

LAMINADO CON RENDIMIENTO DE BARRERA SUPERIOR Y MÉTODO DE
PREPARACIÓN DE ESTE

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente descripción se relaciona con un laminado, un artículo que comprende el laminado y un método para preparar el laminado. El laminado exhibe rendimiento de barrera superior.

10

TECNOLOGÍA ANTECEDENTE

Actualmente, las tendencias en el mercado, tales como consumismo, seguridad de alimentos y comercio electrónico, demandan cada vez más funcionalidades del envasado, que requieren estructuras de envasado más sofisticadas con vida útil extendida y/o integridad de envasado mejorada. Por lo tanto, estos cambios conducen a un mercado rápido de crecimiento de películas de alta barrera, lo que proporciona una protección crucial para los contenidos de las circunstancias exteriores para garantizar una vida útil más larga.

En la industria de envasado flexible, el tereftalato de polietileno (PET), el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son materiales típicos de películas de sustrato para ofrecer propiedades mecánicas y de barrera

deseadas. La película de PET o PP, que tiene alta rigidez, buena óptica y resistencia al calor, se usa ampliamente en la capa superficial de películas laminadas como sustrato de impresión. Mientras tanto, la película de PE, que normalmente
5 tiene mejores propiedades de tenacidad y sellado térmico que PET o PP, es muy popular como capa de sellado térmico interno de película de laminación. Sin embargo, basado en las propiedades del polímero, las películas de PET, PP y PE no pueden proporcionar, típicamente, una barrera de oxígeno alta
10 deseada que es crítica para la protección del contenido de sensibilidad como algo de carne, caramelo, bocadillos o galletas. Por lo tanto, en la industria, existen varios enfoques para adquirir el rendimiento de barrera, p. ej., incorporando resina de barrera polimérica a través de
15 coextrusión, metalización al vacío en un sustrato de película, o materiales de barrera de recubrimiento sobre una superficie de película, etc. Sin embargo, todavía es un desafío en la industria del envasado lograr un alto rendimiento de barrera de un laminado en términos de velocidad
20 de transmisión de oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés).

Por las razones anteriores, todavía existe una necesidad en la industria del envasado de desarrollar un envase con rendimiento de barrera superior.

La presente descripción proporciona un laminado único que exhibe un rendimiento de barrera superior, un artículo que comprende el laminado y un método para preparar el laminado.

5 En un primer aspecto, la presente descripción proporciona un laminado, que comprende

un primer sustrato que comprende una película de polietileno a base de polietileno (a base de PE) metalizada;

10 un segundo sustrato que comprende una película a base de tereftalato de polietileno (a base de PET) o una película a base de polipropileno (a base de PP); y,

una capa adhesiva que adhiere el primer sustrato al
15 segundo sustrato, en donde la capa adhesiva se deriva de una composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes;

en donde la concentración de ácidos grasos o derivados de ácidos grasos en la película a base de
20 PE metalizada es menor que 300 ppm, basado en el peso total de la película a base de PE metalizada,

en donde la composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes comprende un componente de poliol de poliéster y un componente
25 de poliisocianato,

en donde el componente de poliol de poliéster tiene aproximadamente 40 % en peso-60 % en peso de anillos aromáticos en la cadena principal, basado en el peso total del poliol de poliéster y un peso molecular (Mw) entre 5000 y 50.000; y
5 en donde la relación en peso del componente de poliol de poliéster al componente de poliisocianato es de 100:5 a 100:30.

En un segundo aspecto, la presente descripción
10 proporciona un artículo que comprende el laminado de la presente descripción.

En un tercer aspecto, la presente descripción proporciona un método para producir el laminado de la presente descripción, que comprende:

- 15 1) proporcionar un primer sustrato que comprende una película a base de PE metalizada y un segundo sustrato que comprende una película a base de PET o una película a base de PP.
- 20 2) adherir el primer sustrato al segundo sustrato usando una composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes;
en donde la concentración de ácidos grasos o derivados de ácidos grasos en la película a base de PE metalizada es menor que 300 ppm, basado en
25 el peso total de la película a base de PE metalizada,

en donde la composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes comprende un componente de poliol de poliéster y un componente de poliisocianato,

5 en donde el componente de poliol de poliéster tiene 40 % en peso-60 % en peso de anillos aromáticos en la cadena principal, basado en el peso total del poliol de poliéster y un Mw entre 5000 y 50.000; y

10 en donde la relación en peso del componente de poliol de poliéster al componente de poliisocianato es de 100:5 a 100:30.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

A menos que se defina de cualquier otra manera, todos los términos técnicos y científicos que se usan en la presente descripción tienen el mismo significado que entiende habitualmente el experto en la técnica a quien pertenece la invención. Además, todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en la presente se incorporan como referencia.

Como se describe en la presente descripción, todos los rangos incluyen puntos finales a menos que se indique lo contrario.

De acuerdo con una modalidad de la presente descripción, la composición adhesiva es una composición de “dos componentes” o “dos partes” que comprende un componente de poliol de poliéster y un componente de poliisocianato. De acuerdo con otra modalidad, el componente de poliol de poliéster y el componente de poliisocianato se envasan, transportan y almacenan por separado, combinados poco o inmediatamente antes de ser usados para la fabricación del laminado.

“Polímero de polietileno”, “polímero a base de polietileno”, “polímero a base PE”, “polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % mol, o >60 % mol, o >70 % mol

o >80 % mol, o >90 % mol, o >95 % mol o >97 % mol) de unidades que se han derivado del monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (es decir, unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas
5 comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de muy baja densidad
10 (VLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad catalizado en sitio único, que incluye resinas de baja densidad tanto lineales como sustancialmente lineales (m-LLDPE); polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés); y polietileno de alta densidad (HDPE, por
15 sus siglas en inglés). Estos materiales de polietileno son generalmente conocidos en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas diferentes resinas de polietileno.

20 El término “LDPE” también puede denominarse “polímero de etileno de alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como el polímero que se homopolimeriza o se copolimeriza parcial o completamente en reactores de autoclave o tubulares a presiones mayores de 14.500 psi
25 (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (ver, por ejemplo, US 4.599.392, que se

incorpora en la presente descripción como referencia). Típicamente las resinas de LDPE tienen una densidad en el rango de 0,916 a 0,935 g/cm³.

El término “LLDPE” incluye tanto la resina fabricada
5 usando sistemas de catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta y los sistemas catalizadores a base de cromo, así como los catalizadores de sitio único, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”) y catalizadores de geometría
10 restringida, e incluye copolímeros u homopolímeros heterogéneos lineales o sustancialmente lineales de polietileno. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la
15 patente de los EE. UU. núm. 5.272.236, la patente de los EE. UU. núm. 5.278.272, la patente de los EE. UU. núm. 5.582.923 y la patente de los EE. UU. núm. 5.733.155; las composiciones poliméricas de etileno lineal homogéneamente ramificadas, tales como aquellas en la patente de los EE. UU. núm.
20 3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados, tales como los preparados de acuerdo con el proceso descrito en la patente de los EE. UU. 4.076.698; y/o mezclas de estos (tales como los descritos en US 3.914.342 o US 5.854.045). Los LLDPE pueden fabricarse mediante
25 polimerización en fase gaseosa, en fase solución o en suspensión, o cualquier combinación de estas, usando

cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica.

