



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-256587- -00000-0000

Fecha: 2013-10-29 16:43:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** _____ ADHESIVOS MODIFICADOS CON BASE EN
DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____ H.B. FULLER COMPANY

DOMICILIO _____ Estado de Minnesota E.U.A.

74. **APODERADO** _____ GERMAN CASTILLO GRAU

22. **BOGOTÁ, D.C.,** _____ 2013

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO		radicación
				
		No. 13-256587- -00000-0000		
		Fecha: 2013-10-29 16:43:45		Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
		Tra. 11 PATENTEIYII		Eve: 378 FASENACIONALI
		Act. 411 PRESENTACION		Folios: 60
DIRECCIÓN I SOLICITUD				
1	TIPO SE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad	
		☒ Capítulo I	☐ Capítulo II	
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)			
	Solicitud Internacional No.	PCT/ US2012/033106	Fecha	Abril 11,2012
	Publicación Internacional No.	WO 2012/142148 A1	Fecha	Octubre 18, 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)			
ADHESIVOS MODIFICADOS CON BASE EN DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO				
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)			
C08G 18/10; C08G 18/42; C08G 18/48; C08G 18/76; C08G 18/78; C08G 18/79; C09J 175/04; B32B 7/12.				
5	SOLICITANTE (S)	☐ Esta persona también es inventor.	Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria	
H.B. FULLER COMPANY		IDENTIFICACIÓN	TIPO	
6	DATOS DEL SOLICITANTE			
	DIRECCIÓN	1200 Willow Lake Boulevard,P.O. Box 64683	No. TELÉFONO	
	CIUDAD	St. Paul	CORREO ELECTRÓNICO	
		Estado de Minnesota	NACIONALIDAD O	
	PAIS	E.U.A.	LUGAR DE CONSTITUCIÓN	E.U.A.
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
	APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD	
1	Carlson	Brian	E.U.A.	
2	Nelson	Dorian	E.U.A.	
3	Eklund	Wayne G.	E.U.A.	
4				
5				
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:				
8	DATOS INVENTOR (ES)			
	PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1	E.U.A.	Minnesota	Woodbury	1747 Bowsens Lane.
2	E.U.A.	Minnesota	St. Paul	1254 Wellesley Ave.
3	E.U.A.	Minnesota	Scandia	15310 240th St.
4				
5				
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)				
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación				
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO			
GERMAN CASTILLO GRAU			IDENTIFICACION	
			C.C. 17.017.671 de TP 2.978 del Bogotá C.S.J.	
	DIRECCIÓN	Carrera 13 No. 37-43 Piso 12	No. TELÉFONO	285 7460
	CIUDAD	Bogotá, D.C.	CORREO ELECTRÓNICO	info@castillograu.com
	PAÍS	Colombia	No. RADICACIÓN O PORTOCOLO DE PODER GENERAL	

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD			☒ SI	☐ NO	
(33)PAIS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)		
1						
2 E.U.A.			61/475,825	Abril 15, 2011		
3						
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS					
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen,						
☐ SI ☒ NO						
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente,						
12	DECLARACION SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES					
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicional de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.						
☐ SI ☒ NO						
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro expedido por la Autoridad competente.						
13	REDUCCIÓN DE TASAS					
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de la patente.						
☐ SI ☒ NO						
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.						
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐						
Universidades públicas o privadas ☐						
Entidades sin ánimo de lucro ☐						
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos						
14	AUTORIZACION DE NOTIFICACION EN LINEA					☐ SI ☒ NO
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.						
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO		No.	Fecha.		
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL					
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)						
GERMAN CASTILLO GRAU						
17	ANEXOS					
Documentación Técnica			Documentación Jurídica			
Solicitud Internacional en Castellano						
1	☒ Descripción	No. De folios:	9	☒ Poderes, si fuera el caso.		
2	☒ Reivindicaciones	No. Reivindicaciones:	10	☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante		
3	☐ Dibujos y/o figuras	No. Folios:	11	☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado número de registro, si fuera al caso		
4	☒ Resumen		12	☐ Copia de la licencia o autorización de conocimientos Tradicionales, o certificado o número de registro, si fuera el caso		
5	☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso		13	☐ Reducción de tasas		
6	☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso		Micro, pequeñas o medianas empresas			
7	☐ Arte final 12 x 12		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea			
8	☐ Anexo formato digital		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004			
			Universidades públicas o privadas			
			☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación			
			Entidades sin ánimo de lucro			
			☐ Copia de regido vigente en Cámara de comercio			
			☐ Hoja de información complementaria			
			☐ Otros, especificar			
			16	☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud		
			17	☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad		
			18	☐ Comprobante de pago de la tasa de concepto de excedente de palabras en la publicación		
			19	☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10		

3

		EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN	
☒ Patente de Invención		☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT	
(21) No. De solicitud		(51) int. Ct.	
(22) Fecha de solicitud		(71) Solicitante (s) H.B. FULLER COMPANY	
(30) Prioridad SI		(72) Interventor (es)	
(31) No. Prioridad 61/475,825		Carlson Brian; Nelson Dorian; Eklund Wayne G.	
(32) Fecha: Abril 15, 2011			
(33) País: E.U.A.		(74) Apoderado (s) GERMAN CASTILLO GRAU	
(54) Título ADHESIVOS MODIFICADOS CON BASE EN DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO			
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT			
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud Fecha Abril 11, 2012 No. de solicitud PCT/ US2012/033106		Fecha Octubre 18, 2012 No. Publicación WO 2012/142148 A1	
Resumen reivindicación (es): Se describen composiciones adhesivas con el uso de diisocianato de difenilmetano modificado junto con métodos y artículos que usan las composiciones adhesivas. Las composiciones adhesivas son especialmente adecuadas para fabricar laminados flexibles para usar en el envasado de alimentos.			

State of Minnesota

SECRETARY OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This Public Document: Power of Attorney

2. has been signed by Julie G Post

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Minnesota

4. bears the seal/stamp of Julie G Post, Notary Public, State of Minnesota

CERTIFIED

5. at St. Paul, Minnesota

6. Date: November 25, 2009

7. by Secretary of State, State of Minnesota

8. File No: HP20091125001

9. Seal/Stamp:

10. Signature



Mark Ritchie
Mark Ritchie



*Good
PA
costi*

FOR PATENTS AND TRADEMARKS IN
COLOMBIA

PODER

(1) H.B. Fuller Company

domiciliado en (2) 1200 Willow Lake Blvd., P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA.

nombra al Dr. Germán Castillo Grau y/o Adriana Castillo Gibsone y/o Luis Felipe Castillo Gibsone

con oficinas en la Carrera 13 No. 37-43, Piso 12 en Santafé de Bogotá, D.C., Colombia como sus representantes con poder especial amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en primera o segunda instancia, la Obtención de Patentes de Invención, Registro de Marcas, de Diseños Industriales, de Nombres y Enseñas Comerciales, de Registros Sanitarios, Nombres de Dominio, lo mismo que traspasos, extensiones, renovaciones, cambios de nombre y domicilio, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona, abonar todos los impuestos cuotas y pagos determinados por la ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos, desistir, y tomar en fin todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que intervengan como demandantes o como demandados, con todas las demás facultades legales necesarias. Este poder comprende además las facultades de recibir, desistir, transigir, comprometer, sustituir, revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extra-judiciales

Dado y firmado en (4)
St. Paul, Minnesota, U.S.A.

Firma/Signature

Cheryl Reinitz, Vice President and Treasurer

Corporate Seal to be Affixed

POWER OF ATTORNEY

(1) H.B. Fuller Company

domiciled in (2) 1200 Willow Lake Blvd., P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA

hereby appoint Dr. Germán Castillo Grau and/or Adriana Castillo-Gibsone and/or Luis Felipe Castillo-Gibsone

with offices at Carrera 13 No. 37-43, 12th Floor in Bogotá, Colombia as our representatives with special ample and sufficient power to obtain from the offices and Colombian authorities, administrative, judicial and police, in first or in second instance, Patents of Invention, registration of Trade or Service Marks, Industrial Designs, of Commercial Names and Ensigns, Health and Sanitary Registrations, Domain Names, as well as assignments, extensions, renewals, changes of names and addresses, registration of licences of exploitation and licences of use referring to said actions who are empowered to take before said authorities all of the necessary steps for the purposes indicated, to file applications, to formulate descriptions, corrections, protests, declarations, appeals and claims, apply for precautionary measures, to accept on our behalf and representation the assignment of rights on invention and titles of invention that may be done to us by any person, to pay all taxes, quotas and payments prescribed by law, to receive all the documents and proceeds giving the respective acquittance or receipt, to fulfill any other requisites to desist and take in fact any other measures that may be deemed conduct in the safeguard of our interests, and in case oppositions are presented to intervene as plaintiff or defendant, with all necessary legal faculties. This power includes the faculties to receive, desist, compromise, transact, substitute in all or in part, to revoke substitutions, to receive notifications and to appoint judicial or extra-judicial attorneys.

Given and signed in (4) ...St. Paul, Minnesota, USA

DECLARACION NOTARIAL
(Individual)

A los días del mes de de.....
compareci... personalmente ante mí, Notario
Público.....

A quien(es) doy fé de conocer y me consta que
es(son) la(s) persona(s) descrita(s) y firmante(s)
del documento que precede, declarando ante mí
que otorga(n) el mismo para los fines y
propósitos que en él se expresan.

El Notario Público

.....
(Sociedades)

El infrascrito Notario certifica: que la firma que
antecede y dice

CHERYL REINITZ

.....
es auténtica; que el signatario desempeña el
cargo de

.....
por Vicepresidente y Tesorero.....

de H.B. Fuller Company

que tiene facultad para otorgar este poder; y que

dicha compañía está domiciliada en 1200 Willow Lake Blvd, P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA

y actualmente existe y está organizada de 1200 Willow Lake Blvd, P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA
acuerdo a las leyes de Minnesota

.....
Todos los hechos anteriores le constan por
haber examinado los documentos respectivos y
de todo ello da fe..

