MDI libres u otros monómeros de isocianato); por

- ello, se requiere que el usuario instale costosos aparatos de protección para el personal expuesto a los vapores del producto o al aerosol desarrollado por las condiciones de aplicación dinámicas en máquinas rotativas. Los sistemas de esta clase están regulados por la legislación de sustancias peligrosas, y se requiere que estén etiquetados como materiales peligrosos. La obligación de etiquetado está acompañada por el requerimiento de tomar medidas especiales de empaque y transporte.
- El documento US 2003/050423 describe un adhesivo de laminación de poliuretano con un bajo contenido de monómeros "fácilmente volátiles" con grupos funcionales isocianato.
- "Fácilmente volátiles" se refiere a sustancias con una presión de vapor a aproximadamente 30°C, mayor a 0.0007 mm de Hg, o un punto de ebullición inferior a 190°C.
- Los diisocianatos bicíclicos como metilen difenil diisocianato (MDI) son considerados como isocianatos de baja volatilidad.
- La baja viscosidad del adhesivo descrito en el documento US 2003/050423 es por ello obtenida preparando un prepolímero con un muy bajo contenido de monómero de TDI (fácilmente volátiles), pero elevadas cantidades de monómero de MDI (baja volatilidad), que es usado como solvente reactivo. Dicho sistema no resuelve los problemas relacionados con la posible migración de sustancias indeseables dentro del empaque.
- Los prepolímeros de poliuretano ya conocidos no están completamente libres de migración. El concepto de migración comprende el movimiento de compuestos de bajo peso molecular de prepolímeros de poliuretano o sistemas basados en prepolímeros de poliuretano, al ambiente circundante. En adición al riesgo para los operadores, respecto al uso de los productos como adhesivos para empaque de alimentos, la presencia de monómeros de diisocianato en los empaques, debida a la migración a través de las películas plásticas y reacción con la humedad presente en los alimentos, produce contaminación potencial por sustancias sospechosas de ser cancerígenas (aminas aromáticas primarias).
- Los componentes principales que migran son monómeros de diisocianato, que generalmente son más volátiles (presión de vapor mayor a 0.0007 mm de Hg a 30°C o punto de ebullición inferior a 190°C). Además, la migración potencial de dichas sustancias crea varios problemas de inocuidad, que impone una serie de limitaciones a los fabricantes de empaques de alimentos, incluyendo prolongados tiempos de almacenamiento de los materiales, antes de permitirseles entrar en contacto con alimentos, y limitaciones para la vida útil de los alimentos después de empacados.
- La migración de sustancias potencialmente cancerígenas constituye obviamente un problema serio en la industria de los empaques, en especial para el empaque de alimentos, y existe gran demanda por soluciones que resuelvan estos problemas.
- En consecuencia, existe una tendencia en el sector para usar adhesivos de poliuretano que, en tanto sea posible, no contengan monómeros tales como MDI y/o TDI libres. Además, no deberían contener sustancias volátiles o que puedan migrar, o liberar tales sustancias al ambiente circundante.
- Otro requerimiento es que los adhesivos de poliuretano tienen que presentar buena adhesión inicial, inmediatamente después de la laminación de la película plástica; una unión de adhesivo de este tipo tiene que poseer también un grado suficiente de flexibilidad para soportar las diferentes cargas de tracción y elongación a las cuales es sometido generalmente el laminado, durante la manufactura.
- Los prepolímeros a base de poliuretano tienen en general muy elevados valores de viscosidad, que caen por fuera de los intervalos de aplicación; por ello, la viscosidad del prepolímero de poliuretano puede ser reducida mediante adición de un exceso de monómeros mono- o multifuncionales, tales como monómero de poliisocianato (diluyente reactivo). Por otro lado, la reacción incompleta de diluyente reactivo y, en teoría, la presencia de monómero de poliisocianato de partida que no reaccionó, conduce frecuentemente a la presencia en la unión de monómeros de poliisocianato libres que pueden migrar ("migrantes"), incluso dentro de los materiales unidos.
- Como un resultado del contacto con humedad (H₂O), los grupos isocianato del migrante reaccionan para formar aminas aromáticas primarias, que son indeseables porque se cree que son cancerígenas (PAA: R-N=C=O + H₂O → R-NH₂ + CO₂).
- La migración y reacciones secundarias son indeseables en la industria de empaque de alimentos, porque si el migrante pasa a través del empaque, puede contaminar el alimento empacado; además, se requieren largos tiempos de espera antes de que el empaque pueda ser clasificado como "libre de migración" y usado.
- Para prevenir la contaminación de los alimentos, el laminado tiene que ser "libre de migración". El contenido de aminas, especialmente el contenido de aminas aromáticas primarias, tiene que estar por debajo del límite de

detección del método de análisis usado.