El término “MDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,926 a 0,935 g/cm³. “MDPE” se fabrica típicamente mediante el uso de catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o mediante el uso de catalizadores de un solo sitio que incluyen, entre otros, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida, y tienen generalmente una distribución de peso molecular (“MWD”, por sus siglas en inglés) mayor que 2,5.

El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades mayores que aproximadamente 0,935 g/cm³ y hasta aproximadamente 0,970 g/cm³, que generalmente se preparan con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

El término “ULDPE” se refiere a los polietilenos que tienen densidades de 0,880 a 0,912 g/cm³, que generalmente se preparan con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bismetalloceno y catalizadores de geometría restringida.

“Polímero a base de polipropileno”, “polímero a base de PP”, “polímero a base de propileno significará

polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % mol, o >60 % mol, o >70 % mol o >80 % mol, o >90 % mol, o >95 % mol) de unidades que se han derivado del monómero de etileno.

5 “Polímero a base de tereftalato de polietileno”, o “polímero a base de PET” significará polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % en peso, o >60 % en peso, o >70 % en peso o >80 % en peso, o >90 % en peso, o >95 % en peso) de tereftalato de etileno.

10 “Plastómero de poliolefina” puede ser un plastómero de polietileno o un plastómero de polipropileno. Los plastómeros de poliolefina incluyen, por ejemplo, polímeros elaborados usando catalizadores de un solo sitio tales como metallocenos y catalizadores de geometría restringida. Los
15 plastómeros de poliolefina tienen una densidad de 0,885 a 0,915 g/cm³. En la presente descripción se incluyen y describen todos los valores y subrangos individuales de 0,885 g/cm³ a 0,915 g/cm³. por ejemplo, la densidad del plastómero de poliolefina puede variar de un límite inferior de 0,895, 0,900
20 o 0,905 g/cm³ a un límite superior de 0,905, 0,910 o 0,915 g/cm³. En algunas modalidades, el plastómero de poliolefina tiene una densidad de 0,890 a 0,910 g/cm³.

 El “elastómero de poliolefina” puede ser un elastómero de polietileno o un elastómero de polipropileno.
25 Los elastómeros de poliolefina tienen una densidad de 0,857 a 0,885 g/cm³. En la presente descripción se incluyen y

describen todos los valores y subrangos individuales de 0,857 g/cm³ a 0,885 g/cm³. por ejemplo, la densidad del elastómero de poliolefina puede variar de un límite inferior de 0,857, 0,860, 0,865, 0,870 o 0,875 g/cm³ a un límite superior de 0,870, 0,875, 0,880 o 0,885 g/cm³. En algunas modalidades, el elastómero de poliolefina tiene una densidad de 0,860 a 0,880 g/cm³.

“Película a base de polietileno” o “película a base de PE” se refiere a una película que comprende al menos 90 por ciento en peso de polietileno, al menos 95 por ciento en peso de polietileno, al menos 97 por ciento en peso de polietileno basado en el peso total de la película.

“Película a base de polipropileno” o “película a base de PP” se refiere a una película que comprende al menos 90 por ciento en peso de polipropileno, al menos 95 por ciento en peso de polipropileno, al menos 97 por ciento en peso de polipropileno basado en el peso total de la película.

“Película a base de tereftalato de polietileno” o “película a base de PET” se refiere a una película que comprende al menos 90 por ciento en peso de tereftalato de polietileno, al menos 95 por ciento en peso de tereftalato de polietileno, al menos 97 por ciento en peso de tereftalato de polietileno basado en el peso total de la película.

El primer sustrato

El primer sustrato comprende al menos una película a base de PE metalizada. La película a base de PE metalizada comprende una película a base de PE y una capa metálica.

La película a base de PE en la película a base de PE
5 metalizada tiene al menos una capa que comprende polietileno. Puede haber una capa que comprende polietileno. De manera alternativa, puede haber dos o más capas que comprenden polietileno. Estas dos o más capas pueden extruirse juntas para formar una película a base de PE. Puede haber tres (o tres o
10 más) capas que comprenden polietileno. Cuando hay tres (o tres o más) capas que comprenden polietileno, la capa adyacente a la capa metálica se denomina en la presente descripción capa superficial, la capa opuesta a la capa metálica en el exterior de la película a base de PE se denomina capa selladora, y una
15 capa o capas entre la capa superficial y selladora es una capa central o capas centrales. Cuando sólo hay una capa que comprende polietileno, puede usarse cualquiera de las composiciones de polietileno descritas en la presente descripción como capas superficiales, centrales o selladoras.
20 Cuando solo hay dos capas que comprenden polietileno, puede usarse cualquier combinación de capa superficial y capa central, capa superficial y capa selladora, o capa central y capa selladora. Cuando hay dos o más capas que contienen polietileno, cada capa que contiene polietileno puede estar
25 inmediatamente adyacente a al menos otra capa que contiene polietileno, o puede usarse una capa adhesiva u otra capa

intermedia entre las dos o más capas que contienen polietileno. En una modalidad, la película a base de PE en la película a base de PE metalizada comprende una capa selladora. En una modalidad, la película a base de PE en la película a base de PE metalizada comprende una capa superficial, una capa central y una capa selladora.

La película a base de PE en la película a base de PE metalizada puede comprender un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), un polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), así como combinaciones de dos o más de los anteriores. Preferentemente, la película a base de PE en la película metalizada a base de PE puede comprender un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) catalizado por Ziegler-Natta, catalizado en un solo sitio (incluido sin limitarse a, metalloceno) o catalizado por cromo, un polietileno de baja densidad (LDPE) producido en autoclave o tubular, así como combinaciones de dos o más de los anteriores.

La película a base de PE en la película a base de PE metalizada puede comprender además al menos uno de un polietileno de densidad ultrabaja, un plastómero de poliolefina, un elastómero de poliolefina, un copolímero de

acetato de etilenvinilo, un copolímero de acrilato de etilenetilo, un alcohol etilenvinílico y cualquier polímero que comprende al menos 50 % de monómero de etileno, y combinaciones de estos.

5 Una capa superficial puede comprender un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), así como combinaciones de dos o más de los anteriores; preferentemente, puede comprender un
10 polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE) o combinaciones de estos. Este LLDPE puede ser un polietileno catalizado de un solo sitio (tal como, entre otros, m-LLDPE). La capa exterior puede comprender además aditivos, tales como, por ejemplo, antioxidantes,
15 estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, antibloqueantes, pigmentos o colorantes, coadyuvantes de procesamiento, catalizadores de reticulación, retardadores de llama, cargas y agentes espumantes. Cuando se usa en combinación con una capa central
20 o una capa selladora, la capa exterior es la capa que está metalizada y, en ese caso, está ventajosamente libre de agentes deslizantes, pero puede incluir agentes antiadherentes (p. ej., talco, dióxido de silicio, etc.), antioxidantes y coadyuvantes de procesamiento. En una modalidad, los aditivos
25 tales como agentes deslizantes y agentes antibloqueantes normalmente no se usarán en la capa superficial.