Dado y firmado en...St...Paul...Minnesota... USA

El Notario Público

(Con Apostilla)

NOTARIAL CERTIFICATE
(Individuals)

On this.....day.....of.....
personally appeared before me, a Notary Public,

.....
to me known, and known to me be the person(s)
described in and who executed the foregoing
document, and he(they) duly acknowledged to
me that he(they) executed same for the uses
and purposes therein expressed.

Notary Public

.....
(Corporations)

The undersigned Notary Public certifies: that

The preceeding signature reading

Cheryl Reinitz

.....
is authentic; that the signor at present fills the
post of Vice President and Treasurer

.....
of H.B. Fuller Company

and that he/she is empowered to grant this
power;

and that said company is domiciled in 1200 Willow Lake Blvd, P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA

and actually exists and is organized in 1200 Willow Lake Blvd, P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA

in accordance with the laws of Minnesota

All the foregoing facts are known to the Notary
due to his having examined the respective
documents to which he, the Notary, attests.

Granted and signed in St. Paul, Minnesota, USA

Julius J Post
Notary Public

(With Apostilla)

DECLARACION NOTARIAL
(Individual)

A los días del mes de de.....
compareci... personalmente ante mí, Notario
Público.....

A quien(es) doy fé de conocer y me consta que
es(son) la(s) persona(s) descrita(s) y firmante(s)
del documento que precede, declarando ante mí
que otorga(n) el mismo para los fines y
propósitos que en él se expresan.

El Notario Público

(Sociedades)

El infrascrito Notario certifica: que la firma que
antecede y dice

CHERYL REINITZ

.....
es auténtica; que el signatario desempeña el
cargo de

por Vicepresidente y Tesorero.....

de H.B. Fuller Company

que tiene facultad para otorgar este poder; y que

dicha compañía está domiciliada en 1200 Willow
Lake Blvd, P.O. Box 64683, St. Paul,
Minnesota, 55164-0683, USA

y actualmente existe y está organizada de 1200
Willow Lake Blvd, P.O. Box 64683, St
Paul, Minnesota, 55164-0683, USA
acuerdo a las leyes de Minnesota

.....
Todos los hechos anteriores le constan por
haber examinado los documentos respectivos y
de todo ello da fe..

Dado y firmado en...St...Paul...Minnesota... USA

El Notario Público

(Con Apostilla)

NOTARIAL CERTIFICATE
(Individuals)

On this.....day.....of.....of.....
personally appeared before me, a Notary Public,

.....
to me known, and known to me be the person(s)
described in and who executed the foregoing
document, and he(they) duly acknowledged to
me that he(they) executed same for the uses
and purposes therein expressed.

Notary Public

(Corporations)

The undersigned Notary Public certifies: that

The preceding signature reading

Cheryl Reinitz

.....
is authentic; that the signor at present fills the
post of Vice President and Treasurer

.....
of H.B. Fuller Company

and that he/she is empowered to grant this
power;

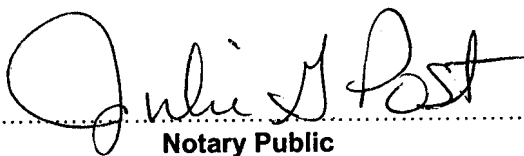
and that said company is domiciled in 1200 Willow
Lake Blvd., P.O. Box 64683, St. Paul,
Minnesota, 55164-0683, USA

and actually exists and is organized in 1200 Willow
Lake Blvd., P.O. Box 64683, St. Paul,
Minnesota, 55164-0683, USA

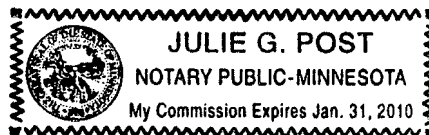
.....
in accordance with the laws of Minnesota

.....
All the foregoing facts are known to the Notary
due to his having examined the respective
documents to which he, the Notary, attests.

.....
Granted and signed in St. Paul, Minnesota, USA

.....

Notary Public

(With Apostilla)



TRADUCCIÓN OFICIAL NO. 12.017 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES, realizada por María Mercedes Uricoechea T., Traductora/Intérprete Oficial según Res. 10607 del 31 de diciembre de 1981 del Ministerio de Justicia. Bogotá, 12 de enero de 2010.

LEGALIZACIONES DE UN PODER CON TRADUCCIÓN AL ESPAÑOL, CONFERIDO POR H.B. FULLER COMPANY A LOS DOCTORES GERMAN CASTILLO GRAU Y/O ADRIANA CASTILLO GIBSON Y/O LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON.

PODER FIRMADO POR en St.Paul,Minnesota, USA por Cheryl Reinitz, Vicepresidente y Tesorera.

RECONOCIMIENTO NOTARIAL

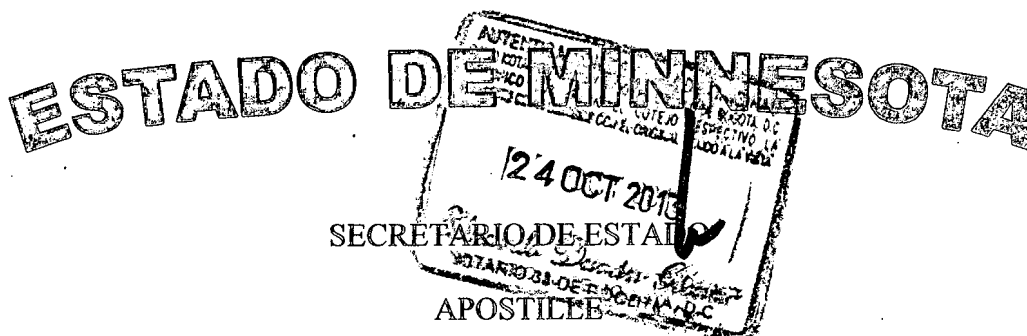
La suscrita Notaria Pública certifica que la anterior firma de Cheryl Reinitz es auténtica y que dicha firmante ocupa en la actualidad el cargo de Vicepresidente y Tesorera de H.B. Fuller Company que está facultada para conferir este poder; que dicha compañía está domiciliada en 1200 Willow Lake Blvd.. P.O. Box 64683, St. Paul, Minnesota, 55164-0683, USA, y que actualmente existe y está constituida de acuerdo con las leyes de Minnesota.

Todo lo anterior lo sé luego de haber examinado los respectivos documentos a los que yo, la Notaria, doy fe.

Dado en St. Paul, Minnesota, USA.

JULIE G. POST – Notaria Pública

LEGALIZACIÓN



(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

María Mercedes Uricoechea T.
Traductora Juramentada
Resolución 10607/81 Minjusticia

1. País: Estados Unidos de América
- Este documento público: Cesión de Derechos de Patente
2. fue suscrito por Julie G. Post
3. quien actúa en capacidad de Notaria Pública, Estado de Minnesota
4. lleva el sello del Julie G. Post, Notaria Pública, Estado de Minnesota

Certificado

4. en St. Paul, Minnesota.
6. hoy 25 de noviembre de 2009
7. por el Secretario de Estado, Estado de Minnesota
8. No. HP20091125001
9. Sello
10. Firma
Mark Ritchie

LA ANTERIOR ES UNA TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE LA CUAL SE DEJA COPIA EN LOS ARCHIVOS DE LA CALLE 84 NO. 18-38 (OF. 201) PARA SU CONFRONTACIÓN. TEL. 218 1007 - 623 3301

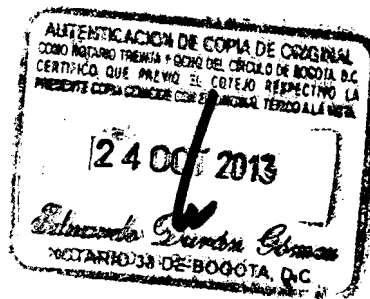
MARIA MERCEDES URICOECHEA T.

C.C. 41.319.274 BOGOTA

TRADUCTORA/INTÉRPRETE OFICIAL

RES. 10607 DEL 31 DE DBRE/81, MINJUSTICIA

FIN DE LA TRADUCCIÓN NO. 12.017



Maria Mercedes Uricoechea T
Traductora Juramentada
Resolución 10607 del 31 de febrero de 1981
Ministerio de Justicia

NO SE ADECUA
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

005839

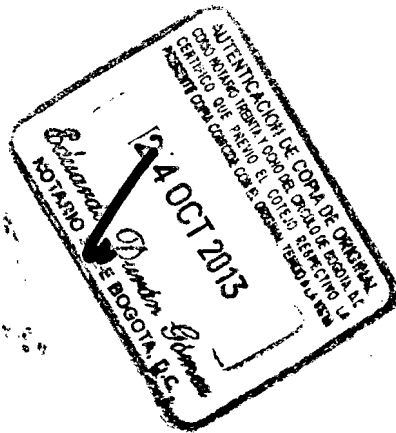
Maria Unicoede

CITA PARA APALCAR EN EL
DOCUMENTO DESTAMPADA
AS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2010 ENE 19 7 20

JEFE DE LEGALACIONES
BOGOTA D.C.



ADHESIVOS MODIFICADOS CON BASE EN DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de los EE. UU. núm. 61/475.825, presentada el 15 de abril de 2011 e incorporada en la presente descripción.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10

Los adhesivos con base en isocianato pueden usarse para fabricar laminados para el uso en envasado flexible. Estos adhesivos son composiciones curables de dos partes, en donde un poliol (Parte A) y un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato (Parte B) se mezclan inmediatamente antes del proceso de laminación, y se usan para unir capas superpuestas de sustratos. El envasado flexible es, particularmente, útil como envasado de alimentos.

20

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se ha descubierto que el diisocianato de difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés) que ha sido modificado puede usarse para crear adhesivos que producen niveles bajos de aminas aromáticas primarias extraíbles (PAA, por sus siglas en inglés),

son fáciles de procesar, y son adhesivos eficaces para laminados de envasado flexible.

En un aspecto, la presente descripción se refiere a una composición adhesiva laminar que incluye una Parte A, un primer poliol; y una Parte B, un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato. El prepolímero incluye un producto de reacción de un segundo poliol, y al menos un diisocianato de difenilmetano modificado seleccionado del grupo que consiste en un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, un diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato, un diisocianato de difenilmetano modificado con biuret, un diisocianato de difenilmetano polimérico, y combinaciones de estos.

