

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 200**

51 Int. Cl.:

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2012 PCT/JP2012/065227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173182**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012 E 12801408 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2671931**

54 Título: **Composición adhesiva con alto contenido en sólidos**

30 Prioridad:

17.06.2011 JP 2011135146

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

08.11.2019

73 Titular/es:

**DIC GRAPHICS CORPORATION (100.0%)
7-20 Nihonbashi 3-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8233, JP**

72 Inventor/es:

**KIMURA RYOUJI;
OSANAI KIYOSHI y
HAMASUNA YUTAKA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 730 200 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

Composición adhesiva con alto contenido en sólidos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición adhesiva con alto contenido en sólidos, en particular, se refiere a una composición adhesiva con alto contenido en sólidos contenida en adhesivos utilizados para pegar películas plásticas, láminas metálicas, hojas de papel y otros materiales para envasado de alimentos y aplicaciones industriales. .

Antecedentes de la técnica

10 Los adhesivos de laminación se han utilizado ampliamente para unir materiales que se van a laminar, tales como una variedad de películas, láminas metálicas y hojas, para impartir capacidad de designar, funcionalidad, propiedades de conservación, conveniencia y capacidad de transporte a envases de alimentos y productos industriales.

15 Los convertidores de empaques blandos se enfrentan a cambios recientes en la industria de los empaques blandos, tal como las regulaciones sobre descarga de VOC debido a una enmienda en la Ley de Control de Contaminación del Aire y una reducción requerida en la emisión de CO₂ de acuerdo con la huella de carbono (visualización) como parte de una evaluación del ciclo de vida. Por lo tanto, se ha exigido el desarrollo de un adhesivo de laminación que pueda contribuir a la conservación de recursos y energía y una reducción de los costes.

20 Los estudios sobre adhesivos sin disolventes y adhesivos altos en sólidos para desarrollar un adhesivo de laminación que permite la conservación de recursos y energía y una reducción en los costes han llamado la atención. Se conoce una composición curable de dos componentes para un adhesivo laminador con base en solventes, la composición que contiene un componente de poliol como ingrediente primario y un componente de poliisocianato como agente de curado (por ejemplo, véase la Literatura de Patentes 1). En general, los adhesivos sin solventes exhiben una cohesión inicial pequeña en comparación con los adhesivos solventes, tienen problemas, como causar fácilmente una apariencia desagradable e implican el uso de una máquina especializada; por lo tanto, los adhesivos sin solventes no se han utilizado ampliamente. Se conoce un adhesivo alto en sólido que tiene mejoras en la cohesión inicial y en las propiedades físicas después de curarse y se puede aplicar con un contenido de sólidos de hasta el 40% (por ejemplo, véase la Literatura de Patentes 2); sin embargo, la presente invención pretende proporcionar un adhesivo alto en sólido con un contenido de sólidos más alto. Para realizar la aplicación de un adhesivo que tiene un alto contenido de sólidos, el peso molecular de una resina adhesiva debe reducirse aún más; en este caso, la adhesión inicial inmediatamente después de un proceso de laminación disminuye significativamente y se producen problemas, tal como la aparición de túneles (unión defectuosa de películas) y una disminución en la vida útil (vida útil después de la adición de un agente curable) debido al alto contenido en sólidos. Aún está en desarrollo un adhesivo que contiene una mezcla líquida con un contenido de sólidos no inferior al 50%, que muestra una alta adhesión inicial inmediatamente después de un proceso de laminación y una alta adhesión en un estado normal, y que muestra una excelente resistencia a la ebullición y la retorta.

40 El estudio de la presente invención se ha llevado a cabo para proporcionar una composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación y una técnica de laminación que implica el uso de la composición curable de dos componentes, pudiendo aplicarse la composición curable de dos componentes con no menos del 50% en masa de un contenido de no volátiles, teniendo una adhesión inicial que previene la aparición de túneles después de un proceso de laminación, teniendo una alta adhesión en un estado normal y estando libre de problemas tal como la deslaminación después de la esterilización a alta temperatura, tal como tratamientos de ebullición y retorta.