El método más comúnmente usado es el método colorimétrico, basado en la medición de la absorción a una longitud de onda dada, de un compuesto nitrogenado obtenido mediante la reacción específica descrita en el método BGVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, BGVV, nach Amtlicher Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG-Untersuchung primären von Lebensmitteln Bestimmung von aromatischen Aminen in wässrigen Prüflebensmitteln).

En la mayoría de los adhesivos libres de solvente usados en la industria de alimentos, los cuales son formulados con un exceso de MDI libre y con monómero de isocianato libre >1% (en peso), las aminas aromáticas primarias se reforman durante la vida útil del laminado (un proceso conocido como "reforma de PAA").

En la práctica, durante el periodo de vida del alimento, existe una reacción de ruptura del polímero de poliuretano de los adhesivos convencionales, que conduce a la formación de fragmentos oligoméricos que contienen aminas aromáticas primarias. Este comportamiento produce muchas limitaciones en la vida útil de los empaques hechos con adhesivos convencionales de poliuretano.

El documento US2004/084138 divulga un adhesivo de un componente, que es básicamente libre de migración por aminas aromáticas primarias. Todas las preparaciones descritas tienen que contener un componente (B) obligatorio que contiene por lo menos uno, y preferiblemente dos grupos funcionales capaces de formar polímeros en presencia de luz UV; por ello, dicha composición es considerada no opcional para el propósito de la invención.

El componente (B) es considerado no opcional (parágrafos 130-136).

El proceso de laminación descrito en el parágrafo 142 prueba que el sistema adhesivo requiere un paso obligatorio con exposición a UV o luz de rayo de electrones, y por ello requiere el uso de maquinaria de laminación diferente a la usada de acuerdo con la presente invención.

También se establece claramente que el adhesivo reactivo 1-K requiere la adición de los componentes (B) y (C).

Otro efecto indeseable que puede ser causado por la migración de monómeros de poliisocianato es el efecto "antisellado" en la manufactura de bolsas de película plástica múltiple. Las películas plásticas de poliolefina contienen frecuentemente un deslizante a base de amidas de ácidos grasos (tales como oleamidas). Por reacción del monómero migrante de poliisocianato con amidas de ácidos grasos y/o humedad, sobre el sustrato se forman ureas con un punto de fusión por encima de la temperatura de sellado de la película plástica. Esto conduce a la formación de una capa "extraña" (antisellado) entre las películas que van a ser selladas, la cual contrarresta la formación de un sellado homogéneo.

Sin embargo, los problemas no son causados sólo por el uso, sino también por el mercadeo, de adhesivos reactivos que contienen monómero de poliisocianato, dado que sustancias y preparaciones que contienen, por ejemplo, más de 0.1% de TDI libre están cubiertas por la legislación de materiales peligrosos y tienen por ello que ser identificadas en la etiqueta. La obligación a este respecto se relaciona con medidas especiales de empaque y transporte. El uso de adhesivos de poliuretano no está libre de problemas, porque los monómeros de diisocianato son tóxicos, irritantes y sensibilizantes. Esto indica que durante la manufactura de composiciones de poliuretano, es esencial asegurar que no se excede la concentración máxima permisible de isocianatos, la cual depende de sus presiones de vapor. La Comisión MAK (la Comisión Alemana para la Investigación de Peligros para la Salud de Compuestos Químicos en el Area de Trabajo) ha clasificado también diferentes monómeros de isocianato, bajo la categoría 3 "sustancias de las que se sospecha justificadamente tienen potencial cancerígeno" en la sección III (Carcinogenic Chemicals in the Work Area) de la lista MAK.

De manera inversa, si el contenido de diisocianato del adhesivo es muy bajo (<0.1% en peso), el etiquetado de peligro puede no ser obligatorio.