En una modalidad, el primer poliol tiene una viscosidad no mayor que 25 000 milipascal segundo (mPa.s) a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En una modalidad, el prepolímero de poliuretano con extremo isocianato es un líquido a una temperatura ambiente.

En una modalidad, el prepolímero de poliuretano con extremo isocianato tiene una viscosidad no mayor que 25 000 mPa.s a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En una modalidad, el prepolímero incluye no más de 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano y no más de 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

En una modalidad, la composición adhesiva está, sustancialmente, libre de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos y sus oligómeros.

En una modalidad, la composición adhesiva muestra un valor de migración de alimentos de PAA que es menor que el 50 % del valor de migración de alimentos de PAA exhibido por la muestra control en el transcurso de 3 días o menor a partir de la laminación de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA descrito en la presente descripción.

En otro aspecto, la presente descripción se refiere a un método para fabricar un laminado flexible. El laminado incluye al menos un primer sustrato flexible y un segundo sustrato flexible. El método incluye aplicar cualquiera de las composiciones adhesivas mencionadas anteriormente a una superficie del primer sustrato para formar una superficie que contiene adhesivo del primer sustrato, y poner en contacto una superficie del segundo sustrato con la superficie que contiene adhesivo del primer sustrato para formar el laminado.

En otro aspecto, la presente descripción se refiere a un laminado para envasado flexible. El laminado incluye un primer sustrato flexible, un segundo sustrato flexible, y una composición adhesiva laminada entre el primer y el segundo sustratos. La composición adhesiva incluye un producto de reacción de la Parte A, un primer poliol; y Parte B, un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato que incluye un producto de reacción de un segundo poliol, y al menos un diisocianato de difenilmetano modificado seleccionado del grupo que consiste en un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, un diisocianato de

difenilmetano modificado con alofanato, un diisocianato de difenilmetano modificado con biuret, un diisocianato de difenilmetano polimérico, y combinaciones de estos.

En otro aspecto, la presente descripción se refiere a un
5 envase de alimentos que incluye cualquiera de los laminados mencionados anteriormente en una forma de un envase de alimentos, y un producto alimenticio contenido dentro del envase de alimentos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente descripción se refiere a composiciones adhesivas, laminados, artículos de alimentos envasados, y métodos para fabricar laminados con el uso de composiciones adhesivas que incluyen un prepolímero preparado con el uso de diisocianato de difenilmetano modificado. Las composiciones adhesivas que usan el diisocianato de difenilmetano modificado descrito crean productos laminados que producen niveles bajos de aminas aromáticas primarias extraíbles (PAA), que hacen a los productos laminados especialmente adecuados para el envasado de alimentos.

Composición adhesiva

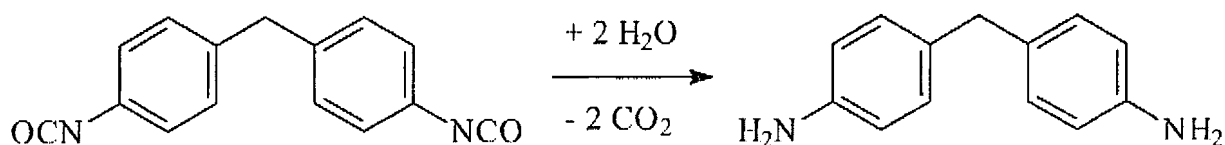
La composición adhesiva es una composición de dos partes que incluye una Parte A, que es un poliol, y una Parte B, que es un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato. Las dos partes, el poliol de la Parte (A) y el prepolímero de la Parte (B) se mantienen separados antes de la aplicación y se mezclan inmediatamente antes de la aplicación en el proceso de laminación. Después de la laminación y el curado, se forma una unión adhesiva que adhiere las capas superpuestas de los materiales de sustrato entre sí.

El poliol (Parte A) y el prepolímero (Parte B) se mezclan entre sí inmediatamente antes del proceso de laminación, de tal manera que la relación equivalente de los grupos isocianato del prepolímero (Parte B) a los grupos hidroxilo del poliol (Parte

A) está en el intervalo de 1,0:1,0, o de 1,05:1,0, o de 1,1:1,0 a 1,6:1,0, o a 1,5:1,0, o a 1,4:1,0.

Algunas agencias regulatorias limitan la cantidad de aminas aromáticas primarias extraíbles (PAA) en aplicaciones que entran en contacto con las personas. Una de estas aplicaciones es en el envasado de alimentos. Las agencias están preocupadas acerca del nivel de las PAA extraíbles debido a que pueden migrar hacia los alimentos que son consumidos posteriormente por las personas. En consecuencia, las agencias imponen límites de la cantidad de PAA extraíbles que pueden migrar hacia los alimentos.

Los adhesivos convencionales con base en isocianato sin solventes son útiles en la fabricación de laminados de envasado flexible para el envasado de alimentos. Sin embargo, estos adhesivos con base en isocianato pueden producir altos niveles de PAA extraíbles a través de la reacción de diisocianatos aromáticos monoméricos con agua. Por ejemplo, el diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI, un diisocianato monomérico aromático) puede reaccionar con agua para formar 4,4'-difenilmetano diamina (4,4'-MDA), que es una PAA. Esta reacción se muestra más abajo:



Cuando el agua reacciona con un diisocianato monomérico aromático (p. ej., un MDI) para formar PAA durante el curado del adhesivo, las PAA pueden consumirse gradualmente mediante su reacción continua con los isocianatos que están aún presentes en el adhesivo.

5 El agua acídica en los alimentos que se ponen en contacto con el laminado pueden difundirse en el adhesivo y reaccionar con cualquiera de los diisocianatos monoméricos aromáticos residuales para formar PAA. Además, cualquiera de los diisocianatos monoméricos aromáticos que se difunden a través del laminado puede reaccionar, además, con
10 el agua acídica y formar PAA. Las PAA formadas de cualquiera de estas maneras y extraídas en el alimento se denominan PAA extraíbles. Los simulantes alimentarios tal como el 3 % de ácido acético acuoso se usan para determinar la cantidad de PAA extraíbles. A medida que los diisocianatos monoméricos aromáticos son consumidos durante el curado
15 del adhesivo, la cantidad de PAA extraíbles se volverá más y más pequeña o, en otras palabras, disminuirá. Se desea un índice rápido de disminución de PAA para las aplicaciones de envasado de alimentos.

En algunas modalidades, la composición adhesiva descrita exhibe un valor de migración de alimentos de PAA que no es mayor
20 que 50 %, o no mayor que 30 %, o no mayor que 15 %, con relación a aquel de la muestra control después de 3 días, o después de 2 días, o incluso después de 1 día desde el momento de la laminación de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA descrito en la presente descripción. En algunas modalidades, la composición
25 adhesiva descrita está, sustancialmente, libre de PAA extraíbles

después de 3 días, o después de 2 días, o después de 1 día desde el momento de la laminación de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA descrito en la presente descripción. En algunas modalidades, la composición adhesiva descrita está libre de PAA extraíbles después de 3 días, o después de 2 días o después de 1 día desde el momento de la laminación de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA descrito en la presente descripción.

Además de producir bajos niveles extraíbles de PAA y tener una disminución rápida de PAA, la composición adhesiva descrita tiene ventajas adicionales. Por ejemplo, la composición adhesiva está, sustancialmente, libre de un solvente, por ejemplo, no mayor que 1 % de solvente. En algunas modalidades, la composición adhesiva no tiene solvente, por lo tanto, no incluye compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés).

La composición adhesiva se cura rápidamente y tiene, además, una viscosidad viable y una duración útil. Finalmente, la composición adhesiva proporciona una unión adhesiva fuerte que es resistente al calor, humedad y químicos. En algunas modalidades para aplicación en alimentos, los componentes de la composición adhesiva son fabricados exclusivamente de materiales que son aceptables para el contacto directo con el alimento de acuerdo con los lineamientos 21 CFR 175.105 de la Administración de Alimentos y Fármacos (FDA, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, la composición adhesiva es segura para usarse en la fabricación de laminados para el envasado de alimentos.

Parte A. Polioli

El polioli en la Parte A de la composición adhesiva se denomina, además, primer polioli.

Los polioles adecuados en la Parte A incluyen, por ejemplo, dioles, trioles y combinaciones de estos. Los polioles preferidos incluyen polioles de poliéster, polioles de poliéter, dioles de poliolefina, polioles de bloque de polidieno, y combinaciones de estos. Los polioles preferidos tienen una funcionalidad de al menos 1,5, o al menos 2, o al menos 3, y no mayor que 4, o no mayor que 3,5. Los polioles preferidos tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) no mayor que 10 °C, o incluso no mayor que 0 °C, y un peso molecular promedio (Mn) de 300 g/mol, o 400 g/mol, o 500 g/mol a 12 000 g/mol, o a 5000 g/mol. Los polioles adecuados pueden tener una Viscosidad de al menos 100 mPa.s, o no mayor que 10 000 mPa.s, o no mayor que 25 000 mPa.s a 25 °C±5 °C.

Las clases útiles de polioles incluyen, por ejemplo, polioles de poliéster que incluyen, por ejemplo, polioles de lactona y los aductos de alquilenóxido de estos, y los polioles de poliéster con base en ácido dimérico, especialmente los polioles que incluyen, por ejemplo, polioles de polibutadieno, polioles de polibutadieno hidrogenado, polioles de policarbonato, derivados hidroxilalquilo de bisfenol A (p. ej., bis(2-hidroxietil)bisfenol A), polioles de poliéter que incluyen, por ejemplo, polioles de politioéter, y polioles de poliéter fluorinado, polioles acrílicos, aductos de alquilenóxido de polifenoles, politetrametilenglicoles,

glicéridos funcionales (p. ej., aceite de ricino), polioles con base en productos naturales (p. ej., polioles con base en aceite de frijol de soja), y polímeros de polihidroxisulfuro.

Los polioles de poliéster útiles se preparan a partir del
5 producto de reacción de ácidos policarboxílicos, sus anhídridos, sus ésteres o sus haluros, y un alcohol polihídrico con exceso estequiométrico. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos que incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos aromáticos, anhídridos y ésteres de
10 estos (p. ej., ácido tereftálico, ácido isoftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de dietilo, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido metil-hexahidroftálico, metil-anhídrido hexahidroftálico, ácido metil-tetrahidroftálico, metil-anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, y ácido
15 tetrahidroftálico), ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de estos (p. ej., ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido cloréndico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido
20 decanodicarboxílico, ácido octadecanodicarboxílico, ácido dimérico, ácidos grasos dimerizados, ácidos grasos triméricos, y ácido fumárico), y ácidos dicarboxílicos alicíclicos (p. ej., ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico).