Literatura de patentes 1: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. 2003-129024

Literatura de patentes 2: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. 2005-298588

45 Sumario de la invención

Problemas que va a resolver la invención

50 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación y una técnica de laminación que implica el uso de la composición curable de dos componentes, pudiendo aplicarse la composición curable de dos componentes con no menos del 50% en masa de un contenido de no volátiles, que exhibe excelentes propiedades de laminación y que está libre de problemas, tal como la deslaminación después de la esterilización a alta temperatura, como los tratamientos de ebullición y retorta.

Medios para resolver los problemas

Se ha encontrado que el objetivo mencionado anteriormente se logra mediante una composición curable de dos

componentes para un adhesivo de laminación, donde la composición curable de dos componentes contiene un componente de poliéster poliol como ingrediente primario y un componente de poliisocianato como agente de curado, siendo el ingrediente primario una cierta cantidad de un poliéster poliol específico. La presente invención se ha logrado a través de este hallazgo.

- 5 En particular, la presente invención proporciona una composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación, pudiendo aplicarse la composición curable de dos componentes con no menos del 50% en masa de un contenido de no volátiles, que comprende un componente de poliéster poliol como un ingrediente primario y un componente de poliisocianato como agente de curado, en la que el componente de poliéster poliol se sintetiza a partir de al menos uno de un ácido policarboxílico y un anhídrido policarboxílico, contiene un anillo aromático derivado de al menos uno de ácido ortoftálico y anhídrido ftálico (en lo sucesivo denominado "OPA") en una cantidad no inferior a 2,0 milimoles por gramo (en lo sucesivo, "unidades de mmol/g") de contenido de sólidos, y tiene un peso molecular promedio en número de no más de 4.000.

Ventajas

- 15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación y una técnica de laminación que implica el uso de la composición curable de dos componentes, pudiendo aplicarse la composición curable de dos componentes con no menos del 50% en masa de un contenido de no volátiles, que tiene una adhesión inicial que previene la aparición de túneles después de un proceso de laminación, y que está libre de problemas como la deslaminación después de la esterilización a alta temperatura, tal como los tratamientos de ebullición y autoclave.

20 Descripción de las realizaciones

La presente invención se describirá ahora en detalle.

- 25 La composición curable en dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención contiene un componente de poliéster poliol como ingrediente primario y un componente de poliisocianato como agente de curado; el componente de poliéster poliol como el ingrediente primario se sintetiza a partir de un ácido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico y contiene un anillo aromático derivado de ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) en una cantidad de no menos de 2,0 mmol por gramo de contenido sólido, y el componente de poliéster poliol como el ingrediente primario tiene un peso molecular promedio en número de no más de 4.000.

- 30 La composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención se usa en un campo técnico de laminación en seco en el que un adhesivo aplicado a una superficie de un material se seca para evaporar un solvente y luego se lamina otro material sobre la misma mientras se calienta con aplicación de presión.

- 35 La composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención permite la unión de películas apropiadas sin restricción y permite la producción de películas laminadas que tienen características adecuadas para aplicaciones; por lo tanto, tal composición curable de dos componentes puede ser ampliamente utilizada en la producción de materiales para empaqueo de alimentos que necesitan tener una alta calidad.

- 40 La composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención debe satisfacer los siguientes requisitos: (1) adhesión inicial para prevenir la tunelización que es una unión defectuosa causada inmediatamente después de un proceso de laminación, (2) alta adhesión a varias películas plásticas, películas metalizadas y láminas metálicas en un estado normal, y (3) alta resistencia a la ebullición y el autoclave para prevenir la deslaminación durante la esterilización a alta temperatura, tal como los tratamientos de ebullición y retorta. Para satisfacer estos requisitos, se utiliza un adhesivo de poliuretano curable de dos componentes que contiene un ingrediente primario y un agente de curado como un adhesivo para laminación en seco.

La composición curable en dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención contiene un componente de poliéster poliol como el ingrediente primario.

- 45 En particular, se usa ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) como material de partida de poliéster poliol que es el ingrediente primario de la composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención.

El ácido ortoftálico es el ácido 1,2-bencenodicarboxílico.

El anhídrido ftálico (OPA) es el anhídrido del ácido 1,2-bencenodicarboxílico.