Una de las posibles vías para producir poliuretanos reactivos con un contenido bajo de monómero de diisocianato libre, es mediante la reacción de un componente de diol con un exceso estequiométrico de monómero de diisocianato, para formar un prepolímero, y a continuación retiro mediante destilación del monómero de diisocianato que no reaccionó.

Este procedimiento ha sido el estado de la técnica por décadas. Por ejemplo, los documentos EP 1241197, DE 4232 015, DE 4140660, DE 3739261 y WO 2001/040342 describen la manufactura de prepolímeros con grupos funcionales isocianato, que tienen un bajo contenido de monómero residual, usando uno o más evaporadores de película delgada y/o evaporadores de ruta corta.

Una de las posibles vías para producir prepolímeros con un bajo contenido de monómero es usar aquellos denominados comúnmente diisocianatos asimétricos, es decir diisocianatos que tienen grupos NCO con diferentes

reactividades.

Por ejemplo, los prepolímeros terminados en NCO con un contenido de monómero de diisocianato libre, son descritos en los documentos WO 1993/009158, US 2008/0306176, WO 2003/006521, WO 2003/051951 y US 2014/0364527.

- 5 Como se verá a partir de los ejemplos presentados, diferentes productos tienen bajos contenidos de monómero de diisocianato (en algunos casos <0.1%), pero debido a la baja relación NCO/OH requerida para obtener esos valores, la viscosidad final de dichos prepolímeros es considerablemente mayor que la de los prepolímeros análogos obtenidos mediante uso de mayores relaciones NCO/OH, siguiendo el retiro del monómero libre mediante destilación o extracción con un no solvente del prepolímero. También existen diferentes limitaciones
10 sobre el contenido máximo de grupos NCO terminales que puede ser obtenido con dichos prepolímeros, dado que el uso de bajas relaciones NCO/OH implica un menor contenido final de grupos NCO.

Los adhesivos de PU más comunes para empaques flexibles en el mercado, usan TDI o MDI como monómero de diisocianato.

- 15 Uno de los problemas típicos de los adhesivos convencionales es el olor característico originado por el adhesivo, que es transferido al empaque del alimento. El proceso de retiro del monómero libre ayuda a la formación de un prepolímero, que es prácticamente libre de ingredientes volátiles, y por ello es inodoro.

- Los adhesivos de poliuretano convencionales, basados en la reacción entre un prepolímero de isocianato y un poliéster, tienen típicamente las características de contener ésteres cíclicos, que se derivan del proceso de producción de poliésteres y así están presentes primero en el adhesivo y a continuación en el empaque, son
20 impurezas inevitables. Dichas impurezas no están listadas en la regulación 10/2011/EC, que gobierna los materiales destinados a entrar en contacto con alimentos, y por ello requieren costosas y complicadas evaluaciones de riesgo y evaluaciones toxicológicas.

Descripción de la invención

- 25 La presente invención suministra un adhesivo de laminación libre de solvente de un componente, caracterizado por baja viscosidad a temperatura ambiente, y adecuado para aplicación en capas delgadas a grandes áreas de sustrato. El adhesivo exhibe buena adhesión inicial a los sustratos y un rápido aumento en la adhesión. La capa de adhesivo contiene la mínima cantidad posible de ingredientes "fisiológicamente indeseables" tales como aminas aromáticas y ésteres cíclicos. Además, el adhesivo es estable bajo condiciones normales de almacenamiento.

- 30 El contenido de amina aromática primaria (PAA) en el adhesivo de acuerdo con la invención, está por debajo del límite de detección del método de análisis, inmediatamente después de la fabricación del empaque. Además, a diferencia de los productos convencionales, no existen limitaciones sobre la vida útil del producto empacado, debidas a la ruptura del polímero, de acuerdo con la regulación 10/2011/EC que gobierna los materiales destinados a entrar en contacto con alimentos.

- 35 Por ello, la invención se relaciona con un adhesivo de laminación de poliuretano 1K reactivo libre de solvente, que tiene grupos terminales reactivos frente a isocianato, con un bajo contenido de monómero de diisocianato libre. "Bajo contenido de monómero de diisocianato" significa aquí una concentración inicial de monómero de diisocianato menor a 0.1%. La fracción en peso del monómero de diisocianato es determinada por GC, HPLC o GPC.