Los ejemplos de polioles adecuados a partir de los
25 cuales se pueden derivar los polioles de poliéster incluyen

20

polioles alifáticos, por ejemplo, glicoles de etileno, dioles de propano (p. ej., 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol), dioles de butano (p. ej., 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, y 1,7-butanodiol), 1,3-butenodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, dioles de pentano (p. ej., 1,5-pentanodiol), pentenodioles, pentinodioles, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, polipropilenglicoles (p. ej., dipropilenglicol y tripropilenglicol), neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, dioles de dímero, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol A hidrogenado, bisfenol F hidrogenado, glicerina, tetrametilenglicol, politetrametilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, sorbitol, glucosa, y combinaciones de estos.

Los ejemplos de polioles de poliéster útiles incluyen adipatos de poliglicol, polioles de tereftalato de polietileno, polioles de policaprolactona y trioles de policaprolactona.

Los polioles comercialmente disponibles adecuados incluyen, por ejemplo, polioles de poliéster disponibles con la serie DESMOPHEN de las designaciones comerciales que incluyen, por ejemplo, DESMOPHEN XF-7395-200, DESMOPHEN S-1011-P210, DESMOPHEN S-1011-110 y DESMOPHEN S-1011-55 de Bayer MaterialScience (Pittsburgh, PA), polioles de poliéster con base en ácido dimérico disponibles con la serie PRIPLAST de las designaciones comerciales que incluyen, por ejemplo,

21

PRIPLAST 3187, 3190, 3196, y 3197 de UNIQEMA (New Castle, Del.), polioles de polibutadieno comercialmente disponibles con las designaciones comerciales POLYBD R-20LM, R-45HT, y R-45M de Cray Valley (Exton, PA), y polioles de polibutadieno hidrogenado con la
5 designación comercial POLYTAIL de Mitsubishi Chemical Corp. (Japón).

Los polioles de poliéter, adecuados incluyen los productos obtenidos de la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y tetrahidrofurano, o mediante la adición de uno o más de dichos
10 óxidos a los iniciadores polifuncionales que tienen al menos dos hidrógenos activos, por ejemplo, agua, alcoholes polihídricos (p. ej., etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexano dimetanol, glicerina, trimetilol-propano, pentaeritrita y bisfenol A), etilendiamina, propilendiamina, trietanolamina, y 1,2-
15 propanoditiol. Los polioles de poliéter particularmente útiles incluyen, por ejemplo, dioles y trioles de polioxipropileno, dioles y trioles de poli(oxietileno-oxipropileno) obtenidos por la adición simultánea o secuencial de óxido de etileno y óxido de propileno a iniciadores apropiados y politetrametileno éter
20 glicoles obtenidos por la polimerización de tetrahidrofurano.

Parte B. Prepolímero

El prepolímero en la Parte B es un prepolímero de poliuretano con base en isocianato que incluye un producto de

reacción de un poliol y al menos un diisocianato de difenilmetano modificado.

El diisocianato de difenilmetano se refiere, además, en la presente descripción a MDI. Se entiende que los monómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI) pueden estar presentes como una mezcla de tres isómeros, es decir, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI), y diisocianato de 2,2'-difenilmetano (2,2'-MDI).

El diisocianato de difenilmetano modificado se denomina, además, en la presente invención MDI modificado.

Poliol

Para mayor claridad, el poliol en la Parte A usado para formar el adhesivo, puede denominarse primer poliol, y el poliol que reacciona con el MDI modificado para formar el prepolímero puede denominarse segundo poliol. Se entiende que el segundo poliol usado para formar el prepolímero puede ser el mismo poliol que el primer poliol usado para formar la composición adhesiva, o puede ser un poliol diferente del primer poliol en la Parte A usado para formar el adhesivo. El segundo poliol puede seleccionarse de la misma lista de polioles descritos anteriormente para el poliol (es decir, el primer poliol) en la Parte A. En algunas modalidades, el segundo poliol es, preferentemente, un poliol polimérico seleccionado del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliéster-éter, y mezclas de estos.

Diisocianato de difenilmetano modificado

El diisocianato de difenilmetano modificado (es decir, MDI modificado) es un diisocianato de difenilmetano en el cual al menos 2 % de los grupos isocianato han sido modificados a una estructura de carbodiimida, o alofanato, o biuret, o polimérica.

En algunas modalidades, de 2 %, o 4 %, o 6 % a 25 %, o 35 %, o 50 % de grupos isocianato en el diisocianato de difenilmetano han sido modificados a una estructura de carbodiimida, o alofanato, o biuret, o polimérica.

Se entiende, además, que un MDI modificado puede incluir una mezcla de isómeros de MDI, algunos de los cuales han sido modificados a una estructura de carbodiimida, o alofanato, o biuret, o polimérica, y algunos de los cuales no han sido modificados; por lo tanto, permanecen como monómeros, por ejemplo, 4,4'-MDI, 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, o combinaciones de estos.

En algunas modalidades, el MDI modificado incluye no más de 10 % en peso del 2,4'-MDI, y no más de 0,5 % en peso del 2,2'-MDI, con base en el peso del MDI modificado.

Los ejemplos de MDI modificados útiles incluyen, por ejemplo, diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida (MDI modificado con carbodiimida), diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato (MDI modificado con alofanato), diisocianato de difenilmetano modificado con biuret (MDI modificado con biuret), diisocianato de difenilmetano polimérico (MDI polimérico), y combinaciones de estos.

24

Las preparaciones de diversos MDI modificados son, generalmente, conocidos; y los MDI modificados, por ejemplo, MDI modificado con carbodiimida, MDI modificado con alofanato, MDI modificado con biuret, y MDI polimérico pueden prepararse mediante
5 métodos conocidos y/o están comercialmente disponibles.

Los ejemplos de materiales de MDI modificado con carbodiimida útiles comercialmente disponibles incluyen ISONATE 143L (Dow Chemicals, Midland, MI), LUPRANATE® MM103, LUPRANATE® 5143, LUPRANATE® 5240 (BASF Corp., Wyandotte, MI), y MONDUR CD
10 (Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PA).

Se entiende que el MDI modificado con carbodiimida puede contener diversas cantidades de estructuras de carbodiimida y uretonimina.

En algunas modalidades, en donde el MDI modificado es un
15 MDI modificado con carbodiimida, puede ser preferible limitar la cantidad de trietilfosfato (TEP, por sus siglas en inglés) en la composición adhesiva. El trietilfosfato puede usarse en la producción de MDI modificado con carbodiimida, pero puede ser indeseable en la composición adhesiva final. En consecuencia, en
20 algunas modalidades, el MDI modificado con carbodiimida contiene no más de 2 % en peso, o no más de 1 % en peso, o no más de 0,25 % en peso, o no más de 0,1 % en peso de trietilfosfato. En algunas modalidades, el MDI modificado con carbodiimida está, sustancialmente, libre de trietilfosfato. En algunas modalidades,
25 el MDI modificado con carbodiimida está libre de trietilfosfato.

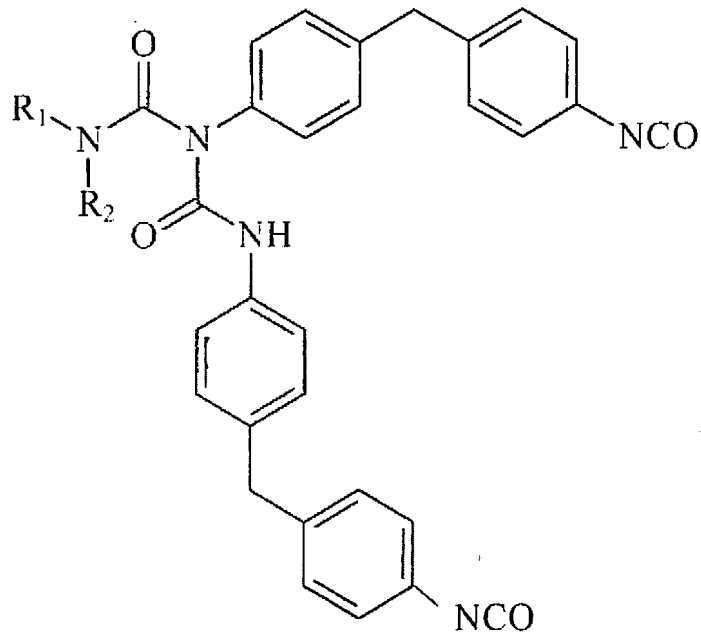
6

El MDI modificado con carbodiimida preferido incluye aquellos que contienen no más de 10 % en peso del 2,4'-MDI, y no más de 0,5 % en peso del 2,2'-MDI, y están, sustancialmente, libres de TEP. En algunas modalidades, el MDI modificado con carbodiimida preferido tiene un porcentaje de isocianato de 16 % a 31 %.

Los ejemplos de materiales de MDI modificado con alofanato útiles comercialmente disponibles incluyen MONDUR® MA-2300, MONDUR® MA-2600, MONDUR® MA-2601, MONDUR® MA-2602, MONDUR® MA-2603, MONDUR® MA-2604, MONDUR® MA-2800, MONDUR® MA-2902, y MONDUR® MA-2903 (Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PA).

Los materiales de MDI modificado con alofanato preferidos incluyen aquellos que contienen no más 10 % en peso del 2,4'-MDI, y no más de 0,5 % en peso del 2,2'-MDI. En algunas modalidades, los materiales de MDI modificado con alofanato preferidos tienen un porcentaje de isocianato de 16 % a 30 %.

Los materiales de MDI modificado con biuret ilustrativos incluyen aquellos con la estructura general, en donde R_1 y R_2 pueden ser los mismo o diferentes, cada uno es un H, o una cadena alquilo cíclica lineal, o ramificada que tiene 1 a 12 átomos de carbono, siempre y cuando que R_1 y R_2 no sean ambos H:



5

10

Los materiales de MDI modificado con biuret preferidos incluyen aquellos que contienen no más 10 % en peso del 2,4'-MDI y no más de 0,5 % en peso del 2,2'-MDI. En algunas modalidades, los materiales de MDI modificado con alofanato preferidos tienen un porcentaje de isocianato de 16 % a 30 %.