- 50 El uso de ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) como material de partida en la síntesis de poliéster puede disminuir la viscosidad de la composición sin una reducción en la cohesión inicial de la composición. Además, la vida útil (vida de uso) después de la adición de un agente de curado (descrito más adelante) se puede prolongar en comparación con un caso en el que se usa ácido isoftálico (IPA) o ácido tereftálico (TPA), que se emplean típicamente.

Además, una resina de poliéster sintetizada a partir de anhídrido ftálico (OPA) muestra una interacción intermolecular débil en un solvente en comparación con una resina de poliéster sintetizada a partir de IPA o TPA, lo que conduce a una disminución en la viscosidad de la composición.

5 El componente de poliéster polioliol como el ingrediente primario se sintetiza a partir de un ácido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico y contiene un anillo aromático derivado de ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) en una cantidad no inferior a 2,0 mmol, y preferiblemente de 2,5 a 4,5 mmol por gramo de contenido sólido; el componente de poliéster polioliol tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número no mayor a 4000. El componente de poliéster polioliol sintetizado a partir de un ácido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico y que contiene un anillo aromático (2,0 mmol por gramo de contenido sólido) derivado del ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) puede
10 mantener una solución de polioliol en un estado estable sin cristalización y con una viscosidad preferida; además, tal componente de poliéster polioliol imparte resistencia a una película laminada formada a través de la laminación con la composición adhesiva e imparte resistencias de ebullición y retorta a una bolsa producida a partir de la película laminada. El componente de poliéster polioliol sintetizado a partir de un ácido policarboxílico o un anhídrido policarboxílico y que contiene un anillo aromático (2,5 a 4,5 mmol por gramo de contenido sólido) derivado del ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) mejora aún más la resistencia al cizallamiento inicial inmediatamente después de un proceso de laminación y la adhesión en un estado normal después del envejecimiento de un laminado; además, dicho componente de poliéster polioliol también contribuye a una mejora en las resistencias de ebullición y retorta de una bolsa producida con la composición adhesiva.
15

20 Los agentes de curado empleados generalmente se pueden usar como el agente de curado contenido en la composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención; los ejemplos de dicho agente de curado incluyen poliisocianato orgánico polifuncional que tiene una estructura de unión tal como un aducto producido como un resultado de agregar diisocianato orgánico (3 mol) a trimetilolpropano (1 mol), un biuret producido como resultado de una reacción del agua (1 mol) con diisocianato orgánico (3 mol), o un isocianurato producido mediante polimerización de diisocianato orgánico (3 mol); y compuestos de poliisocianato de poliuretano obtenidos mediante una reacción de poliéster polioliol, poliéter polioliol y, opcionalmente, polioliol de bajo peso molecular con poliisocianato.
25

En el caso donde la viscosidad de una mezcla del ingrediente primario y el agente de curado con un contenido de sólidos no inferior al 50% se mida a 25°C con una taza Zahn # 3, el resultado de la medición está preferiblemente en el intervalo de 13 a 30 segundos, y más preferiblemente de 13 a 20 segundos.

30 La resina de poliéster contenida en la composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de la presente invención se sintetiza a través de una reacción de un ácido polibásico con un alcohol polihídrico y contiene ácido ortoftálico o anhídrido ftálico (OPA) como ácido aromático en una cantidad de no menos de 2,0 mmol por gramo de contenido sólido; y la resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de no más de 4.000. También se puede usar cualquier otro ácido polibásico.

35 Los ejemplos de los ácidos polibásicos conocidos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido naftálico, ácido bifenildicarboxílico, ácido 1,2-bis(fenoxi)etano-p,p'-dicarboxílico, y anhídridos o derivados formadores de éster de estos ácidos dicarboxílicos; y ácido p-hidroxibenzoico, ácido p-(2-hidroxietoxi)benzoico y derivados formadores de éster o ácidos dímeros de estos ácidos dihidroxicarboxílicos. Estos ácidos polibásicos se pueden usar solos o en combinación.
40