Una capa central puede comprender un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), así como combinaciones de dos o más de los anteriores. La capa central puede comprender preferentemente un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE) o combinaciones de estos. La capa central también puede comprender aditivos como se menciona para la capa superficial. Preferentemente, los aditivos tales como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueantes típicamente no se usarán en la capa central. Esta capa puede ser adyacente a la capa superficial en un lado opuesto de la capa superficial desde la capa metálica.

Una capa selladora puede comprender polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), elastómeros o plastómeros de poliolefina, así como combinaciones de dos o más de lo anterior. Preferentemente, la capa selladora puede comprender un polietileno de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) catalizado por Ziegler-Natta, catalizado en un solo sitio (incluido el metalloceno) o catalizado con cromo, un polietileno producido en autoclave o polietileno de baja densidad (LDPE) producido en forma tubular, así como combinaciones de dos o más de los

anteriores, comprenden preferentemente un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE) o combinaciones de estos. El LLDPE puede ser un polietileno catalizado de un solo sitio (p. ej., mLLDPE). Esta
5 puede ser una capa externa de la película. La capa selladora puede incluir ventajosamente un agente antibloqueante. Por ejemplo, un agente antibloqueante puede estar presente en la capa selladora en una cantidad de al menos aproximadamente 200 ppm, al menos aproximadamente 1000 ppm o al menos
10 aproximadamente 1500 ppm, preferentemente no mayor que aproximadamente 6000 ppm, o no mayor que aproximadamente 5000 ppm. Además, pueden ser útiles agentes deslizantes (p. ej., erucamida). Por ejemplo, los agentes deslizantes pueden estar presentes en la capa selladora en una cantidad
15 menor que 500 ppm, o menor que 300 ppm, o menor que 200 ppm, menor que 100 ppm, preferentemente menor que 50 ppm, o igual a 0 ppm, basado en el peso total de la capa selladora.

La película a base de PE de la película a base de PE metalizada puede ser una película soplada, una película
20 fundida, una película orientada en la dirección de la máquina o una película orientada biaxialmente. La película a base de PE de la capa de película a base de PE metalizada puede fabricarse mediante soplado, fundición, enfriamiento con agua, burbuja doble u otras técnicas conocidas por los
25 expertos en la técnica, tales como las descritas en *Film Processing Advances*, Toshitaka Kanai and Gregory A. Campbell

(editores), Capítulo 7 (Biaxial Oriented Film Technology), págs. 194-229. En algunas modalidades, después de la fabricación, la película puede someterse a una orientación en la dirección de la máquina (MDO) o un proceso de
5 orientación biaxial para proporcionar una película orientada en la dirección de la máquina o una película orientada biaxialmente, respectivamente.

La película a base de PE de la capa de película a base de PE metalizada puede metalizarse mediante cualquier
10 método conocido para metalizar películas de polietileno. Por ejemplo, la capa metálica se puede aplicar usando metalización al vacío. Esto puede incluir proporcionar una fuente de metal y evaporarla en un entorno de vacío, para hacer que se condense en la superficie de la película. El metal se
15 deposita sobre la capa superficial de la película a base de PE.

Los metales adecuados incluyen Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de estos. En algunas modalidades, la capa metálica puede estar formada de aluminio
20 u óxido de aluminio (Al_2O_3).

Después de la metalización, la película metalizada puede almacenarse convenientemente en rollos. En este proceso, la capa superficial metalizada está en contacto con una capa de polietileno en el lado opuesto de la película.

25 El grosor total de la película metalizada puede ser de al menos 10, al menos 20 o al menos 30 micrómetros. El grosor

total de la película metalizada de acuerdo con determinadas modalidades es de no más de 200, no más de 150, no más de 120, no más de 100, no más de 80, no más de 70 o no más de 60 micrómetros.

5 La película metalizada puede tener una densidad óptica (OD, por sus siglas en inglés) de al menos 1,5, o al menos 1,8 y no más de 4,0, no más de 3,5 o no más de 3,0. En algunas modalidades, la OD es de 2,0. La densidad óptica de una película a base de PE metalizada (p. ej., una estructura
10 multicapa que comprende una película de polietileno con una capa de metal depositada sobre esta) puede medirse usando un densímetro óptico (núm. de modelo LS177 de Shenzhen Linshang Technology).

 La película metalizada a base de PE puede retener una
15 energía superficial de la superficie metalizada de al menos 34 dinas/cm, al menos 38 dinas/cm, al menos 40 dinas/cm, o al menos 42 dinas/cm, o al menos 46 dinas/cm durante al menos una o al menos dos semanas desde la metalización.

 La película a base de PE metalizada puede
20 caracterizarse por la ausencia (0 ppm) o ausencia sustancial de ácidos grasos o sus derivados. Tales ácidos grasos o sus derivados que están ausentes o sustancialmente ausentes incluyen ácido graso saturado con un número par de átomos de carbono, de 4 a 28, tal como ácido esteárico (18 átomos de
25 carbono) y ácido palmítico (16 átomos de carbono), etc., y las sales metálicas del ácido graso respectivo, tales como

estearato de calcio, estearato de zinc, palmitato de calcio, etc. Específicamente, la concentración de ácidos grasos o sus derivados en la película a base de PE metalizada puede ser no mayor que 300 ppm, no mayor que 250 ppm, no mayor que 200 ppm, 5 no mayor que 100 ppm, o no mayor que 50 ppm, o igual a 0 ppm, basado en el peso total de la película a base de PE metalizada.

La concentración de antioxidantes en la capa de película a base de PE metalizada es menor que 3000 ppm, o menor que 2000 ppm, o menor que 1500 ppm, o menor que 1300 ppm, basado 10 en el peso total de la película a base de PE metalizada.

Aditivos

Un antioxidante es un compuesto incluido en películas poliméricas para estabilizar el polímero o evitar 15 la degradación oxidativa del polímero o polímeros. Los antioxidantes son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Un agente antibloqueante es un compuesto que minimiza, o previene, el bloqueo (es decir, la adhesión) entre 20 dos capas de película adyacentes. El bloqueo puede causar problemas, por ejemplo, durante el desenrollado de un rollo de película. El uso de agentes antibloqueantes es conocido por los expertos en la técnica. Los ejemplos de agentes antibloqueantes comunes incluyen, sin limitarse a, sílice, talco, carbonato de 25 calcio y combinaciones de estos.

Un agente de deslizamiento es un compuesto agregado a una película para reducir la fricción entre películas y/o entre películas y equipos. Los agentes de deslizamiento típicos incluyen agentes de deslizamiento migratorios y no migratorios y son conocidos por los expertos en la técnica.

La capa adhesiva

La capa adhesiva se deriva de una composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes, en donde la composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes comprende un componente de poliol de poliéster y un componente de poliisocianato.