Los materiales de MDI polimérico ilustrativos incluyen MONDUR 1441, MONDUR 1479, MONDUR 1489, MONDUR 1508, MONDUR 1509, MONDUR 1469, MONDUR 486, MONDUR 448, MONDUR MRS, MONDUR MR, MONDUR MR Light, MONDUR 489, MONDUR 582, MONDUR MRS-5, MONDUR MR-5, MONDUR MRS-4, MONDUR MRS-20, y MONDUR MRS-2 (Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PA).

20

Los materiales de MDI polimérico preferidos incluyen aquellos que contienen no más de 10 % en peso del 2,4'-MDI, no más de 0,5 % en peso del 2,2'-MDI, y una funcionalidad de 2,1 a 2,9.

A
N

En algunas modalidades, los materiales de MDI polimérico tienen un porcentaje de isocianato de 25 % a 33 %.

Convencionalmente, un prepolímero de poliuretano con base en isocianato elaborado a partir de un diisocianato de difenilmetano (es decir, MDI) que contiene un alto nivel (p. ej., al menos 90 %) del 4,4'-MDI y que tiene un porcentaje de isocianato de 8 % o mayor tiende a cristalizarse durante el almacenamiento a temperatura ambiente. A temperaturas menores que la temperatura ambiente, la cristalización se vuelve incluso más probable u ocurre más rápidamente.

Para mitigar o eliminar la cristalización del prepolímero, un intento es usar un material de diisocianato de difenilmetano (es decir, MDI) que contiene un nivel relativamente bajo (p. ej., <70 %) del 4,4'-MDI para elaborar un prepolímero. Dicho material de MDI, sin embargo, contendría, además, un nivel relativamente alto (p. ej., >30 %) del 2,4'-MDI, así como un nivel relativamente alto (p. ej., >0,5 %) del 2,2'-MDI. Como un resultado, los adhesivos preparados con el uso de dicho prepolímero producirían altos niveles de PAA extraíbles.

Cuando se usa un MDI modificado, por ejemplo, un MDI modificado con carbodiimida, un MDI modificado con alofanato, un MDI modificado con biuret, un MDI polimérico, o una combinación de estos para preparar un prepolímero, el prepolímero es resistente a la cristalización a bajas temperaturas. Preferentemente, el prepolímero no se cristaliza en condiciones de almacenamiento

2d

variables, razón que lo hace más fácil de almacenar y menos probable de ser desechado debido a la cristalización.

El prepolímero tiene, preferentemente, un porcentaje final de isocianato de 8 %, o de 10 %, o de 12 % a 22 %, o a 20 %, o a 18 %.

El prepolímero puede contener, además, una distribución isomérica de los monómeros de 2,2'-MDI, de 2,4'-MDI, y de 4,4'-MDI. En algunas modalidades, el prepolímero contiene de 0 % a 0,5 % en peso del 2,2'-MDI, de 0 % a 10 % en peso del 2,4'-MDI, y de 5 % en peso a 65 % en peso del 4,4'-MDI, con base en el peso del prepolímero.

En algunas modalidades, el prepolímero contiene de 0 % a 0,3 % en peso del 2,2'-MDI, de 0 % a 6 % en peso del 2,4'-MDI, y de 5 % a 65 % en peso del 4,4'-MDI, con base en el peso del prepolímero.

En algunas modalidades, el prepolímero contiene de 0 % a 0,1 % en peso del 2,2'-MDI, de 0 % a 4 % en peso del 2,4'-MDI, y de 5 % en peso a 65 % en peso del 4,4'-MDI, con base en el peso del prepolímero.

En algunas modalidades, el prepolímero está, sustancialmente, libre del 2,2'-MDI. En algunas modalidades, el prepolímero está libre del 2,2'-MDI.

El prepolímero es, preferentemente, un líquido a temperatura ambiente. El prepolímero tiene, preferentemente, una viscosidad que le permite ser fácilmente procesado. En algunas modalidades, el prepolímero tiene una viscosidad de 500 mPa.s, o

29

1000 mPa.s, a no mayor que 25 000 mPa.s, o no mayor que 20 000 mPa.s, o no mayor que 15 000 mPa.s a 25 °C±5 °C.

Otros aditivos

5 La composición adhesiva puede incluir, además, otros aditivos opcionales en la Parte A o en la Parte B, que incluyen, por ejemplo, antioxidantes, plastificantes, agentes opacificadores, promotores de adhesión, resinas no reactivas, estabilizadores de luz ultravioleta, catalizadores, desactivadores
10 de catalizador, modificadores de reología, biocidas, inhibidores de corrosión, deshidratadores, solventes orgánicos, colorantes (p. ej., pigmentos y tintes), cargas, surfactantes, retardantes de llama, ceras, y mezclas de estos.

 Los plastificantes adecuados incluyen, por ejemplo,
15 ftalatos, benzoatos, sulfonamidas, y mezclas de estos, y aceite de frijol de soja epoxidizado. Las fuentes útiles de dioctilo y ftalato de diisodecilo incluyen aquellas disponibles con las designaciones comerciales JAYFLEX DOP y JAYFLEX DIDP de Exxon Chemical. Los
dibenzoatos útiles con las designaciones comerciales BENZOFLEX 9-88,
20 BENZOFLEX 50 y BENZOFLEX 400 de Velsicol Chemical Corporation. El aceite de frijol de soja se encuentra comercialmente disponible, por ejemplo, en Dow Chemical con la designación comercial FLEXOL EPO.

 El plastificante, cuando está presente, está presente, preferentemente, en una cantidad de 0,25 % en peso a 10 % en peso,

no más de 5 % en peso, no más de 3 % en peso, o incluso de 0,5 % en peso a 2 % en peso.

Las cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, sílice pirogénica, sílice precipitada, talco, carbonatos de calcio, negro de carbón, silicatos de alúmina, arcilla, zeolitas, cerámicos, mica, dióxido de titanio, y combinaciones de estos. Cuando está presente, el adhesivo incluye, preferentemente, una carga en una cantidad de al menos 0,5 % en peso, de 1 % en peso a 20 % en peso, o incluso de 2 % en peso a 10 % en peso.

El adhesivo puede incluir, opcionalmente, polímeros termoplásticos que incluyen, por ejemplo, copolímeros de acetato de etilenvinilo, etileno-ácido acrílico, metacrilato de etileno y etileno-acrilato de n-butilo, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, hidroxilpropilcelulosa, polivinil metil éter, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, polietiloxazolinás, almidón, ésteres de celulosa, y combinaciones de estos.

Laminado

El laminado de la invención incluye al menos un primer sustrato, un segundo sustrato, y cualquiera de las composiciones adhesivas laminadas mencionadas anteriormente entre los dos sustratos. El primer y el segundo sustratos pueden ser el mismo o un material diferente.

El laminado puede ser un laminado de múltiples capas que tiene más de dos sustratos laminados junto con cualquiera de las

composiciones adhesivas mencionadas anteriormente intercaladas entre cada una de las dos capas.

En una modalidad, el laminado exhibe un valor de migración de alimentos de PAA que es menor que el 50 % del valor de migración de alimentos de PAA exhibido por la muestra control en el transcurso de 3 días o menor a partir de la laminación de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA descrito en la presente descripción.

La composición adhesiva descrita puede usarse con una variedad de sustratos y en particular películas flexibles que incluyen, por ejemplo, láminas metálicas (papel de aluminio), películas poliméricas y películas poliméricas metalizadas preparadas de polímeros que incluyen, por ejemplo, poliolefinas (p. ej., polipropileno, polietileno, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, y polipropileno orientado; copolímeros de poliolefinas y otros comonomeros) poliolefinas metalizadas (p. ej., polipropileno metalizado), tereftalato de polietileno metalizado, acetatos de etilenvinilo, ionómeros de etileno-ácido metacrílico, alcoholes etilenvinílicos, poliésteres, por ejemplo, tereftalato de polietileno, policarbonatos, poliamidas, por ejemplo, nailon-6 y nailon-6,6, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, ácido poliláctico, componentes celulósicos, poliestireno, celofán, papel, y materiales de laminados de envasado retráctil. El grosor de una película puede variar, pero las películas flexibles tienen, típicamente, un grosor menor que 0,25 milímetros, por ejemplo, de

23

5 micrómetros a 150 micrómetros, más típicamente, de 8 micrómetros a 100 micrómetros. La superficie del sustrato puede ser tratada para mejorar la adhesión con el uso de cualquier método adecuado que incluye, por ejemplo, tratamientos de corona, tratamientos químicos y tratamiento de llama.

Otros sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, tramas tejidas, tramas no tejidas, papel, cartón, y materiales laminados de celda flexible (p. ej., espuma de polietileno, espuma de poliuretano, esponja y hule de espuma). Las tramas tejidas y no tejidas pueden incluir fibras que incluyen, por ejemplo, fibras de algodón, poliéster, poliolefina, poliamida y poliimida. El sustrato puede estar construido para exhibir muchas propiedades útiles. Preferentemente, el sustrato exhibe propiedades útiles para el envasado flexible y el envasado retráctil. Dichas propiedades incluyen, por ejemplo, resistencia a la tensión alta, propiedades de barrera de vapor, flexibilidad, rigidez, resistencia a la degradación térmica y combinaciones de estas. Las composiciones adhesivas descritas son especialmente adecuadas para fabricar el envasado flexible y, particularmente, el envasado de alimentos flexible.

20

Métodos para fabricar y usar

Las composiciones adhesivas descritas pueden usarse para fabricar laminados flexibles. En algunas modalidades, el adhesivo puede usarse para unir un primer y un segundo sustratos entre sí.

37

En algunas modalidades, el adhesivo puede usarse para unir tres o más sustratos entre sí.

Puede usarse cualquier método adecuado para elaborar laminados flexibles. Un método útil incluye aplicar el adhesivo en forma de líquido a un primer sustrato, por ejemplo, una película flexible, después, poner en contacto un segundo sustrato, por ejemplo, una misma o diferente película flexible con la superficie que contiene el adhesivo del primer sustrato, de tal manera que los dos sustratos están unidos entre sí para formar un laminado.