Se puede usar cualquier alcohol polihídrico conocido. Los ejemplos específicos de un alcohol polihídrico incluyen glicoles tales como etilen glicol, propilen glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, metilpentanodiol, dimetilbutanodiol, butiletilpropanodiol, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, bishidroxietoxibenceno, 1,4 ciclohexanodiol, 1,4 ciclohexanodimetanol, trietilen glicol, policaprolactona diol, dímero diol, bisfenol A y bisfenol A hidrogenado; poliésteres producidos a través de la polimerización por apertura de anillo de compuestos de ésteres cíclicos, tales como propiolactona, butirolactona, ε-caprolactona, δ-valerolactona y β-metil-δ-valerolactona; y poliéteres producidos a partir de la polimerización por adición de uno o más monómeros que incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, epiclorhidrina, tetrahidrofurano y ciclohexileno de la manera habitual con la ayuda de uno o más compuestos que contienen dos átomos de hidrógeno activos como iniciador, por ejemplo, etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, propilen glicol, trimetilen glicol, 1,3 butanodiol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol y neopentilglicol. Estos alcoholes polihídricos se pueden usar solos o en combinación.
45
50

55 El adhesivo de laminación curable de dos componentes de la presente invención también puede contener un promotor de adhesión. Los ejemplos del promotor de adhesión incluyen agentes de acoplamiento tales como un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanato y un agente de acoplamiento de aluminato; y resina epoxi.

Los ejemplos del agente de acoplamiento de silano incluyen aminosilano tal como γ-aminopropiltrióxidosilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano, N-β(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, N-β(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetil

dimetoxisilano, y N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano; epoxisilano tal como β -(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, y γ -glicidoxipropiltriatoxisilano; vinilsilano tal como vinil tris(β -metoxietoxi)silano, viniltriatoxisilano, viniltrimetoxisilano, y γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano; hexametildisilazano; y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano.

- 5 [Los ejemplos del agente de acoplamiento de titanato incluyen tetraisopropoxi titanio, tetra-n-butoxi titanio, dímero de titanato de butilo, titanato de tetrastearilo, acetilacetato de titanio, lactato de titanio, titanato de tetraoctilenglicol, lactato de titanio, y tetra estearoxi titanio.

Los ejemplos de la resina epoxi incluyen una variedad de resinas epoxi disponibles comercialmente, tales como resina epoxi tipo bisfenol A-epiclorhidrina (epi-bis), resina epoxi tipo novolak, resina epoxi tipo β -metilepiclorhidrina, resina epoxi tipo oxirano cíclico, resina epoxi tipo glicidil éter, resina epoxi tipo éster glicídico, resina epoxi tipo poliglicol éter, resina epoxi tipo glicol éter, resina epoxi tipo éster de ácido graso de epoxidación, resina epoxi tipo éster de ácido policarboxílico, resina epoxi tipo aminoglicidilo y resina epoxi tipo resorcinol.

10 El adhesivo de laminación puede contener además anhídridos de ácido típicos para mejorar la resistencia a los ácidos de una capa de adhesivo. Los ejemplos de los anhídridos de ácido incluyen anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido HET, anhídrido himico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido del ácido tetracarboxílico benzofenona, dianhídrido 2,3,6,7-naftaleno tetracarboxílico y anhídrido 5- (2,5-oxotetrahidrofuril)-3-metil-3-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico.

15 Los ejemplos de un diluyente utilizable incluyen ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de cellosolve; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, isobutil cetona y ciclohexanona; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloruro de etileno; dimetilsulfóxido; y dimetil sulfoamida. Entre estos, un diluyente preferido es normalmente acetato de etilo.

20 El adhesivo se puede aplicar mediante cualquier técnica de aplicación tradicional y normalmente se aplica mediante una técnica que implica el uso de un rodillo de huecograbado. El adhesivo se aplica en una cantidad que varía de 1,5 a 5 g/m², y preferiblemente de 2 a 4 g/m² en una base sólida.

Ejemplos

Aunque los detalles y ventajas de la presente invención se describirán ahora más específicamente con referencia a los Ejemplos, la presente invención no se limita a los mismos. El término "parte" aquí se refiere a "parte en peso".

30 [Ejemplo 1 de preparación] Preparación de polioliol A-1

(Ácido ftálico: OPA, contenido aromático: 3,0 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular Mn = 1.500)

Se colocaron anhídrido ftálico (40,5 partes), ácido sebácico (21,5 partes), etilen glicol (11,4 partes), y neopentilglicol (26,6 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol A-1.