A. El componente de poliol de poliéster

El poliol de poliéster se obtiene típicamente mediante la reacción de alcoholes polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, o anhídridos/ésteres de estos. Los alcoholes polifuncionales típicos para preparar el poliol de poliéster son preferentemente dioles, trioles, tetroles e incluyen etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano,

glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilbenceno, y cualquier combinación de estos. Los ácidos carboxílicos polifuncionales típicos para preparar el poliol de poliéster pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, 5 aromáticos o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, por ejemplo, con átomos de halógeno y/o pueden estar saturados o insaturados. Preferentemente, los ácidos carboxílicos polifuncionales se seleccionan del grupo que consiste en ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido 10 sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido 2-metil succínico, ácido 3,3-dietil glutárico, ácido 2,2-dimetil succínico, ácido trimelítico, los anhídridos de estos y cualquier 15 combinación de estos. Se da preferencia al ácido adípico o una mezcla de ácido adípico y ácido isoftálico. En otra modalidad, el poliol de poliéster tiene un índice de OH de 2 a 30 mg KOH/g, preferentemente de 5 a 25 mg KOH/g, y más preferentemente de 8 a 20 mg KOH/g.

20 De acuerdo con una modalidad de la presente descripción, el poliol de poliéster tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 1,8, o al menos 1,9, o al menos 2,0, o al menos 2,1, o al menos 2,2, o hasta 2,3, o hasta 2,4, o hasta 2,5, o hasta 2,6, o hasta 2,7, o hasta 2,8, o hasta 2,9, 25 o hasta 3,0, o dentro de un rango numérico obtenido mediante la combinación de dos cualquiera de los puntos finales

indicados anteriormente. El poliol de poliéster puede tener un peso molecular de 5000 a 50.000 g/mol, o de 5500 a 30.000 g/mol, o de 6000 a 25.000 g/mol, o de 10.000 a 15.000 g/mol, o dentro de un rango numérico obtenido al
5 combinar cualquiera de los dos puntos finales indicados anteriormente. La introducción anterior sobre el origen, el proceso de preparación, la categoría, la estructura molecular y varios parámetros del poliol de poliéster también se aplican a este segundo poliol de poliéster.

10 De acuerdo con una modalidad de la presente descripción, el poliol de poliéster tiene un contenido de anillo aromático de aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 60 % en peso o de aproximadamente 45 % en peso a aproximadamente 55 % en peso o de aproximadamente 47 %
15 en peso a aproximadamente 55 % en peso, basado en el peso seco del poliol de poliéster.

Por ejemplo, como una modalidad ilustrativa, el contenido del poliol de poliéster puede ser de 40 % en peso a 85 % en peso, o de 50 % en peso a 80 % en peso, o de 60 %
20 en peso a 77 % en peso, o de 65 % en peso a 75 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva de poliuretano.

El contenido sólido del componente de poliol de poliéster puede ser de 40-85 % en peso, preferentemente de 50-80 % en peso, con mayor preferencia de 55-75 %, y el
25 solvente usado para el poliol de poliéster puede ser acetato

de etilo o MEK, o combinación, preferentemente acetato de etilo.

B. El componente poliisocianato

5 El poliisocianato puede incluir cualquier molécula que tenga 2 o más grupos isocianato y mezclas de estos. Dichos poliisocianatos pueden ser alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralifáticos o mezclas de estos. El poliisocianato puede tener una funcionalidad promedio de >2 o de 2,5 a 10. Los
10 ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos alifáticos C_2-C_{12} , así como dímeros y trímeros de estos, tales como, por ejemplo, diisocianatos de alquileno C_2-C_8 , tales como diisocianato de tetrametileno y diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de
15 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno; diisocianatos alicíclicos C_6-C_{15} , así como dímeros y trímeros de estos, tales como diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de dicitclohexilmetano
20 (HMDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, y 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano; diisocianatos aromáticos C_6-C_{12} , así como dímeros y trímeros de estos, tales como, por ejemplo, diisocianato de tolueno (TDI), y diisocianato de difenil metano (MDI); diisocianatos
25 aralifáticos C_7-C_{15} así como dímeros y trímeros de estos, tales como, por ejemplo,

Preferentemente, el poliisocianato comprende poliisocianatos alifáticos o aromáticos. Con mayor preferencia, los poliisocianatos son homopolímeros de diisocianato de hexametileno, aductos de diisocianato de hexametileno, homopolímeros de diisocianato de isoforona, aductos de diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno (TDI), aductos de diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), aductos de diisocianato de difenilmetano (MDI), o mezclas de estos. Los trímeros (o isocianuratos) en el poliisocianato se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en la publicación de patente de los Estados Unidos Núm. 2006/0155095A1, de Daussin y otros, mediante la trimerización de un diisocianato alicíclico (por ejemplo diisocianato de isoforona) en presencia de uno o más catalizadores de trimerización, tales como, por ejemplo, una amina terciaria o fosfina o un catalizador heterogéneo y, si se desea, en presencia de solventes y/o auxiliares, tales como cocatalizadores, convenientemente a temperatura elevada, hasta alcanzar el contenido de isocianato (NCO) que se desea, y desactivar entonces el catalizador mediante el uso de ácidos inorgánicos y orgánicos, los correspondientes halogenuros de ácido y agentes alquilantes y, preferentemente, calentamiento. Las composiciones de isocianurato que contienen isocianuratos de diisocianatos alifáticos pueden formarse igualmente ciclando diisocianatos alifáticos en

presencia de uno o más catalizadores de trimerización y después desactivando el catalizador. Cualquiera de los isocianuratos se puede modificar aún más por métodos convencionales para que contenga restos de uretano, urea, imino-s-triazina, uretonimina o carbodiimida. Preferentemente, el poliisocianato útil en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en un diisocianato aromático, dímeros y trímeros de este, o mezclas de estos.

El poliisocianato útil en la presente invención puede incluir uno o más prepolímeros de poliisocianato, que pueden formarse mediante la reacción de un diisocianato con un monol, diol, diamina o monoamina, que después se modifica mediante la reacción de isocianato adicional para formar prepolímeros modificado con alofanato o biuret. Dichos prepolímeros pueden comprender además una cadena de polialcoxi o poliéter. Alternativamente, dichos prepolímeros pueden mezclarse después con un catalizador de trimerización dando composiciones de poliisocianato modificado con alofanato o biuret. La preparación de tales prepolímeros de alofanato o biuret, seguida de trimerización, se conoce en la técnica, véase, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. núms. 5.663.272 y 6.028.158. Además, los poliisocianatos adecuados se pueden modificar por un compuesto iónico como el ácido aminosulfónico.

Los poliisocianatos disponibles comercialmente pueden incluir, por ejemplo, poliisocianatos Desmodur L75,

N3300, N3600 y N3900 y poliisocianatos Bayhydur XP 2655, 401-60 y 401-70 (Covestro); poliisocianatos Tolonate HDT, hDT-LV y HDT-LV2, y Easaqua L 600 (Vencorex Chemicals); poliisocianatos DURANATE TLA-100 y TMA-100 (AsahiKASEI); y poliisocianatos
5 Aquolin 268, 269 y 270 (Wanhua Chemicals).