En algunas modalidades, la composición adhesiva puede aplicarse con el uso de cualquier proceso de revestimiento adecuado que incluye, por ejemplo, cuchilla de aire, cuchilla posterior, aspersión, cepillado, inmersión, cámara cerrada, revestimiento con rodillo, revestimiento de transferencia de múltiples rodillos, revestimiento por rotograbado, revestimiento por rotograbado offset, o combinaciones de estos. Las temperaturas de revestimiento útiles están en el intervalo de 20 °C a 75 °C. Se prefiere temperaturas más bajas durante el proceso de laminación sin solvente con el propósito de extender la vida útil de la composición adhesiva. El peso de revestimiento del adhesivo puede variar ampliamente según las propiedades deseadas del laminado. Los pesos de revestimiento del adhesivo útiles incluyen, por ejemplo, de 0,8 gramos por metro cuadrado (g/m^2) a 6,5 g/m^2 , o incluso de 0,8 g/m^2 a 2,5 g/m^2 . Una vez revestido, el primer sustrato de película se pone en contacto con un segundo sustrato. El segundo sustrato puede ser del mismo material o

24

de un material diferente con relación al primer sustrato. Para fabricar un laminado de múltiples capas, el procedimiento de laminado descrito en la presente descripción puede repetirse una cantidad de veces, es decir, que es posible producir laminados que consisten en más de dos capas unidas. En algunas modalidades, cuando se fabrica laminados flexibles, la composición adhesiva descrita puede procesarse en unidades de laminador a velocidades en línea de hasta 600 metros/min.

Los laminados resultantes pueden convertirse en diversos productos de envasado, especialmente en productos para envasado de alimentos, por ejemplo, bolsas, bolsitas, bolsas con base, bolsas con cierre, etc.

Los productos para envasado de alimentos exhiben un valor de migración de alimentos de PAA que es menor que el 50 % del valor de migración de alimentos de PAA exhibido por la muestra control en el transcurso de 3 días o menor a partir de la laminación de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA descrito en la presente descripción.

Los materiales usados en el envasado de alimentos tienen que cumplir determinadas restricciones regulatorias debido a su contacto con el alimento. Una preocupación con el envasado de alimentos es la habilidad del producto alimenticio para extraer materiales del envase, que incluyen el adhesivo usado en la fabricación del envase y hacia el alimento. Los alimentos líquidos, ácidos y aceitosos tienen, particularmente, una tendencia a extraer

6
47

materiales del envase y adhesivo hacia el alimento. Por lo tanto, los adhesivos descritos son especialmente útiles en la fabricación de laminados de envases flexibles que se usan finalmente para envasar productos alimenticios líquidos, ácidos o aceitosos. Los alimentos
5 ilustrativos incluyen alimentos ácidos tales como ketchup, mostaza, y salsas, así como alimentos grasos como carnes y quesos.

Si bien las composiciones adhesivas descritas son útiles para fabricar laminados para usar en productos para envasado de alimentos, se entiende que pueden usarse para fabricar laminados
10 que pueden usarse para fabricar otros productos de envasado para una variedad de propósitos, que incluyen envasado para aplicaciones industriales, envasado para aplicaciones de consumo tales como productos de limpieza, cosméticos, y productos para la salud y belleza, envasado para aplicaciones veterinarias y de agricultura
15 tales como alimento para animales, pesticidas, y tierra, envasado para aplicaciones farmacéuticas y médicas, y el uso en estructuras fotovoltaicas, unidades electrónicas flexibles, laminados industriales generales, y dispositivos ópticos flexibles.

La presente descripción puede entenderse mejor con
20 referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos pretenden ser representativos de modalidades específicas de la descripción y no pretenden ser limitantes para el alcance de la invención.

Todas las partes, relaciones, porcentajes y cantidades establecidas en la presente descripción y en los ejemplos son en
25 peso, a menos que se especifique de cualquier otra forma.

Ejemplos

Métodos de prueba

5 Prueba de viscosidad

La viscosidad de un poliol o un prepolímero se determina con el uso de un reómetro programable Brookfield, modelo DV-III con el uso de un husillo 27 y 10,5 gramos (g) de material de muestra a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10

● Prueba de cristalización

La prueba de cristalización se usa para determinar si un material prepolimérico se cristaliza o no. Se colocan 20-30 g de una muestra de prepolímero líquido que tiene una apariencia clara en un contenedor de acero inoxidable que se purga luego con nitrógeno y se cierra. El contenedor se coloca en un congelador a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. La apariencia (clara, opaca, o sólida) de la muestra se registra con tiempo. El contenedor se purga con nitrógeno después de cada apertura. La muestra pasa la prueba de cristalización si

●

20 aún tiene una apariencia clara después de 7 días.

Prueba de extracción de PAA

I) Preparación del laminado

Se prepara un rollo de laminado al mezclar entre sí
5 primero un poliol (Parte A) y un prepolímero (Parte B) de una
composición adhesiva de dos partes en una relación estequiométrica
predeterminada; después, se aplica el adhesivo mezclado a un
primer sustrato seguido por una laminación a un segundo sustrato.
Al menos uno de los dos sustratos es una película sellante que es
10 un polietileno de baja densidad que tiene un grosor de película de
25 micras a 38 micras. El peso revestido del adhesivo es de 1,6 a
1,9 gramos/metro cuadrado (g/m^2). Se deja curar el laminado a una
temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $50\% \pm 5\%$.
En intervalos predeterminados de laminación (p. ej., en 1 día, o 2
15 días, o 3 días...), el laminado se somete a un procedimiento de
prueba de extracción de PAA.

Para obtener resultados exactos y reproducibles, el punto
de condensación durante la laminación debe ser de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

20 II). Composición adhesiva control y laminado control

Se usa una composición adhesiva de poliuretano de dos
partes como un adhesivo control que incluye un poliol de la Parte
A y un prepolímero de la parte B. El prepolímero de la Parte B
incluye un producto de reacción de diisocianato de difenilmetano
25 (MDI) que contiene aproximadamente cantidades iguales de 4,4'-MDI

7/8

y 2,4'-MDI junto con 1,8 % a 2,5 % de 2,2'-MDI, y un poliéster de adipato de dietilenglicol que tiene una cantidad de hidroxilo de 210 ± 10 . El porcentaje final de isocianato del prepolímero es $18 \% \pm 0,5 \%$. El poliol de la Parte A para el adhesivo control es WD4132, que es un poliol con una cantidad de hidroxilo de 200 ± 10 y se encuentra comercialmente disponible en H.B. Fuller Company (St. Paul, MN). El prepolímero y el poliol se mezclan en una relación de peso de 1,2:1,0 para preparar el adhesivo control.

Se prepara un laminado control de acuerdo con la preparación de un laminado con el uso de un adhesivo control, una película sellante que es un polietileno de baja densidad que tiene un grosor de película de 25 micras a 38 micras, y una película de poliéster o poliamida que tiene un grosor de película de 12 micras. El laminado control se somete al procedimiento de prueba de extracción de PAA al mismo tiempo y en las mismas condiciones de prueba que para la(s) muestra(s) con las que se compara(n).

III). Procedimiento de prueba de extracción de PAA

La cantidad de PAA extraíble expresada como valor de migración de alimentos de PAA se determina como se describe más abajo. Se corta y desecha 5 a 10 envolturas exteriores de un rollo de laminado que se preparan con el uso de los mismos sustratos que los del laminado control. Después, se fabrica una bolsa con un área de contacto interior de 4 dm^2 a partir del laminado y se llena con 200 mililitros (mL) de 3 % de solución de ácido acético acuosa que se

9

usa para simular el alimento dentro de la bolsa. Después, se sella la bolsa y se coloca en un horno a 70 °C durante una hora, después de eso, se le da la vuelta y se deja en el horno a 70 °C durante otra hora. En ese momento, la bolsa se vacía inmediatamente en un
5 contenedor de vidrio (condición de extracción A) o se coloca en un horno de 40 °C durante 238 horas adicionales, después, se vacía en un contenedor de vidrio (condición de extracción B). Después, se analiza la solución de extracción para determinar el contenido de PAA extraíbles mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)
10 a una longitud de onda de 235 nm con el uso de isómeros puros de 4,4'-metilendianilina, 2,4'-metilendianilina, y 2,2'-metilendianilina como estándares. Después, se calcula el valor de migración de alimentos de PAA al normalizar el contenido de PAA extraíbles a partir del análisis de HPLC a un área de superficie interna de 6 dm²
15 en contacto con 1 kilogramo (kg) de alimento. Esto produce un valor de migración de alimentos de PAA en microgramos/kilogramos (o ppb).

El valor de migración de alimentos de PAA de una muestra analizada se compara, además, con aquel del laminado control. Al
hacer eso, el valor de migración de alimentos de PAA de la muestra
20 analizada se convierte a un porcentaje del valor de migración de alimentos de PAA en relación con aquel de la muestra control, el cual se registra como el porcentaje de la muestra control.

La muestra de laminado a ser analizada (es decir, la bolsa con simulador de alimento) debe prepararse y analizarse al

mismo tiempo con las mismas condiciones de prueba que la del laminado control.

Prueba de resistencia al desprendimiento

5 La prueba de resistencia al desprendimiento se realiza en un laminado al menos 7 días a partir de la laminación con el uso de un Probador de Fricción y Pelado Thwing-Albert, Modelo 225-1. Antes de la prueba, se corta un laminado en tiras de muestra de 25 mm x 250 mm. Cada una de las tiras se separa en un extremo y
10 luego se desprenden a una velocidad de 300 mm/minuto durante 20 segundos. Se registra la resistencia al desprendimiento en g/25 mm. Se registra un promedio de tres (3) muestras.

Ejemplos

15

Prepolímeros

Se usaron los siguientes prepolímeros para elaborar los adhesivos a ser evaluados en los ejemplos:

20

El prepolímero A (con el uso de diisocianato de difenilmetano (es decir, MDI) que contiene un alto nivel de 4,4'-MDI)

Se preparó el prepolímero A al hacer reaccionar 41,9 partes de VORANOL 220-110N (poliéterpoliol, Dow Chemical) con 58,1 partes de LUPRANATE M (BASF -MDI que contiene ~98 % de 4,4'-MDI, ~2 % de 2,4'-

MDI y <0,1 % de 2,2'-MDI). El porcentaje final de isocianato de prepolímero A fue 16,2 % y la viscosidad a 25 °C fue 1020 mPa.s.