- 40 El adhesivo de poliuretano de acuerdo con la invención, caracterizado por una viscosidad a 40°C que varía de 800 mPas a 20000 mPas, preferiblemente de 1000 mPas a 10000 mPas, más preferiblemente de 2000 mPas a 7000 mPas, es obtenido mediante un proceso que comprende:

- 45 A) reacción de un diisocianato con una mezcla de polioles que consiste en 50-90% de polietilén glicoles que tienen un peso molecular inferior a 600 g/mol y 10-50% p/p de polipropilén glicoles que tienen un peso molecular <5000 g/mol en una relación NCO/OH mayor a 2.5, opcionalmente usando un catalizador y opcionalmente usando un compuesto ácido para obtener un prepolímero terminado en NCO;

B) sometimiento del prepolímero terminado en NCO obtenido en la etapa A) a una o más etapas de ebullición usando una serie de uno o más evaporadores de capa delgada y evaporadores de ruta corta.

La etapa A es ejecutada de acuerdo con procedimientos y condiciones operacionales conocidos.

- 50 Los isocianatos adecuados para la preparación del prepolímero terminado en NCO comprenden toluen diisocianato (TDI) y mezclas de isómeros de ellos, difenil metano diisocianato (MDI) y mezclas de isómeros de él, 1,5-naftalen diisocianato (NDI), tetrametil xililén diisocianato (TMXDI), isoforon diisocianato (IPDI) y mezclas de isómeros de

ellos, 1,6-hexano diisocianato (HDI), xilileno diisocianato (XDI), metano dicitclohexil diisocianato y mezclas de isómeros de ellos.

5 En particular los monómeros de diisocianato más adecuados son monómeros de diisocianatos aromáticos, que son preferidos por su mayor reactividad y menor coste en el mercado, tales como tolueno diisocianato (TDI) y mezclas de isómeros de él, difenil metano diisocianato (MDI) y mezclas de isómeros de él, y 1,5-naftaleno diisocianato (NDI).

Los polioles adecuados son poliéter polioles, poliéster polioles y poliéter-poliéster polioles con 2 a 3 grupos funcionales hidroxilo y un peso molecular que varía de 200 a 5000, preferiblemente de 200 a 2000, más preferiblemente de 200 a 1000.

10 El componente B consiste preferiblemente en una mezcla de poliéter polioles obtenida mediante polimerización de óxido de etileno y/u óxido de propileno. En particular, son adecuados polietileno glicoles (PEG), polipropileno glicoles (PPG) y copolímeros aleatorios o de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, con pesos moleculares <2000 g/mol.

15 Bajo la condición de reacción descrita, cuanto menor es el promedio de peso molecular de los polioles usados, mayor es el valor de los grupos NCO reactivos presentes en el prepolímero final. Este índice es muy importante, porque determina la reactividad del prepolímero y por ello la tasa de entrecruzamiento del sistema adhesivo final, dado que cuanto mayor es el % de NCO, mayor es la reactividad. Del mismo modo, se sabe que usando polioles líquidos, (es decir polioles que no presentan cristalinidad a temperatura ambiente) con 2 grupos funcionales, la viscosidad final del prepolímero terminado en NCO obtenido usando una relación NCO/OH >2.5 y retirando a
20 continuación el monómero libre, mediante destilación, es inversamente proporcional al promedio de peso molecular de los polioles usados (por lo menos en el intervalo de interés de acuerdo con la invención para polioles que varían de 200 a 4000 g/mol), debido al mayor contenido de grupos uretano presentes que generan interacciones Van der Waals y puentes de hidrógeno entre las moléculas de polímero. En particular, los prepolímeros de poliuretano obtenidos mediante reacción de TDI con polipropileno glicoles que tienen un MW de
25 400 g/mol, después del retiro mediante destilación del diisocianato que no reaccionó, tienen una viscosidad de 30000 mPas a 40°C y %NCO=9.5%, mientras los análogos obtenidos a partir de PPG con un MW de 2000 g/mol tienen una viscosidad de 4000 mPas a 40°C y %NCO=3.5%.