[Ejemplo 2 de preparación] Preparación de polioliol A-2

40 (Ácido ftálico: OPA, contenido aromático: 3,5 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular Mn = 1.500)

Se colocaron anhídrido ftálico (47,8 partes), ácido sebácico (13,4 partes), etilen glicol (11,7 partes), y neopentilglicol (27,1 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol A-2.

[Ejemplo 3 de preparación] Preparación de polioliol A-3

(Ácido ftálico: OPA, contenido aromático: 2,5 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular Mn = 1.500)

50 Se colocaron anhídrido ftálico (33,6 partes), ácido sebácico (29,1 partes), etilen glicol (11,2 partes), y neopentilglicol (26,1 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del

recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol A-3.

[Ejemplo 4 de preparación] Preparación de polioliol A-4

5 (Ácido ftálico: OPA, contenido aromático: 2,0 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular $M_n = 4.000$)

Se colocaron anhídrido ftálico (26,6 partes), ácido sebácico (39,2 partes), etilen glicol (10,3 partes), y neopentilglicol (23,9 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del
10 recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol A-4.

[Ejemplo 5 de preparación] Preparación de polioliol B

(Ácido ftálico: OPA, contenido aromático: 1,8 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular $M_n = 1.500$)

15 Se colocaron anhídrido ftálico (24,0 partes), ácido sebácico (39,9 partes), etilen glicol (10,9 partes), y neopentilglicol (25,2 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del
20 recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol B.

[Ejemplo 6 de preparación] Preparación de polioliol C

(Ácido ftálico: OPA, contenido aromático: 2,5 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular $M_n = 5.000$)

25 Se colocaron anhídrido ftálico (33,4 partes), ácido sebácico (32,5 partes), etilen glicol (11,5 partes), y neopentilglicol (22,6 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del
30 recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol C.

[Ejemplo 7 de preparación] Preparación de polioliol D

(Ácido ftálico: TPA, contenido aromático: 3,0 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular $M_n = 1.500$)

35 Se colocaron ácido tereftálico (43,9 partes), ácido sebácico (19,8 partes), etilen glicol (10,9 partes), y neopentilglicol (25,4 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del
recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol D.

40 **[Ejemplo 8 de preparación] Preparación de polioliol E**

(Ácido ftálico: IPA, contenido aromático: 3,0 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular $M_n = 1.500$)

Se colocaron ácido isoftálico (43,9 partes), ácido sebácico (19,8 partes), etilen glicol (10,9 partes), y neopentilglicol (25,4 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de
45 manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioliol. El poliéster polioliol se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioliol E.

[Ejemplo 9 de preparación] Preparación de polioliol F

50 (Ácido ftálico: TPA/IPA = 45/55, contenido aromático: 3,0 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular $M_n = 1.500$)

5 Se colocaron ácido tereftálico (19,8 partes), ácido isoftálico (24,1 partes), ácido sebácico (19,8 partes), etilen glicol (10,9 partes), y neopentilglicol (25,4 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2.0 mgKOH/g para producir un poliéster polioli. El poliéster polioli se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioli F.

[Ejemplo 10 de preparación] Preparación de polioli G

10 (Ácido ftálico: TPA/IPA = 45/55, contenido aromático: 2,5 mmol/g, resina de poliéster que tiene un peso molecular Mn = 1.500)

15 Se colocaron ácido tereftálico (16,3 partes), ácido isoftálico (19,9 partes), ácido sebácico (28,0 partes), etilen glicol (10,8 partes), y neopentilglicol (25,0 partes) en un recipiente de reacción de poliéster que tiene un agitador, un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, un tubo rectificador y un separador de agua. La temperatura se incrementó gradualmente de manera que la temperatura en la parte superior del tubo rectificador no superó 100°C, y la temperatura interna del recipiente de reacción se mantuvo a 240°C. La esterificación se terminó a un valor ácido de no más de 2,0 mgKOH/g para producir un poliéster polioli. El poliéster polioli se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de no volátiles de 80% para producir un polioli G.