Prepolímero B

5 El prepolímero B es el prepolímero usado para elaborar el adhesivo control de acuerdo con el método de prueba de extracción de PAA. Se preparó el prepolímero B al hacer reaccionar 31,3 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 500 g/mol) con 68,7 partes de LUPRANATE MI (BASF -MDI que contiene
10 cantidades aproximadamente iguales de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI, y de 1,8 % a 2,5 % de 2,2'-MDI). El porcentaje final de isocianato del prepolímero A fue 18 % y la viscosidad a 25 °C fue 2880 mPa.s.

Prepolímero 1 (con el uso de MDI modificado con carbodiimida)

15 Se preparó el prepolímero 1 al hacer reaccionar 17,2 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 500 g/mol) y 16,5 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 3000 g/mol) con 66,3 partes de ISONATE 143L (Dow Chemical - MDI modificado con
20 carbodiimida que contiene ~6 % de 2,4'-MDI, ~0,3 % de 2,2'-MDI, y 1,5 % de trietilfosfato). El porcentaje final de isocianato del prepolímero 1 fue 15,7 % y la viscosidad a 25 °C fue 9125 mPa.s.

u
2Prepolímero 2 (con el uso de MDI modificado con alofanato)

Se usó MONDUR MA2603 (comercialmente disponible de Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PA) puro como prepolímero 2, que incluyen un producto de reacción de un MDI modificado con alofanato y un poliol de poliéter. El prepolímero 2 tiene un porcentaje de isocianato de 16 % y una viscosidad de 1000 mPa.s a 25 °C.

Prepolímero 3 (con el uso de MDI modificado con carbodiimida)

Se preparó el prepolímero 3 al hacer reaccionar 23,2 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 500 g/mol) y 7,7 partes de VORANOL 220-110N con 69,1 partes de MONDUR CD (Bayer - MDI modificado con carbodiimida que contiene ~2 % de 2, 4'-MDI, <0,1 % de 2,2'-MDI, y nada de trietilfosfato). El porcentaje final de isocianato del prepolímero 3 fue 15,9 % y la viscosidad a 25 °C fue 8590 mPa.s.

Prepolímero 4 (con el uso de MDI modificado con carbodiimida)

Se preparó el prepolímero 4 al hacer reaccionar 23,2 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 500 g/mol) y 7,7 partes de VORANOL 220-110N con 69,1 partes de LUPRANATE 5143 (BASF - MDI modificado con carbodiimida que contiene ~6 % de 2,4 '-MDI, ~0,3 % de 2,2'-MDI, y nada de trietilfosfato). El porcentaje final de isocianato del prepolímero 4 fue 15,5 % y la viscosidad a 25 °C fue 11.575 mPa.s.

3

Prepolímero 5 (con el uso de MDI modificado con carbodiimida)

Se preparó el prepolímero 5 al hacer reaccionar 23,2 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 500 g/mol) y 7,7 partes de VORANOL 220-110N con 69,1 partes de LUPRANATE 5240 (BASF - MDI modificado con carbodiimida que contiene ~6 % de 2,4'-MDI, ~0,3 % de 2,2'-MDI, y 1,4 % de trietilfosfato). El porcentaje final de isocianato del prepolímero 5 fue 15,9 % y la viscosidad a 25 °C fue 6800 mPa.s.

10 Prepolímero 6 (con el uso de MDI modificado con alofanato)

Se preparó un MDI modificado con alofanato al hacer reaccionar 3,1 partes de 2-propanol (Fisher) y 72,0 partes de LUPRANTE M (BASF - MDI que contiene ~98 % de 4,4'-MDI, ~2 % de 2,4'-MDI, y <0,1 % de 2,2'-MDI) en la presencia de 133 ppm de DABCO T-9 (Air Products) a 120 °C durante 90 minutos. Después de la neutralización del catalizador con 133 ppm de 85 % de ácido fosfórico (Fisher), este MDI modificado con alofanato se hizo reaccionar con 18,6 partes de poliol de poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (Mn nominal de 500 g/mol) y 6,2 partes de VORANOL 220-110N (Dow) para 20 obtener prepolímero 6. El porcentaje final de isocianato del prepolímero 6 fue 16,4 % y la viscosidad a 25 °C fue 5.710 mPa.s.

Adhesivos

Se preparó el adhesivo control de acuerdo con el método 25 de prueba de extracción de PAA con el uso de prepolímero B. Se

44

preparó cada uno de los Adhesivos A y Adhesivos 1-6 comparativos al mezclar cada uno de los prepolímeros A y prepolímeros 1-6 en la sección Prepolímero descrita en la presente descripción con WD4132 en una relación de peso de 1,2:1,0 a temperatura ambiente.

5

Ejemplo 1 Prueba de cristalización de prepolímeros

Se analizó la cristalización del prepolímero A, prepolímero B, y prepolímeros 1-5 de acuerdo con el método de prueba de cristalización, y los resultados se muestran en la Tabla 1. El prepolímero A se cristalizó en el transcurso de un día. Todos los demás prepolímeros pasaron la prueba de cristalización.

10

Tabla 1. Resultados de la prueba de cristalización

15

	1 día	7 días
Prepolímero A	No pasó	No pasó
Prepolímero B	Pasó	Pasó
Prepolímero 1	Pasó	Pasó
Prepolímero 2	Pasó	Pasó
Prepolímero 3	Pasó	Pasó
Prepolímero 4	Pasó	Pasó
Prepolímero 5	Pasó	Pasó

20

Ejemplo 2 Determinación del valor de migración de alimentos de PAA (poliéster a laminado de polietileno)

Se usaron el adhesivo control, Adhesivo comparativo A y los Adhesivos 1 y 2 para fabricar los laminados. Se fabricó cada

5

laminado de una película de poliéster de 12 micras como un primer sustrato laminado a un polietileno de baja densidad de 32 micras como un segundo sustrato en un peso de revestimiento de 1,6 g/m². El punto de condensación de laminación fue 12 °C. se realizó la prueba de extracción de PAA con el uso de la condición de extracción A. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Valores de migración de alimentos de PAA (ppb) y porcentaje de la muestra control (% de la muestra control)

	2 días		3 días	
	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control
Adhesivo control	25	100	16	100
Adhesivo comparativo A	*	*	*	*
Adhesivo 1	7	27	3	19
Adhesivo 2	*	*	*	*
* El nivel de PAA extraíbles no fue detectado mediante HPLC.				

La Tabla 2 muestra que el Adhesivo comparativo A, preparado a partir del prepolímero A que fue preparado con el uso de un MDI con una cantidad de 4,4'-MDI, pero cantidades bajas de 2,4'-MDI y 2,2'-MDI, no produjeron niveles detectables de PAA medidos mediante HPLC. Sin embargo, el Ejemplo 1 ha mostrado que el Prepolímero comparativo A se cristaliza rápidamente, lo que lo

hace difícil de trabajar en la fabricación de laminados. La Tabla 2 muestra, además, que el adhesivo control, formado a partir del prepolímero B que fue preparado con el uso de un MDI con una cantidad relativamente baja de 4, 4'-MDI, pero cantidades 5 relativamente altas de 2,4'-MDI y 2,2'-MDI, exhibieron un alto valor de migración de alimentos de PAA que disminuyó en un periodo de tiempo mayor. Por otro lado, el Adhesivo 1 preparado a partir del prepolímero 1 que fue preparado con el uso de un MDI modificado con carbodiimida, exhibió un valor de migración de 10 alimentos de PAA mucho menor que disminuyó rápidamente; un Adhesivo 2, preparado a partir del prepolímero 2 que fue preparado con el uso de un MDI modificado con alofanato no produjo ningún nivel detectable de PAA mediante HPLC.

15 Ejemplo 3 Determinación del valor de migración de alimentos de
PAA (poliéster a laminado de polietileno)

Se usaron el adhesivo control y los Adhesivos 3-5 para fabricar laminados. Se fabricó cada uno de los laminados de una película de poliéster de 12 micras laminada a un polietileno de 20 baja densidad de 32 micras a un peso de revestimiento de 1,6 g/m². El punto de condensación en el momento de laminación fue 8 °C. Se realizó la prueba de extracción de PAA con el uso de la condición de extracción A. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

37
4

Tabla 3. Valores de migración de alimentos de PAA (ppb) y porcentaje de la muestra control

	1 día		2 días		3 días	
	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control
Adhesivo control	50	100	18	100	9	100
Adhesivo 3	10	20	1	6	1	11
Adhesivo 4	15	30	2	11	2	22
Adhesivo 5	10	20	1	6	1	11

El Ejemplo 3 muestra que al usar prepolímeros que se prepararon con el uso de MDI modificado con carbodiimida, los Adhesivos 3-5 exhibieron valores de migración de alimentos de PAA muy bajos comparados con aquellos del adhesivo control cuando se evaluaron en al día 1, día 2, y día 3 a partir de la laminación. Los valores de migración en alimento de PAA disminuyeron, además, rápidamente a niveles mucho menores en el día 2 comparados con los del día 1.

Ejemplo 4 Determinación del valor de migración de alimentos de PAA (poliamida a laminado de polietileno)

Se usaron el adhesivo control y los Adhesivos 3-5 para fabricar laminados. Se fabricó cada uno de los laminados de una película de poliamida de 12 micras laminada a un polietileno de baja densidad de 32 micras a un peso de revestimiento de 1,6 g/m². El punto de condensación de laminación fue 8 °C. Se realizó la

us

prueba de extracción de PAA con el uso de la condición de extracción A. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de migración de alimentos de PAA (ppb) y porcentaje de la muestra control

	1 día		2 días		3 días	
	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control
Adhesivo control	116	100	38	100	17	100
Adhesivo 3	8	7	1	3	1	6
Adhesivo 4	29	25	4	11	1	6
Adhesivo 5	5	4	1	3	2	12

El Ejemplo 4 muestra que en la película de poliamida es más difícil la disminución de PAA que en las películas de poliéster. Esto se observa en los valores de migración de alimentos de PAA para el adhesivo control en la Tabla 4 en comparación con los valores para el adhesivo control en la Tabla 3. Sin embargo, incluso en las películas de poliamida en las cuales la disminución es más difícil, los Adhesivos 3, 4 y 5, cada uno con el uso de un prepolímero preparado con un MDI modificado con carbodiimida exhibieron valores de migración de alimentos de PAA bajos que disminuyeron, además, rápidamente.