Los polietileno glicoles con MW>600 son sólidos a temperatura ambiente, porque las cadenas de polímero forman dominios cristalinos autoalineados, mientras los polipropileno glicoles son líquidos incluso a pesos moleculares>8000 g/mol. Los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO preparados de acuerdo con la invención, obtenidos a partir de polietileno glicoles con un MW > 1000 g/mol, son sólidos a temperatura ambiente por la misma razón. Sin embargo, los prepolímeros de poliuretano terminados en NCO obtenidos a partir de polietileno glicoles con un MW <600 g/mol son menos viscosos que aquellos obtenidos a partir de polipropileno glicoles; por ejemplo, un prepolímero de poliuretano obtenido mediante reacción de TDI con PEG que tiene un MW
35 de 400 g/mol, después del retiro mediante destilación del diisocianato que no reaccionó, tiene una viscosidad de 5000 mPas a 40°C y %NCO=10.5%.

Los poliéter polioles obtenidos a partir de EO son fuertemente higroscópicos e hidrofílicos, e incluso temporalmente solubles en agua (una vez en el agua, el material reacciona para formar una poliurea insoluble), mientras los poliéter polioles obtenidos a partir de PO son hidrófobos; los correspondientes prepolímeros terminados en NCO poseen características similares. La tasa de entrecruzamiento en sistemas 1K con grupos reactivos frente a isocianato depende de la tasa de reacción entre los grupos NCO y agua que, en sistemas viscosos no mixtos, es controlada no sólo por la reactividad termodinámica del grupo NCO con agua, sino también por la tasa de difusión de agua en la matriz de polímero. La tasa de difusión de agua en la matriz de polímero es por ello mayor en sistemas hidrofílicos que en hidrófobos. Además, los sistemas altamente hidrofílicos presentan
45 el inconveniente de ser altamente sensibles a la humedad atmosférica, que por ello afecta las propiedades mecánicas del sistema adhesivo. Los prepolímeros obtenidos a partir de poliéteres de PO completamente entrecruzados son más flexibles, mientras los prepolímeros obtenidos a partir de poliéteres de EO son más rígidos, y por ello menos adecuados para el uso como sistemas adhesivos para empaques flexibles.

El balance de todas estas propiedades permite la preparación de un adhesivo de poliuretano reactivo, terminado en NCO, libre de solvente, con un elevado contenido de grupos reactivos frente a isocianato, con baja viscosidad, excelente adhesión inicial sobre diferentes sustratos, y una buena tasa de entrecruzamiento si se usa como 1K sin el uso de catalizadores.

Se ha hallado que la mezcla ideal con objeto de maximizar todas las características es obtenida usando una mezcla que consiste en:

55 50-90% PEG con MW < 600

ES 2 697 914 T3

10-50% PPG con MW <5000

Puede usarse un copolímero de EO/PO aleatorio o de bloque, con relaciones EO/PO que equilibran las características obtenidas mediante mezcla de homopolímeros PO y EO, en combinación con los polioles precedentes.

5 El prepolímero final así obtenido tiene las siguientes características, después del retiro del monómero libre:

%NCO > 8%

Vx@40°C < 10000 mPas

% de monómero de diisocianato libre < 0.1%

10 El prepolímero puede ser usado "como está" o después de la adición de aditivos tales como promotores de adhesión, reguladores de viscosidad y reología, captosres de agua, agentes antipelado, agentes contra el burbujeo, etc.

En particular es preferible el uso de un promotor de adhesión, incluido entre silanos que contienen grupos que reaccionan con grupos isocianato (tales como 3-aminopropiltriethoxisilano), cuando el sistema adhesivo va a ser usado sobre metal o sustratos metalizados, tales como aluminio.

15 El adhesivo puede ser formulado también con la adición de poliisocianatos de baja viscosidad, tales como trímeros de isocianato HDI (por ejemplo POLURENE MT100, POLURENE MT100LV y POLURENE MT100LLV) y alofanatos HDI, para reducir la viscosidad del sistema final.

20 Los poliéter polioles son producidos mediante reacción de polimerización, con apertura de los respectivos anillos de óxido, usando catalizadores fuertemente básicos tales como KOH o cianuros metálicos. Si el contenido residual de metal alcalino o alcalinotérreo en el polirol es alto, esto puede dar lugar a reacciones secundarias en el grupo NCO, tales como isocianuración. Para prevenir este fenómeno, puede usarse un inhibidor como un ácido prótico, tal como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, fosfatos ácidos tales como dibutil fosfato ácido y dioctil fosfato ácido, y cloruros de ácido tales como cloruro de benzoilo, o agentes metilantes tales como metil p-toluensulfonato.