(Ejemplos 1 a 3)

20 Cada una de las soluciones de polioli producidas en los Ejemplos 1 a 3 de Preparación se combinó con Sumidur N-3210 (poliisocianato alifático comercialmente disponible de Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.) como agente de curado en una proporción de grupo hidroxilo: grupo isocianato = 1,0:1,2, y el producto se diluyó con acetato de etilo hasta un contenido de sólidos del 60% para producir una composición adhesiva. La composición adhesiva se aplicó sobre una película ONy (nailon estirado biaxialmente) con un laminador de prueba (disponible comercialmente en Musashino Kikai Co., Ltd.) en una cantidad de aplicación de 3,0 g/m² (contenido de no volátiles) y luego se secó con un secador a una temperatura predeterminada de 70°C para evaporar el solvente diluyente. La superficie adhesiva de la película ONy a la que se había aplicado la composición adhesiva se unió a una película de LLDPE en una película 1 laminada que incluía dos capas de ONy/LLDPE, y se produjo de manera similar una película 2 laminada que incluía dos capas de ONy/LLDPE. Luego, las películas laminadas se envejecieron a 40°C durante 3 días para curar la composición adhesiva, produciendo así películas laminadas, cada una con una estructura de dos capas. Se utilizaron las siguientes películas.

Película ONy: EMBLEM (15 µm) disponible comercialmente de UNITIKA LTD.

Película LLDPE: TUX-HC (60 µm) disponible comercialmente de Mitsui Chemicals Tohcello, Inc.

Película CPP: ZK-93K (70 µm) disponible comercialmente de TORAY ADVANCED FILM Co., Ltd.

(Ejemplos 1 a 6 Comparativos)

35 Excepto que las soluciones de polioli producidas en los Ejemplos 5 a 10 de Preparación se usaron en lugar de las soluciones de polioli producidas en los Ejemplos 1 a 4 de Preparación, las composiciones adhesivas se produjeron como en los Ejemplos 1 a 4, y las películas laminadas que tienen una estructura se prepararon con las composiciones adhesivas de la misma manera que la utilizada en los Ejemplos 1 a 4.

Las películas laminadas producidas que tienen una estructura de dos capas se sometieron a la siguiente evaluación.

40 (1) Estabilidad del producto (apariciencia)

Se observó visualmente cada solución de polioli mantenida a 25°C durante un mes.

Bueno: Retenido

Malo: Nublado (cristalizado)

(2) Viscosidad inicial

45 La viscosidad de cada composición de adhesivo preparada como se describió anteriormente se midió a 25°C con una taza Zahn # 3 en términos del número de segundos.

Buena: No menos de 13 segundos y menos de 20 segundos

Aceptable: No menos de 20 segundos y menos de 30 segundos

Mala: No menos de 30 segundos

ES 2 730 200 T3

(3) Viscosidad después del envejecimiento

La viscosidad de cada composición adhesiva que se había preparado como se describió anteriormente y luego se envejeció a 40°C durante 6 horas se midió a 25°C con una taza Zahn # 3 en términos del número de segundos.

Buena: No menos de 13 segundos y menos de 30 segundos

5 Mala: No menos de 30 segundos

(4) Resistencia inicial al cizallamiento

Cada película inmediatamente después de un proceso de laminación bajo las siguientes condiciones se sometió a una medición de la resistencia al cizallamiento con un medidor de tracción a una temperatura ambiente de 25°C y una velocidad de desprendimiento de 5 mm/min.

10 Buena: No menos de aproximadamente 1 N/225mm²

Mala: Menos de aproximadamente 1 N/225mm²

(5) Adhesión en estado normal.

15 Cada película 1 laminada después del envejecimiento se sometió a una prueba de pelado en T con un medidor de tracción a una temperatura ambiente de 25°C y una tasa de pelado de 300 mm/min para determinar la resistencia a la tracción, y se empleó la resistencia a la tracción obtenida para evaluar la adherencia.

Buena: No menos de 7 N/15mm.

Mala: Menos de 7 N/15mm

(6) Resistencia a ebullición

20 Cada película 1 laminada después del envejecimiento se formó en una bolsa que tenía un tamaño de 120 mm x 120 mm, y se colocaron 70 g de una muestra de alimento que contenía vinagre, aceite de ensalada y una salsa de carne en una proporción de peso de 1: 1: 1 en la bolsa. La bolsa se hirvió para esterilización a 98°C durante 60 minutos, y luego se evaluó la apariencia de la bolsa mediante observación visual.