El poliisocianato útil en la presente invención puede usarse solo o diluido con uno o más solventes para formar una solución de poliisocianato, antes de mezclarlo con el componente de poliol. Tales solventes (también conocido como
10 “solventes diluyentes”) pueden reducir la viscosidad del poliisocianato y no tener reactividad con el poliisocianato. El solvente se puede usar en una cantidad de 5 % a 150 %, de 15 % a 130 %, de 20 % a 120 %, o de 30 % a 100 %, en peso que se basa en el peso del poliisocianato. Los solventes de
15 dilución adecuados pueden incluir, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, MEK, o mezclas de estos. El contenido sólido del componente poliisocianato puede ser de 40 a 100 % en peso, preferentemente de 50 a 90 % en peso, con mayor preferencia de 55 a 80 %. La composición adhesiva de
20 poliuretano de la presente invención puede tener relaciones equivalentes del número total de equivalentes de grupo isocianato en los poliisocianatos, que pueden contener varios poliisocianatos diferentes, al número total de equivalentes de grupo hidroxilo en el componente de poliol de poliéster,
25 en el rango de, por ejemplo, 1:1 a 2,0:1, o de 1:1 a 1,8:1, o de 1:1 a 1,5:1 o 1:1 a 1,2:1. De acuerdo con una modalidad

preferida de la presente descripción, la cantidad del compuesto de poliisocianato se selecciona apropiadamente de manera que el grupo isocianato esté presente a una cantidad molar estequiométrica con respecto a la cantidad molar total de los grupos hidroxilo incluidos en el componente de poliol de poliéster.

La composición adhesiva de poliuretano de la presente invención puede comprender además aditivos convencionales como, por ejemplo, catalizadores para mejorar el curado, pigmentos, estabilizadores de luz, compuestos absorbentes de ultravioleta (UV), agentes niveladores, agentes humectantes, dispersantes, neutralizadores, antiespumantes o modificadores de reología, o mezclas de estos. Estos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de 0 a 20 %, de 1 a 10 %, en peso que se basa en el peso de la composición de poliuretano.

De acuerdo con una modalidad de la presente descripción, la relación en peso del componente de poliol de poliéster con respecto al componente de poliisocianato es de aproximadamente 100:5 a aproximadamente 100:30, preferentemente de aproximadamente 100:8 a aproximadamente 100:25, con mayor preferencia de aproximadamente 100:10 a aproximadamente 100:20.

El adhesivo de poliuretano puede prepararse mezclando el componente de poliol de poliéster y el componente poliisocianato juntos para mezclarlos

homogéneamente y agregar una cierta cantidad de solvente para lograr un contenido sólido deseado.

El segundo sustrato

5 El segundo sustrato comprende una película a base de tereftalato de polietileno (a base de PET) o una película a base de polipropileno (a base de PP).

Hay tres tipos generales de polímero de PP: homopolímero, copolímero aleatorio y copolímero de bloque. El
10 comonomero se usa típicamente con etileno o butileno. Los proveedores/productos adecuados para PP pueden incluir Sinopec Chemicals.

La película a base de PP puede comprender de 50 % a 100 %, en peso de la película a base de PP de un componente
15 de PP. Preferentemente, la película a base de PP comprende de 70 % a 99 %, preferentemente de 80 % a 95 %, alternativamente de 90 % a 98 %, en peso de la película a base de PP, del componente de PP. El componente de PP tiene al menos un polímero de PP, opcionalmente dos o más polímeros de PP
20 (es decir, grados diferentes de PP).

Preferentemente, la película a base de PP comprende de 50 % a 100 % en peso del componente de PP, de un homopolímero de PP o un copolímero aleatorio de PP o una combinación de estos. Preferentemente, la película a base de
25 PP comprende 100 % en peso del componente de PP de un homopolímero de PP o un copolímero aleatorio de PP.

Un ejemplo de un grado de PP es un homopolímero PP. Preferentemente, el homopolímero PP comprende una velocidad de flujo de fusión (230 °C/2,16 kg) ("MFR") de 2,6 a 3,0 g/10 min, preferentemente, de 2,7 a 2,9 g/10 min, con mayor preferencia, de aproximadamente 2,8 g/10 min. Preferentemente, el homopolímero PP comprende una resistencia a la tracción en rendimiento de 26 a 36 MPa, preferentemente, 28 a 35 MPa, con mayor preferencia, o mayor que aproximadamente 30 MPa. Preferentemente, el homopolímero PP comprende un índice isotáctico de o más de 93 %, con mayor preferencia, de o más de 94 %, aún con mayor preferencia, de o más de 95 %, alternativamente, de o menos de 98 %.

Un ejemplo de un grado PP es un copolímero PP aleatorio (RCPP). Preferentemente, el RCPP comprende una velocidad de flujo de fusión (230 °C/2,16 kg) ("MFR") de 2,6 a 3,0 g/10 min, preferentemente, de 2,7 a 2,9 g/10 min, con mayor preferencia, de 2,8 g/10 min. Preferentemente, el copolímero aleatorio PP comprende una resistencia a la tracción en la fluencia de 27 a 37 MPa, preferentemente, de 29 a 36 MPa, con mayor preferencia, de o mayor de 31 MPa. Preferentemente, el copolímero aleatorio PP comprende un índice isotáctico en o mayor que 96 %, con mayor preferencia, igual o mayor que 97 %, aún con mayor preferencia, igual o mayor que 98 %.

La película a base de PP en el segundo sustrato puede ser una película soplada, una película fundida, una película

orientada en la dirección de la máquina o una película orientada biaxialmente. La película a base de PP en el segundo sustrato puede fabricarse mediante soplado, fundición, enfriamiento con agua, burbuja doble u otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica, tales como las descritas en *Film Processing Advances*, Toshitaka Kanai and Gregory A. Campbell (editores), capítulo 7 (Biaxial Oriented Film Technology), págs. 194-229. En algunas modalidades, después de la fabricación, la película puede someterse a una orientación en la dirección de la máquina (MDO) o un proceso de orientación biaxial para proporcionar una película orientada en la dirección de la máquina o una película orientada biaxialmente, respectivamente.

PET se refiere al tereftalato de polietileno. El tereftalato de polietileno puede obtenerse mediante un método conocido convencionalmente de policondensación del componente de diol (es decir etilenglicol) y componente de ácido dicarboxílico (es decir, ácido tereftálico) conocido en la técnica. Específicamente, se puede producir mediante un método general de polimerización por fusión en el cual la policondensación se realiza bajo presión reducida después de la esterificación y/o transesterificación del componente de diol y el componente de ácido dicarboxílico, o una condensación y deshidratación de la solución por calentamiento usando un solvente orgánico.

El proceso de fabricación de PET puede incluir una película orientada en la dirección de la máquina o una película orientada biaxialmente.

Una cantidad del componente de diol usado para producir el PET es prácticamente equivalente a la cantidad molar de 100 moles de ácido dicarboxílico o un derivado de este, pero es, generalmente, excesiva por 0,1 % en moles o más y 20 % en moles o menos debido a la destilación que ocurre en la esterificación y/o transesterificación y/o policondensación.

Además, la policondensación se realiza, preferentemente, en la presencia de un catalizador de polimerización. El tiempo de adición del catalizador de polimerización no está especialmente limitado siempre que sea antes de la policondensación, y el catalizador puede añadirse al cargar las materias primas, o en la reducción de presión inicial.

La película a base de PET o a base de PP en el segundo sustrato puede comprender 1-10 capas, o 1-8 capas o 1-5 capas.