25 Si se desea, la reacción de formación de uretano puede ser acelerada mediante adición de catalizadores adecuados durante la etapa de preparación.

Los catalizadores adecuados para la reacción de uretanización son conocidos, y comprenden aminas y compuestos organometálicos.

30 Son ejemplos de catalizadores trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetra-metildiamina metil éter, bis(dimetilaminopropil)urea, N-metil o N-etil morfolina, N,N'-dimorfolinodietil éter (DMDEE), N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, N-hidroxiopropilimidazol, 1-azabicyclo-[2,2,0]-octano, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octano (DABCO), alcanolaminas tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil y N-etil dietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N'-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N'-tris-(dialquilaminoalquil)-hexahidrotiazinas tales como N,N',N'-tris/(dimetilaminopropil)-s-hexa-hidrotazina, hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametil amonio, hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos tales como metilato de sodio, sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga, cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo, sales de estaño, tales como dioctato de estaño, dietilhexanoato de estaño, dibutil estaño dilaurato, dibutildilauril estaño mercapturo, compuestos de titanio tales como butilato de titanio (IV),

35 compuestos organometálicos de estaño, plomo, hierro, titanio, bismuto y zirconio, óxidos y sulfuros de estaño y carboxilatos de bismuto. El adhesivo de poliuretano obtenido como se describió anteriormente, caracterizado por un monómero libre inferior a 0.1% en peso ("monómero libre"), no requiere etiquetado de peligros, dado que es completamente seguro para el usuario y no contiene sustancias propensas a migrar desde el empaque al alimento (aminas primarias aromáticas y ésteres cíclicos), incluso cuando el producto empacado tenga una vida útil larga.

45 En los ejemplos abajo se describe en mayor detalle la invención.

El contenido de monómero TDI libre es determinado mediante cromatografía de gases, con estándar interno de acuerdo con ASTM D3432.

El contenido de grupos NCO reactivos es determinado mediante titulación en retroceso, con un exceso de ácido n-butilamina de acuerdo con ASTM D2572.

La viscosidad es determinada mediante viscosímetro Brookfield rotacional modelo LVDVII de acuerdo con ASTM D1084.

Síntesis de prepolímero de poliuretano terminado en NCO

Ejemplo 1

- 5 Se añaden 450 partes de una mezcla de isómeros de toluen diisocianato, aproximadamente 80% de 2,4 toluen diisocianato, a un recipiente de reacción de 1 lt equipado con agitador y condensador de reflujo, que tiene flujo continuo de nitrógeno. Se calienta la mezcla a 40°C y se hacen gotear 350 partes de PEG 400 (polietilen glicol terminado en OH con 2 grupos funcionales y MW 400 g/mol) dentro de la mezcla en 240 minutos bajo agitación, vigilando la temperatura de la mezcla de reacción y ajustando la rata de adición de polioli, para asegurar que nunca supera 50°C.

Al final de la adición, se calienta la mezcla a 60°C por 2 horas hasta que el % de NCO es 18.1%.

El producto así obtenido es destilado en un evaporador de capa delgada, a una presión de aproximadamente 0.1 mbar y una temperatura de 140°C, para retirar el monómero que no reaccionó. Se obtienen 630 partes de un líquido incoloro transparente con las siguientes características:

15	%NCO	10.5%
	Vx@40°C	4500 mPas
	Vx@23°C	40000 mPas
	%TDI	0.04%

Ejemplo 2

- 20 Se añaden 400 partes de una mezcla de isómeros de toluen diisocianato, aproximadamente 80% de 2,4-toluen diisocianato, a un recipiente de reacción de 1 lt equipado con agitador y condensador de reflujo, que tiene flujo continuo de nitrógeno. Se calienta la mezcla a 40°C usando un baño de agua con temperatura constante y se hacen gotear 130 partes de PPG1000 (polipropilen glicol terminado en OH con 2 grupos funcionales y MW 1000 g/mol) dentro de la mezcla en 60 minutos bajo agitación, vigilando la temperatura de la mezcla de reacción y ajustando la rata de adición de polioli para asegurar que nunca excede 50°C.
- 25 Se hacen gotear entonces 260 partes de PEG 400 (polietilen glicol terminado en OH con 2 grupos funcionales y MW 400 g/mol) dentro de la mezcla en 180 minutos, vigilando la temperatura de la mezcla de reacción y ajustando la rata de adición de polioli para asegurar que nunca excede 50°C.