9
X

Ejemplo 5 Determinación del valor de migración de alimentos de PAA (poliamida a laminado de polietileno)

Se usaron el adhesivo control y los Adhesivos 3-5 para fabricar laminados. Se fabricó cada uno de los laminados de una película de poliamida de 12 micras laminada a un polietileno de baja densidad de 32 micras a un peso de revestimiento de 1,6 g/m². El punto de condensación de laminación fue 8 °C. Se realizó la prueba de extracción de PAA con el uso de la condición de extracción B. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 valores de migración de alimentos de PAA (ppb) y porcentaje de la muestra control

	1 día		2 días		3 días	
	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control
Adhesivo control	150	100	70	100	46	100
Adhesivo 3	9	6	1	1	1	2
Adhesivo 4	31	21	10	14	2	4
Adhesivo 5	9	6	*	*	*	*
* El nivel de PAA extraíble no fue detectado mediante HPLC						

Al igual que en el Ejemplo 4, el Ejemplo 5 muestra que los Adhesivos 3, 4 y 5 exhibieron valores de migración de alimentos de PAA menores, así como una disminución rápida, incluso con la película de poliamida más difícil.

5

Ejemplo 6 Determinación del valor de migración de alimentos de PAA (poliéster a laminado de polietileno)

Se usaron el adhesivo control y el Adhesivo 6 para fabricar laminados. Se fabricó cada uno de los laminados de una película de poliéster de 12 micras laminada a un polietileno de baja densidad de 32 micras a un peso de revestimiento de 1,6 g/m². El punto de condensación en el momento de laminación fue 10 °C. Se realizó la prueba de extracción de PAA con el uso de la condición de extracción A. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

10

Tabla 6. Valores de migración de alimentos de PAA (ppb) y porcentaje de la muestra control

15

	1 día		2 días		3 días	
	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control	(ppb)	% de la muestra control
Adhesivo control	29	100	9	100	7	100
Adhesivo 6	3	10	*	*	*	*
* El nivel de PAA extraíbles no fue detectado mediante HPLC						

20

El Ejemplo 6 muestra que al usar el Prepolímero 6 que se preparó con un MDI modificado con alofanato, el Adhesivo 6 exhibió valores de migración de alimentos de PAA muy bajos comparados con aquellos del adhesivo control cuando se evaluaron en día 1, día 2, y día 6 a partir de la laminación.

5

Ejemplo 7 Adhesión

Se prepararon laminados de diversas películas y láminas a un peso de revestimiento de 1,6 g/m² con el uso del Adhesivo 3. Se midieron 180° de valores de resistencia al desprendimiento en g/25 mm a una velocidad de pelado de 300 mm/min. Se analizó la resistencia al pelado de acuerdo con el método de prueba de resistencia al desprendimiento y se muestra en la Tabla 6.

Tabla 7 Resistencia al desprendimiento

10

15

20

Resistencia al desprendimiento (g/25 mm)		
Primera película	Segunda película	Resultados
PET	LDPE	Destruida*
MetPET	LDPE	250
PET	25 micras de lámina de Al	850
OPP	OPP	Destruida
MetOPP	OPP	275
Celofán	LDPE	Destruido
Poliamida	LDPE	Destruida
* Destruido(a) significa que la película se rasga antes que la unión adhesiva falle		
PET = poliéster calibre 48		
MetPET = poliéster metalizado		
OPP = polipropileno orientado calibre 70		
MetOPP = polipropileno orientado metalizado		
LDPE = polietileno de baja densidad de 32 micras		
Celofán = celofán de calibre 90		
Poliamida = poliamida de 25 micras		

La Tabla 6 muestra que el Adhesivo 3 exhibió una muy buena adhesión con una variedad de sustratos.

A
S

La especificación, los ejemplos y los datos descritos anteriormente proporcionan una descripción completa de la descripción. Si bien muchas modalidades pueden elaborarse sin desviarse del espíritu y alcance de la invención, la invención se describe en las reivindicaciones expuestas de aquí en adelante.



REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un laminado; el método comprende un primer sustrato flexible y un segundo sustrato flexible; el método comprende:

aplicar una composición adhesiva de dos partes a una superficie del primer sustrato para formar una superficie que contiene un adhesivo del primer sustrato, y

poner en contacto una superficie del segundo sustrato con la superficie que contiene el adhesivo del primer sustrato para formar el laminado;

la composición adhesiva de dos partes comprende:

parte A, un primer poliol, y

parte B, un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato que comprende un producto de reacción de un segundo poliol, y un diisocianato de difenilmetano modificado seleccionado del grupo que consiste en un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, un diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato, un diisocianato de difenilmetano modificado con biuret, un diisocianato de difenilmetano polimérico, y combinaciones de estos.

54

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el laminado exhibe un valor de migración de alimentos de PAA que es menor que 50 % en relación con aquel de una muestra control en el transcurso de 3 días a partir del momento de laminación.

5 3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el prepolímero comprende de 0 a 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano, y de 0 a 10 % en peso de diisocianato de 2,4'- difenilmetano.

10 4. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el primer poliol tiene una viscosidad no mayor que 25.000 mPa.s a $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

5. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el prepolímero es un líquido a una temperatura ambiente y tiene una viscosidad no mayor que 25000 mPa.s a $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

15 6. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida que contiene no más de 2 % en peso de trietilfosfato.

20 7. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, que contiene no más de 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano, y no más de 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

25 8. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un diisocianato

de difenilmetano modificado con alofanato, que contiene no más de 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano, y no más de 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el primer y el segundo polioles son los mismos ó diferentes polioles, cada uno seleccionado del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliéster-éter, y combinaciones de estos.

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el primer y el segundo sustratos son del mismo material o de diferente material, cada se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poliéster, nailon, surlyn, lámina de aluminio, celofán, ácido poliláctico, poliéster metalizado, polipropileno metalizado, aclar, papel, y laminados de estos.

11. Un laminado para envasado flexible; el laminado comprende:

un primer sustrato flexible,

un segundo sustrato flexible, y

un adhesivo de laminación laminado entre el primer y el segundo sustratos; el adhesivo de laminación comprende un producto de reacción de

parte A, un primer poliol; y

parte B, un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato que comprende un producto de reacción de

un segundo poliol, y

56

al menos un diisocianato de difenilmetano
modificado seleccionado del grupo que consiste
en un diisocianato de difenilmetano modificado
con carbodiimida, un diisocianato de
5 difenilmetano modificado con alofanato, un
diisocianato de difenilmetano modificado con
biuret, un diisocianato de difenilmetano
polimérico, y combinaciones de estos.

12. El laminado de conformidad con la reivindicación 11,
10 en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un
diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida que
contiene no más de 2 % en peso de trietilfosfato, no más de 0,5 %
en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano y no más de 10 % en
peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

13. El laminado de conformidad con la reivindicación 11,
15 en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un
diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato que contiene
no más de 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano y no
más de 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

20 14. El laminado de conformidad con la reivindicación 11, en
donde el laminado exhibe un valor de migración de alimentos de PAA
que es menor que 50 % en relación con aquel de una muestra control en
el transcurso de 3 días a partir del momento de laminación.

15. Un artículo alimenticio envasado; el artículo
25 comprende:

A

un laminado de conformidad con la reivindicación 11 en la forma de un envase para alimentos, y un producto alimenticio contenido dentro del envase para alimentos.

5 16. El artículo de conformidad con la reivindicación 15, en donde el laminado exhibe un valor de migración de alimentos de PAA que es menor que 50 % en relación con aquel de una muestra control en el transcurso de 3 días a partir del momento de laminación.

10 17. Una composición adhesiva de laminado; la composición comprende:

parte A, un primer poliol, y
parte B, un prepolímero de poliuretano con extremo isocianato que comprende un producto de reacción de:

15 (i) un segundo poliol, y
 (ii) al menos un diisocianato de difenilmetano modificado seleccionado del grupo que consiste en un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, un diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato, un
20 diisocianato de difenilmetano modificado con biuret, un diisocianato de difenilmetano polimérico, y combinaciones de estos,

25 el prepolímero que comprende de 0 a 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano y de 0 a 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano, y la

85

composición adhesiva exhibe un valor de migración de alimentos de PAA que es menor que 50 % con relación a aquel de una muestra de control en el transcurso de 3 días a partir del momento de laminación.

5 18. La composición adhesiva de conformidad con la reivindicación 17, en donde el prepolímero es un líquido a una temperatura ambiente y tiene una viscosidad no mayor que 25 000 mPa.s a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 19. La composición adhesiva de conformidad con la reivindicación 17, en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida que contiene no más de 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano, no más de 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano, y no más de 2 % en peso de trietilfosfato.

15 20. La composición adhesiva de conformidad con la reivindicación 17, en donde el diisocianato de difenilmetano modificado es un diisocianato de difenilmetano modificado con alofanato que contiene no más de 0,5 % en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano, y no más de 10 % en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

20

59

RESUMEN DE LA INVENCION

Se describen composiciones adhesivas con el uso de diisocianato de difenilmetano modificado junto con métodos y artículos que usan las composiciones adhesivas. Las composiciones adhesivas son especialmente adecuadas para fabricar laminados flexibles para usar en el envasado de alimentos.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
-/-



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 110014

Bogotá D.C., Octubre 29 de 2013 - 15:24:00

RECIBIDO DE : CASTILLO GRAU & ASOCIADOS LTDA.

NI 800.098.704

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	457324700	29/10/2013	325.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	498368964	29/10/2013	6.490.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	534275781	29/10/2013	2.250.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
			\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-256587- -00000-0000

Fecha: 2013-10-29 16:43:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 29 de 2013 - 15:24:03



No. 13-256587- -00000-0000

Fecha: 2013-10-29 16:43:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO C

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