El laminado

El laminado puede prepararse mediante un método que comprende las siguientes etapas:

- 1) proporcionar un primer sustrato que comprende una película a base de PE metalizada (como se describió anteriormente) y un segundo sustrato que comprende una película a base de tereftalato

de polietileno (como se describió anteriormente),

2) adherir el primer sustrato al segundo sustrato usando una composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes;

en donde la concentración de ácidos grasos o derivados de ácidos grasos en la película a base de PE metalizada es menor que 300 ppm, basado en el peso total de la película a base de PE metalizada,

en donde la composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes comprende un componente de poliol de poliéster y un componente de poliisocianato,

en donde el componente de poliol de poliéster tiene 40 % en peso-60 % en peso de anillos aromáticos en la cadena principal, basado en el peso total del poliol de poliéster y un Mw entre 5000 y 50.000; y

en donde la relación en peso del componente de poliol de poliéster al componente de poliisocianato es de 100:5 a 100:30.

El laminado de la presente descripción tiene una OTR menor que 2,3 cc/m²*24 horas medida bajo la condición de 23 °C y 0 % de humedad relativa cuando se mide usando el Método de prueba descrito en la presente descripción, o menos

de 2,0 cc/m²*24 horas o menos de 1,9 cc/m²*24 horas o no mayor que 1,8 cc/m² *24 horas cuando se mide usando el Método de prueba descrito en la presente descripción.

El laminado puede usarse para formar artículos
5 tales como envases. Los ejemplos de envases que pueden formarse a partir del laminado de la presente invención pueden incluir envases flexibles, bolsas, bolsas que se mantienen de pie y envases o bolsas prefabricadas. El laminado de la presente invención puede usarse para envases de alimentos.
10 Los ejemplos de alimentos que se pueden incluir en tales envases incluyen carnes, quesos, cereales, nueces, jugos, salsas y otros. Tales empaques pueden formarse mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas en la presente descripción y basado en el uso
15 particular del empaque (p. ej., tipo de alimento, cantidad de alimento, etc.).

Ejemplos

Algunas modalidades de la invención se describirán
20 ahora en los siguientes Ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente descripción no se limita, por supuesto, a las formulaciones que se exponen en estos ejemplos. Por el contrario, los ejemplos son meramente inventivos de la descripción.

25 La información de las materias primas usadas en los ejemplos se enumera en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1. Materias primas usadas en los ejemplos

	Código	Composición	Observaciones	Proveedor
Adhesivo	ADCOTE™ 516A	Prepolímero NCO, 70 %, contenido sólido	Adhesivo a base de solvente (SB)	The Dow Chemical Company
	ADCOTE™ 516B	Correactivo de polioliol, 70 %, contenido sólido		The Dow Chemical Company
	IE-PES-1 (47 % IPA/16 % AdA/7 %EG/30 % DEG) *	Poliol de poliéster, anillo aromático = 47 % Mw=14288, 66 %, contenido sólido		Preparado en la sección de Ejemplos
	IE-PES-2 (47 %IPA/15 %AdA/8 % EG/31 % DEG) *	Poliol de poliéster, 47 % de anillo aromático, Mw=22578 60 %, contenido sólido		Preparado en la sección de Ejemplos
	IE-PES-3 (55 %IPA/10 %AdA/8 %EG/27 %DEG/1 %TMP) *	Poliol de poliéster, anillo aromático = 55 % Mw=6231 80 %, contenido sólido		Preparado en la sección de Ejemplos
	CE-PES-1 (54 % IPA/15 %SA/12 % EG/19 %DEG) *	Poliol de poliéster, anillo aromático = 54 % Mw=60916 51 %, contenido sólido		Preparado en la sección de Ejemplos
	CE-PES-2 (29 %IPA/29 %SA/2 % EG/34 %NPG) *	Poliol de poliéster, anillo aromático = 29 % Mw=13280 66 %, contenido sólido		Preparado en la sección de Ejemplos
	Correactivo F	Reticulador de poliisocianato basado en TDI, 75 %, contenido sólido		The Dow Chemical Company
	ROBOND™ L168D	Emulsión poliacrítica	Adhesivo de base acuosa	The Dow Chemical Company
Productos	CR3A	Poliisocianato	Reticulador para adhesivo WB	The Dow Chemical Company
	ELITE™ AT6410	MI=0,85, Densidad=0,912	LLDPE	The Dow Chemical

de PE				Company
	ELITE™ AT6900	MI=1,2, Densidad=0,969	HDPE	The Dow Chemical Company
	UNIVAL™ DMDA6400	MI=0,8, Densidad=0,961	HDPE	The Dow Chemical Company
	DOW™ LDPE 450E	MI=2,0, Densidad=0,923	LDPE	The Dow Chemical Company
Agente antiblo-queante	Mezcla madre AB20	MI 1,9 Densidad 0,925		BEIJING YALUNZHILIAN SCIENCE&TECHNOLOGY CO., LTD.
Película de PET	Película plana de PET	NA Grosor = 12 µm		Anhui Guofeng Plastic Industry Co., Ltd.
Película de BOPP	PP	Tipo de producto: Grosor de PP=18 µm		Guangdong Weifu Packaging Material Co., Ltd.

* IPA representa ácido isoftálico PA representa ácido ftálico; AdA representa ácido adípico, EG representa etilenglicol, DEG representa dietilenglicol, SA representa ácido sebácico, NPG representa neopentil glicol.

5 Todas las películas a base de PE se fabricaron mediante proceso soplado. Las formulaciones se enumeran en la Tabla 2. La Película-1 y Película-2 tenían un grosor de 50 µm. La metalización al vacío se llevó a cabo en una máquina de metalización industrial (Máquina tipo K5 EXPERT, BOBST Company) con OD=2,0. MET-1 y MET-2 es el símbolo que indica la Película-1 y Película-2 metalizada, respectivamente. Antes de la laminación adhesiva, las Películas metalizadas al vacío fabricadas se almacenaron a modo de rollos de película durante 2 semanas en un ambiente de 23 °C y 50 % de humedad. La energía superficial de la capa metálica de la Película metalizada-1 (MET-1) disminuyó a <34 Dina y la

10

15

energía superficial de la capa metálica de la Película metalizada-2 (MET-2) todavía es >46 Dina/cm. Después de eso, se realizó la laminación adhesiva en la máquina Labo-Combi 400 de Nordmeccanica.

5

Tabla 2. Formulación de películas a base de PE para metalización al vacío

Nombre de la película a base de PE	Capa superficial	Capa central	Capa selladora	Nombre de la muestra de las películas a base de PE metalizadas
Relación de capa por grosor	1	2	1	
Película 1	90 % ELITE™ AT6410+10 % LDPE 450E	ELITE™ AT6900	88 % ELITE™ AT6410+10 %LDPE +2 % AB20L	MET-1
Concentraciones aditivas (ppm)	-	-	Antibloqueo en la capa sellante: 4000 Agente de deslizamiento en la capa selladora: 0	
	antioxidante general en la película: 2000; ácido graso total o sus derivados en la película: 350			
Película 2	90 % ELITE™ AT6410+10 % LDPE 450E	UNIVAL™ DMDA6400	88 % ELITE™ AT6410+10 %LDPE +2 % AB20L	MET-2
Concentraciones aditivas (ppm)	-	-	Antibloqueo en la capa sellante: 4000 Agente de deslizamiento en la capa selladora: 0	
	antioxidante general en la película: 1200; ácido graso total o sus derivados en la película: 0			

10

Antes de la laminación adhesiva, las películas VMPE fabricadas se almacenaron a manera de rollos de película durante 2 semanas en un ambiente de 23 °C y 50 % de humedad. La energía superficial de la capa metálica de MET-1 disminuyó

a <34 dina y la energía superficial de la capa metálica de MET-2 todavía es >46 dina/cm. Después de eso, todas las películas de VMPE se laminaron con película de PET (grosor = 12 µm, tipo de producto: película plana de PET, Anhui Guofeng Plastic Industry Co., Ltd.) o película de BOPP (grosor = 18 µm, tipo de producto: PP, Guangdong Weiu Packaging Material Co., Ltd.) usando adhesivo enumerado en las Tablas 3 y 4. Además, la estructura laminada de 3 capas que compromete VMPET (grosor = 12 µm, tipo de producto: P11, Jiaying Pengxiang Packaging Materials CO. Ltd.) se prepararon como se muestra en la Tabla 3 para comparación.