Al final de la adición, se calienta la mezcla a 60°C por 2 horas hasta que el % de NCO es 16.3%.

- 30 El producto resultante es destilado en un evaporador de capa delgada a una presión de aproximadamente 0.1 mbar y una temperatura de 140°C para retirar el monómero que no reaccionó. Se obtienen 650 partes de un líquido incoloro transparente con las siguientes características:

	%NCO	9.5%
	Vx@40°C	4200 mPas
35	Vx@23°C	40300 mPas
	%TDI	0.04%

Ejemplo 3

Se mezcla el prepolímero del ejemplo 1 con 10% en peso de POLURENE MT100LLV (trímero de poliisocianato HDI fabricado por Sapici Spa).

- 40 Se obtiene un líquido incoloro transparente con las siguientes características:

	%NCO	11.5%
	Vx@40°C	3200 mPas
	Vx@23°C	31200 mPas

%TDI 0.04%

%HDI 0.02%

Ejemplo 4

5 Se mezcla el prepolímero del ejemplo 1 con 10% en peso de Tolonate XFLO100 (poliisocianato HDI alofanato fabricado por Vencorex).

Se obtiene un líquido incoloro transparente con las siguientes características:

%NCO 10,2%

Vx@40°C 3000 mPas

Vx@23°C 21200 mPas

10 %TDI 0.04%

%HDI 0.02%

Pruebas de laminación

Las pruebas de laminación fueron realizadas en una máquina de laminación industrial duplex, para adhesivos libres de solvente.

15 El adhesivo de un componente de acuerdo con la presente invención fue calentado a 45°C y aplicado a película plástica con peso de 2 g/m². El promedio de velocidad de laminación fue 350 m/min.

Las películas plásticas laminadas son:

- 20 µm poliéster/aluminio con unión previa (película PET-ALU)

- 50 µm polietileno (película PE)

20 - 50 µm polipropileno fundido (película CPP)

- 16 µm nylon (película OPA).

Medición de fuerza de unión de laminado (BS) y fuerza de sellado en caliente (HSS)

La fuerza de unión y fuerza de sellado en caliente del laminado fueron medidas sobre un espesor de espécimen de 15 mm con un dinamómetro Zwick Roell BDO-FB0.5TH (velocidad transversal: 100 mm/min).

25 Abreviaturas: BS significa Fuerza de Unión; HSS significa Fuerza de Sellado en Caliente; A1 significa adhesivo de acuerdo con Ejemplo 1; A2 (objeto de la invención) significa adhesivo (un componente, libre de solvente, con monómero libre <0.1% (en peso)) de acuerdo con Ejemplo 2; A3 significa adhesivo de acuerdo con Ejemplo 3; A4 significa adhesivo de acuerdo con Ejemplo 4; A5 significa Polurene FP133B/FP412S, un adhesivo convencional (dos componentes, libre de solvente, con monómero libre >1% (en peso)), usado como un ejemplo comparativo porque la tecnología de dos componentes es la más ampliamente usada en una escala industrial, y constituye el estado de la técnica en laminación con adhesivos libres de solvente de película/película y película/aluminio para empaques flexibles; Ind significa "no deslaminable".

30

Tabla 1

Tiempo de entrecruzamiento	Después de 1 día (40°C)	Después de 4 días (T _{amb})	Después de 7 días (T _{amb})	
Adhesivo	BS	BS	BS	HSS
	Laminado: PET-ALU/PE			
A1	1.3	1.5	1.5	10.2
A2	4.3	3.8	3.8	51
A3	1.5	1.7	1.8	13.1
A4	1.3	1.4	1.5	12.2

ES 2 697 914 T3

A5	3.6	4.1	4.1	40.2
Adhesivo	BS	BS	BS	HSS
	Laminado: ALU-PET/PE			
A1	Ind (E11)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	49.5
A2	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	52
A3	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	49.0
A4	3.7	3.9	3.9	49.9
A5	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	46
	Laminado: PET-ALU/PPP			
A1	1.3	1.4	1.2	19.9
A2	2.2	2.3	2.3	24.1
A3	1.2	1.3	1.3	20.1
A4	1.3	1.4	1.4	22.3
A5	2.9	3.4	3.8	25.4
	Laminado: ALU-PET/PPP			
A1	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	40.5
A2	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	45.5
A3	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	45.1
A4	1.0	1.5	1.7	39.8
A5	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	Ind (Extensión PE)	34.6

Los resultados están expresados en N/15 mm.