Buena: no hay cambio en la apariencia

Mala: Deslaminación

25 (7) Resistencia a la retorta

Cada película 2 laminada después del envejecimiento se formó en una bolsa que tenía un tamaño de 120 mm x 120 mm, y se colocaron 70 g de una muestra de alimento que contenía vinagre, aceite para ensaladas y salsa de carne en una proporción de peso de 1: 1: 1 en la bolsa. La bolsa se calentó al vapor para la esterilización por retorta a 121°C durante 30 minutos, y luego se evaluó la apariencia de la bolsa mediante observación visual.

30 Buena: no hay cambio en la apariencia

Mala: Deslaminación

Los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1

	Ejemplos			
	1	2	3	4
Poliol	A-1	A-2	A-3	A-4
Poliisocianato	H	H	H	H
Tipo y contenido de ácido ftálico en ingrediente primario	OPA=100	OPA=100	OPA=100	OPA=100
Contenido total de ácido ftálico en el ingrediente primario (unidad: mmol / g)	3,0	3,5	2,5	2,0

(continuación)

	Ejemplos			
	1	2	3	4
Peso molecular (Mn)	1.500	1.500	1.500	4.000
Estabilidad de producto (aparición)	Buena	Buena	Buena	Buena
Viscosidad inicial	Buena	Buena	Buena	Buena
Viscosidad después del envejecimiento	Buena	Buena	Buena	Buena
Resistencia al cizallamiento inicial	Buena	Buena	Buena	Buena
Adhesión en estado normal	Buena	Buena	Buena	Buena
Resistencia a la ebullición	Buena	Buena	Buena	Buena
Resistencia a la retorta	Buena	Buena	Buena	Buena

Tabla 2

	Ejemplos Comparativos					
	1	2	3	4	5	6
Poliol	B	C	D	E	F	G
Poliisocianato	H	H	H	H	H	H
Tipo y contenido de ácido ftálico en ingrediente primario	OPA= 100	OPA= 100	TPA= 100	IPA= 100	TPA/IPA= 45/55	TPA/IPA= 45/55
Contenido total de ácido ftálico en el ingrediente primario (unidad: mmol/g)	1.8	2.5	3.0	3.0	3.0	2.5
Peso molecular (Mn)	1.500	5.000	1.500	1.500	1.500	1.500
Estabilidad de producto (aparición)	Buena	Buena	Mala	Mala	Buena	Buena
Viscosidad inicial	Buena	Mala	Mala	Mala	Mala	Aceptable
Viscosidad después del envejecimiento	Buena	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala
Resistencia al cizallamiento inicial	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala
Adhesión en estado normal	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Resistencia a la ebullición	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Resistencia a la retorta	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena

Capacidad de aplicación industrial

5 La composición adhesiva con alto contenido en sólidos de la presente invención se puede usar de manera adecuada en una amplia gama de aplicaciones, tales como materiales de envasado de alimentos, componentes electrónicos y productos industriales en los que se utilizan películas laminadas y materiales compuestos producidos como resultado de la unión de películas plásticas, láminas metálicas y hojas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación, la composición curable de dos componentes se puede aplicar con no menos de 50% en masa de un contenido de no volátiles, que comprende un componente de poliéster polioliol como ingrediente primario y un componente de poliisocianato como agente de curado, en la que el componente de poliéster polioliol se sintetiza a partir de al menos uno cualquiera de un ácido policarboxílico y un anhídrido policarboxílico, contiene un anillo aromático derivado de al menos uno cualquiera de ácido ortoftálico y anhídrido ftálico en una cantidad de no menos de 2,0 milimoles por gramo de contenido de sólidos, y tiene un peso molecular promedio en número de no más de 4.000.
- 10 2. La composición curable de dos componentes para un adhesivo de laminación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ingrediente primario y el agente de curado se mezclan de tal manera que la composición curable de dos componentes tiene un contenido en sólidos de no menos de 50%, y la composición curable de dos componentes tiene una viscosidad a 25°C de 13 a 30 segundos, medida con una copa Zahn # 3.