Como se muestra en la Tabla 3 y 4, todas las muestras inventivas tienen OTR inferior que las muestras comparativas. Los resultados demostraron que, en términos de reforzar la barrera de oxígeno de estructuras laminadas, hay una buena sinergia entre adhesivo con composiciones químicas inventivas y la película inventiva VMPE con buena energía superficial de la capa metálica.

Ejemplo 1

Tabla 3. Detalles de muestra del Ejemplo 1

Nombre de la muestra	Estructura laminada	Formulación adhesiva	Película de PE Composición	OTR
Ejemplo inventivo (Ej. I)1-1	PET//VMPE	IE-PES-1/F=10 0:11	MET-2	1,4

Ejemplo inventivo 1-2	PET//VMPE	IE-PES-1/F=10 0:20	MET-2	0,9
Ejemplo inventivo 1-3	PET//VMPE	IE-PES-3/F=10 0:14	MET-2	1,4
Ejemplo inventivo 1-4	PET//VMPE	IE-PES-2/F=10 0:10	MET-2	1,6
Ejemplo comparativo (Ej. comp.) 1-1	PET//VMPE	CE-PES-1/F=10 0:6,5	MET-2	2,2
Ejemplo comparativo 1-2	PET//VMPE	CE-PES-1/F=10 0:12	MET-2	2,1
Ejemplo comparativo 1-3	PET//VMPE	Adcote™ 516A/B=100:35	MET-2	3,3
Ejemplo comparativo 1-4	PET//VMPE	CE-PES-2/F=10 0:12	MET-2	2,7
Ejemplo comparativo 1-5	PET			115,9
Ejemplo comparativo 1-6	VMPE (MET-2)			47,3
Ejemplo comparativo 1-7	PE (película-2)			>1000

Todo el peso de recubrimiento es 3,0 g/m²

Los Ej. I 1-1, Ej. I 1-2, Ej. I 1-3, y Ej. I 1-4
I usaron adhesivo PU de dos componentes SB (a base de
5 solvente) inventivo y película a base de PE metalizada
inventiva (MET-2), y mostraron buenos resultados de OTR.

Los Ej. comp. 1-1, Ej. comp. 1-2 y Ej. comp. 1-4
usaron la misma película a base de PE metalizada inventiva
(MET-2) y un adhesivo de PU SB de dos componentes, que era
10 a base de poliol de poliéster, pero tenía una cadena principal
de anillo aromático inferior o un Mw demasiado alto, que
estaba fuera del alcance de la presente invención, y mostraron
OTR deficiente vs. los ejemplos inventivos;

El Ej. comp. 1-3 usó la misma película a base de PE
15 metalizada inventiva (MET-2) pero un adhesivo de PU SB de dos
componentes que usó una cadena principal de poliol de poliéter,

en lugar de una cadena principal de poliol de poliéster, y su OTR no fue tan buena como los ejemplos inventivos;

El Ej. comp. 1-5 fue película de PET, sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante
5 altos vs. los ejemplos inventivos, lo que indicó que tanto la metalización como el adhesivo son cruciales para lograr una OTR adecuada.

El Ej. comp. 1-6 fue película de PE metalizada pura, sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR
10 bastante altos vs. los ejemplos inventivos, lo que indicó que el adhesivo es crucial para lograr una OTR adecuada.

El Ej. comp. 1-7 fue película de PE, sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante altos vs.
los ejemplos inventivos, lo que indicó que tanto la
15 metalización como el adhesivo son cruciales para lograr una OTR adecuada.

Ejemplo 2

20 Tabla 4. Detalles de muestra del Ejemplo 2

Nombre de la muestra	Estructura laminada	Formulación adhesiva	Película de PE Composición	OTR
Ejemplo inventivo (Ej. I) 2-1	PET//VMPE	IE-PES-1/F=100: 11	MET-2	1,22
Ejemplo inventivo 2-2	OPP//VMPE	IE-PES-1/F=100: 11	MET-2	1,89
Ejemplo comparativo (Ej.	PET//VMPE	IE-PES-1/F=100: 11	MET-1	3,09

comp.) 2-1				
Ejemplo comparativo 2-2	BOPP//VMPE	IE-PES-1/F=100:11	MET-1	6,23
Ejemplo comparativo 2-3	BOPP//VMPE	Adcote™516A/B=100:35	MET-2	8,20
Ejemplo comparativo 2-4	BOPP//VMPE	Robond L168D/CR3A=100:2	MET-2	23,23
Ejemplo comparativo 2-5	BOPP //VMPET//PE	Robond L168D/CR3A=100:2	Película 2	3,8
Ejemplo comparativo 2-6	PET//VMPET//PE	Robond L168D/CR3A=100:2	Película 2	3,1
Ejemplo comparativo 2-7	PET			115,9
Ejemplo comparativo 2-8	BOPP			>1000
Ejemplo comparativo 2-9	VMPE (MET-1)			41,3
Ejemplo comparativo 2-10	VMPE (MET-2)			47,3
Ejemplo comparativo 2-11	PE (película-2)			>1000

Todo el peso de recubrimiento es 3,0 g/m2

Los Ej. I 2-1 y Ej. I 2-2 usaron adhesivo PU de dos componentes SB (a base de solvente) inventivo y película a base de PE metalizada inventiva (MET-2), y mostraron buenos resultados de OTR.

Los Ej. comp. 2-1 y Ej. Comp. 2-2 usaron el adhesivo inventivo, pero una película de PE metalizada diferente (MET-1), y mostraron resultados de OTR deficientes;

El Ej. comp. 2-3 usó la misma película a base de PE metalizada inventiva (MET-2) pero un adhesivo de PU SB de dos componentes que usó una cadena principal de poliol de poliéter, en lugar de una cadena principal de poliol de poliéster, y su OTR no fue tan buena como los ejemplos inventivos;

Los Ej. Comp. 2-4 usaron la misma película a base de PE metalizada inventiva (MET-2), pero un adhesivo WB a base de poliacrílico, no el adhesivo inventivo, y mostraron resultados de OTR deficientes.

5 Los Ej. comp. 2-5 usaron OPP//VMPET//PE y un adhesivo WB a base de poliacrílico y mostró resultados OTR deficientes.

Los Ej. comp. 2-6 usaron PET//VMPET//PE y un adhesivo WB a base de poliacrílico y mostraron resultados OTR deficientes.