Prueba de migración de amina aromática primaria (PAA)

5 Abreviaturas: A1 significa adhesivo de acuerdo con Ejemplo 1; A2 (objeto de la invención) significa adhesivo (un componente, libre de solvente, con monómero libre <0.1% (en peso)), de acuerdo con Ejemplo 2; A3 significa adhesivo de acuerdo con Ejemplo 3; A4 significa adhesivo de acuerdo con EJEMPLO 4; A5 significa Polurene FP133B/FP412S, un adhesivo convencional (dos componentes, libre de solvente, con monómero libre >1% (en peso)).

10 Tiempo de extracción: los laminados de OPA/PE fueron cerrados para formar una envoltura con simulante de ácido acético 3% (100 ml a 400 cm² de área de laminado); las aminas primarias aromáticas fueron determinadas de acuerdo con el método descrito en BGVV recomendación XXVIII (µg de anilina/100 ml de simulante) bajo la condición de extracción, especificada por el método, de 2 h a 70°C.

Como es requerido por la regulación 10/2011/EC, los laminados fueron probados también respecto a la condición de tiempo/temperatura de 10 días a 60°C para simular una vida útil de laminado que excede meses.

15 De acuerdo con la recomendación BGVV XXVIII, el laminado es libre de PAA si el valor medido es inferior a 0.2 µg de clorhidrato de anilina/100 ml de simulante (2 ppb).

Tabla 2

Concentración de PAA que migró (ppb)	
	Condiciones t/T: 10 días a 60°C
	Condiciones t/T: 2 h a 70°C

ES 2 697 914 T3

Simulante	Acido acético 3%		Acido acético 3%		Agua		Etanol 10%	
	A1-2-3-4	A5	A1-2-3-4	A5	A1-2-3-4	A5	A1-2-3-4	A5
1 día	<1	258						
4 días	<1	18.2						
7 días	<1	8.59						
11 días	<1	<2	<1	60.5	<1	51.4	<1	59.4

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un adhesivo de laminación de poliuretano 1K reactivo, libre de solvente, que comprende un prepolímero terminado en NCO que tiene grupos isocianato reactivos, contenido de monómero de diisocianato libre inferior a 0.1% en peso y caracterizado por viscosidad a 40°C que varía de 800 mPas a 20000 mPas, donde dicho adhesivo de poliuretano es obtenido mediante un proceso que comprende:
- A. Reacción entre un monómero de diisocianato y una mezcla de polioles que consiste en 50-90% p/p de polietilen glicoles con peso molecular < 600 g/mol y de 10 a 50% p/p de polipropilen glicoles con peso molecular <5000 g/mol, en una relación NCO/OH mayor a 2.5, opcionalmente en presencia de un catalizador y opcionalmente en presencia de un compuesto ácido, para obtener un prepolímero terminado en NCO;
- 10 B. sometimiento del prepolímero terminado en NCO obtenido en el paso A a uno o más pasos de ebullición usando una serie de uno o más evaporadores de capa delgada y evaporadores moleculares.
- 15 2. Un adhesivo de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 en el que los monómeros de diisocianato son seleccionados de entre toluen diisocianato (TDI) y mezclas de isómeros de él, difenil metano diisocianato (MDI) y mezclas de isómeros de él, 1,5-naftalen diisocianato (NDI), tetrametil xililen diisocianato (TMXDI), isoforon diisocianato (IPDI) y mezclas de isómeros de ellos, 1,6-hexano diisocianato (HDI), xililen diisocianato (XDI), metano dicitclohexil diisocianato y mezclas de isómeros de ellos.
3. Un adhesivo de poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que los monómeros de diisocianato son monómeros de diisocianato aromático, preferiblemente isómeros de toluen diisocianato (TDI), 2,4'- y 4,4'- difenil metano diisocianato (MDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI).
- 20 4. Un adhesivo de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que el prepolímero tiene las siguientes características:
- | | |
|----------------------------------|--------------|
| %NCO | > 8% |
| Vx@40°C | < 10000 mPas |
| % monómero de diisocianato libre | <0.1% p/p. |