10 Los Ej. comp. 2-7 fueron película de PET, sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante altos vs. los ejemplos inventivos.

Los Ej. comp. 2-8 fueron película de OPP, sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante
15 altos vs. los ejemplos inventivos.

Los Ej. comp. 2-9 fueron película de PE metalizada pura (MET-1), sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante altos vs. los ejemplos inventivos.

Los Ej. comp. 2-10 fueron película de PE metalizada
20 pura (MET-2), sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante altos vs. los ejemplos inventivos.

Los Ej. comp. 2-11 fueron película de PE, sin laminación por un adhesivo, mostró resultados de OTR bastante altos vs. los ejemplos inventivos.

25

Proceso estándar para preparar los poliésteres del Ejemplo inventivo (IE-PES) y los poliésteres del Ejemplo comparativo (CE-PES):

Cargar todas las materias primas (como IPA, AdA, EG y DEG) en el reactor y calentarlas a 100 °C y mantener a esta temperatura durante 30 minutos, después calentar a 175 °C y mantener durante otros 45 minutos, después aumentar la temperatura a 225 °C y mantener hasta que el índice de acidez esté por debajo de 25 mg de KOH/g. Después, aplicar vacío (ca 500 mmHg) y mantener durante 15-30 minutos. Después, mantener la temperatura y disminuir el vacío a ca.200 mmHg gradualmente. Cuando el índice de acidez esté por debajo de 10 KOH/g, disminuir el vacío a ca 50 mmHg, cuando el índice de acidez esté por debajo de 2 KOH/g, después disminuir el vacío a ca 10 mmHg, después comenzar a enfriar a 160 °C y romper el vacío con N₂, cuando la temperatura esté por debajo de 160 °C, después empezar a añadir acetato de etilo para lograr el contenido de sólidos deseado, continuar enfriando a 70 °C y envasar.

20

Preparación de la composición adhesiva sensible a la presión

El adhesivo a base de solvente (SB) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento: pesar una cierta cantidad de poliol de poliéster y correactivo F y mezclarlos juntos de acuerdo con la relación de mezcla diseñada, después comenzar a agitar y agregar la cantidad calculada de acetato

25

de etilo para lograr 30 % de contenido sólido, y continuar
agitando para asegurar que el adhesivo sea homogéneo. Al
adhesivo SB preparado se le realizó un proceso de laminación
en la máquina Labo-Combi 400 de Nordmeccanica y asegurar que
5 el peso de recubrimiento seco fuera de entre 3,0-3,5 g/m².

Adhesivo sin solvente (SL): pesar una cierta
cantidad de prepolímero de NCO y un correactivo de poliol y
mezclar juntos para obtener un adhesivo homogéneo, después
verter el adhesivo en el rodillo de recubrimiento en la
10 máquina Labo-Combi 400 de Nordmeccanica para realizar la
laminación y asegurar que el peso de recubrimiento seco sea
de 1,8-2,0 g/m².

El adhesivo a base de agua (WB): Al adhesivo WB se
le realizó laminación directamente en la máquina Labo-Combi 400
15 de Nordmeccanica para asegurar que el peso de recubrimiento
seco fuera de entre 2,0-2,5 g/m².

Método de ensayo

20 Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)

La velocidad de transmisión de oxígeno se midió de
acuerdo con ASTM D-3985 usando un dispositivo de medición
MOCON OX-TRAN Modelo 2/21 a una temperatura de 23 °C a una
humedad relativa de 0 % usando oxígeno purificado. Cuando los
25 datos de barrera de la muestra superaban los 200 cc/m²-día,

se aplicó una máscara para reducir el área de prueba de 50 cm² a 5 cm² para adquirir datos en un rango de prueba más amplio.

Prueba de densidad óptica (OD)

5 La prueba de OD se realizó con un espectrofotómetro (tipo LS117, Shenzhen Linshang Technology Co., Ltd.). La película metalizada se colocó entre el emisor óptico y el receptor, con una superficie metalizada enfrentada al emisor. Se leyó y se registró la OD.

10

Prueba de energía de la superficie

 La prueba se basó en el uso de marcadores ACCU DYNE TEST TM, que se basó en un aplicador de punta de válvula. El principio fue mantener la pieza de prueba del bolígrafo lejos
15 de la parte de almacenamiento de fluido del bolígrafo.

 El procedimiento de prueba del nivel de dina usando los bolígrafos fue como sigue:

 Colocar una pieza de muestra de película metalizada en placa de vidrio plana;

20 Registrar la temperatura ambiente y la humedad relativa. Si la temperatura de la muestra difiere del ambiente, dejarla estabilizar.

 Probar al menos tres puntos a lo largo de la muestra; 1/4, 1/2 y 3/4 a lo largo de la sección de película

25

Determinación de humedecimiento

1. Elegir un marcador de un nivel de dina que crea que es ligeramente más bajo que el de la muestra de prueba.
2. Presionar la punta del aplicador firmemente hacia abajo en el material en cuestión hasta que la punta quede saturada con tinta.
3. Usar una palanca para llevar el bolígrafo a través de la muestra de prueba en dos o tres pasadas paralelas. Desconsiderar la primera pasada; para eliminar cualquier contaminación de la punta, y asegurar que la capa de fluido de prueba sea lo suficientemente delgada para la medición precisa, evaluar solamente la última pasada.
4. Si el último chorro de tinta permanece humedecido sobre la muestra de prueba durante tres segundos o más, repetir las etapas 2 y 3 con el siguiente marcador de nivel de dinas más alto. Si la chorro de tinta forma esferas, se rompe, se separa o se encoge en una línea delgada dentro de un segundo o menos, repetir las etapas 2 y 3 con el siguiente marcador de nivel de dina inferior.
5. Si el chorro de tinta sostiene durante uno a tres segundos antes de perder su integridad, el nivel de dina del marcador coincide estrechamente con

la de la muestra. Y se registra el valor del bolígrafo correspondiente.

Determinación del contenido de ácido graso

5 El contenido de ácido graso se analizó mediante la extracción del aditivo de las películas usando CH_2Cl_2 , seguido de filtración y análisis con LC-MS (cromatografía líquida-espectrometría de masas). Las soluciones estándar se elaboraron en un rango de concentración adecuado de ácido
10 graso.

Determinación del contenido de agente antibloqueante

El agente antibloqueante se analizó mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). El TGA se llevó a cabo en un instrumento TA Q500. Las muestras
15 de película se ensayaron en un ambiente de N_2 . El protocolo de prueba fue:

- Calor de 25 a 800 °C a 10 °C/min
- Isotérmica a 800 °C durante 3 min

El peso de residuo se registró como la cantidad de
20 aditivo antibloqueante.

Determinación del contenido de agente de deslizamiento y contenido antioxidante

El agente de deslizamiento y el contenido
25 antioxidante se analizaron mediante el método de disolución total. La muestra de película se disolvió con fosfito de

trietilo al 0,075 % en o-xileno a 130 °C. La solución se deja enfriar y se agregó metanol seguido de agitación. Después de que el sólido se asentó, la solución se inyectó en un automuestreador de cromatografía líquida (LC, por su siglas en inglés) para análisis de antioxidante y cromatografía de gases (GC, por su siglas en inglés) para el análisis de aditivos de deslizamiento.